



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

BRUNO AURÉLIO BORGES FRANCISCO

**AVALIAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO E DA INFLUÊNCIA
DE ELETRÓLITO EM BATERIAS LÍTIO-OXIGÊNIO**

CAMPINAS
2020

BRUNO AURÉLIO BORGES FRANCISCO

**AVALIAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO E DA INFLUÊNCIA
DE ELETRÓLITO EM BATERIAS LITIO-OXIGÊNIO**

Dissertação de mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Gustavo Doubek

Coorientador: Prof. Dr. Rubens Maciel Filho

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À
VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO
DEFENDIDA PELO ALUNO BRUNO
AURÉLIO BORGES FRANCISCO E
ORIENTADO PELO PROF. DR GUSTAVO
DOUBEK

CAMPINAS

2020

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Luciana Pietrosanto Milla - CRB 8/8129

F847a Francisco, Bruno Aurélio Borges, 1992-
Avaliação das condições de operação e da influência de eletrólito em baterias lítio-oxigênio / Bruno Aurélio Borges Francisco. – Campinas, SP : [s.n.], 2020.

Orientador: Gustavo Doubek.

Coorientador: Rubens Maciel Filho.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Baterias. 2. Eletrólitos. 3. Oxigênio. I. Doubek, Gustavo, 1984-. II. Maciel Filho, Rubens, 1958-. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Evaluation of operating conditions and the influence of electrolyte in lithium-oxygen batteries

Palavras-chave em inglês:

Batteries

Electrolytes

Oxygen

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora:

Gustavo Doubek [Orientador]

Raphel Soeiro Suppino

Hudson Giovani Zanin

Data de defesa: 19-02-2020

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0001-9431-7778>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/2815476220703003>

FOLHA DE APROVAÇÃO

Dissertação de Mestrado defendida por Bruno Aurélio Borges Francisco e aprovada em 19 de fevereiro de 2020 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

Prof. Dr. Gustavo Doubek – Presidente
DESQ/FEQ/Unicamp

Prof. Dr. Raphael Soeiro Suppino
DEPro/FEQ/Unicamp

Prof. Dr. Hudson Giovani Zanin
FEEC/UNICAMP

A Ata da Defesa com as respectivas assinaturas dos membros da Comissão Examinadora encontra-se no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, professor Dr. Gustavo Doubek pela orientação, apoio e conhecimentos durante o mestrado.

Ao meu coorientador, professor Dr. Rubens Maciel Filho pelo apoio, atenção durante todo o processo do mestrado.

À Júlia, por ter sido a melhor amiga e parceira de trabalho que eu poderia ter, muito obrigado por toda sua ajuda.

Aos colegas do LAB, Thayane, Chayene, Lorrane, Letícia e Bianca pela ajuda durante todo o mestrado.

À Faculdade de Engenharia Elétrica e Computação (FEEC) pelo apoio e estrutura para a realização das técnicas de caracterização.

À toda a Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP, professores e funcionários.

À Shell, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), Agência Nacional do Petróleo (ANP) e Fundação de Desenvolvimento da Unicamp (Funcamp) pelo apoio financeiro através do processo nº 01-P-10140/2018, ANP 20861-1 e nº de controle Funcamp 5333.9 - SHELL/CEPETRO/Baterias de Li-O₂, e processo FAPESP nº Processo 2017/11958-1.

RESUMO

A preocupação com o meio ambiente, principalmente devido a emissão de gases do efeito estufa pelo uso de combustíveis fósseis, impulsiona a mudança para o uso da eletricidade como fonte energética. Novos sistemas eletroquímicos de armazenamento de energia são uma boa alternativa devido a sua elevada densidade energética, simplicidade e confiabilidade, por isso as baterias Metal-Ar, principalmente as Li-O₂, têm tido grande destaque nos últimos anos. O lítio possui elevada capacidade teórica de armazenamento de energia e seu estudo é muito difundido devido as baterias Li-íon. No entanto, ainda existem diversos desafios a serem superados para que as baterias Li-O₂ possam ser aplicadas com eficiência. Por isso esta pesquisa tem como objetivo estudar as condições de operação de baterias Li-O₂, vazão e pressão de oxigênio, no sistema aberto, e pressão, no sistema fechado, além de estudar a influência do Dimetilsulfóxido (DMSO) e o Tetraetileno Glicol Dimetil Éter (TEGDME), a fim de melhorar a sua capacidade de armazenamento de energia e adicionar conhecimento sobre os produtos de descarga. O eletrodo de ar estudado foi Nanotubos de Carbono (CNT) sobre papel carbono e como resultado, notou-se que para ambos os eletrólitos, no sistema aberto o aumento da pressão e da vazão, levava a diminuição da capacidade devido ao arraste do eletrólito, de modo que o melhor resultado obtido foi para a condição de 1,0 bar e 0,2 L.min⁻¹, com capacidades de 17801 mAh.g⁻¹, para o DMSO, e de 10685 mAh.g⁻¹ para o TEGDME. Para o sistema fechado, conforme esperado, o aumento da pressão levou ao aumento da capacidade, e o melhor resultado foi para a pressão de 3,0 bar, com capacidades de 22537 mAh.g⁻¹, para o DMSO, e de 8764 mAh.g⁻¹ para o TEGDME. Além disso foi analisado o comportamento do potencial de descarga, e foi realizada a caracterização do ponto central e dos melhores resultados do sistema aberto e fechado onde foram identificados os produtos de descarga e as morfologias dos eletrodos. As capacidades do sistema fechado foram superiores às do sistema aberto, e as do DMSO tiveram desempenho superior as do TEGDME, devido ao ataque deste solvente ao lítio.

Palavras-chave: Baterias de Li-O₂ Apróticas; Eletrólito; Pressão de Oxigênio; Vazão de Oxigênio; Capacidade Gravimétrica.

ABSTRACT

The concern for the environment, mainly due the emission of greenhouse gases by the use of fossil fuels, promote the change towards the use of electricity as an energy source. New electrochemical energy storage systems are a good alternative due their high energy density, simplicity and reliability, which is why Metal-Air batteries, especially Li-O₂ batteries, have been highlighted in recent years. The lithium has high theoretical energy storage capacity and its study is widespread due to Li-ion batteries. However, there are still several challenges to be overcome in order than Li-O₂ can be applied efficiently. Therefore, this research aims to study the operating conditions of Li-O₂ batteries, flow and oxygen pressure, in the open system, and pressure, in the closed system, besides studying the influence of Dimethyl sulfoxide (DMSO) and Tetraethylene Glycol Dimethyl Ether (TEGDME), in order to improve their energy storage capacity, adding knowledge about the discharge products. The studied air electrode was Carbon Nanotubes (CNT) over carbon paper and as a result, it was noted that for both electrolytes, in the open system the increase in pressure and flow led to a decrease in capacity due the electrolyte dragging, so that the best result was for the condition of 1.0 bar and 0.2 L.min⁻¹, with capacities of 17801 mAh.g⁻¹ for DMSO, and 10685 mAh.g⁻¹ for TEGDME . For the closed system, as expected, the increase in pressure led to an increase in capacity, and the best result was for the pressure of 3.0 bar, with capacities of 22537 mAh.g⁻¹ for the DMSO, and 8764 mAh.g⁻¹ for the TEGDME. In addition, the behavior of the discharge potential was analyzed, and the characterization of the central point and the best results for the open and closed system were carried out, in which the discharge products and electrode morphologies were identified. The capacities of the closed system were superior than the open system, and results for the DMSO were better than the TEGDME, due to the lithium attack of this solvent.

Keywords: Aprotic Li-O₂ Battery; Electrolyte; Oxygen Pressure; Oxygen Flow; Gravimetric Capacity.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Comparação da densidade energética de vários tipos de baterias e da gasolina.	20
Figura 2 - Esquema de uma bateria de Li-O ₂	22
Figura 3 - Esquema ilustrando os principais desafios das baterias Li-O ₂	24
Figura 4 - Curvas de descarga/carga e o sobrepotencial para uma bateria Li-O ₂	26
Figura 5 - Tipos de polarização em um sistema eletroquímico.	26
Figura 6 – Degradação do ânodo de lítio na presença do eletrólito TEGDME.	29
Figura 7 - Curva de descarga da bateria Li-O ₂ para diferentes pressões de O ₂	31
Figura 8 - Perfil de descarga/carga de baterias em diferentes condições, sendo elas: quantidade de eletrólito (60, 120, e 150 µL) e fluxo de oxigênio (0,1 e 1,0 cm ³ .min ⁻¹).	32
Figura 9 - Célula eletroquímica utilizada nos ensaios de descarga	36
Figura 10 - Ilustração das conexões na célula eletroquímica do sistema aberto (a) e fechado (b)	38
Figura 11 - Imagens de MEV em diferentes ampliações (a, b) do papel carbono.	44
Figura 12 - Imagens de MEV em diferentes ampliações (a, b, c, d) do eletrodo de ar.	45
Figura 13 - Espectro Raman do eletrodo de ar.	46
Figura 14 - Espectro Raman do papel carbono (a), CNT (b) e Eletrodo de ar (c).	47
Figura 15 - Perfis de descarga dos testes referentes ao estudo exploratório	47
Figura 16 - Perfis de descarga dos pontos centrais do sistema aberto para o DMSO/LiClO ₄ (a) e o TEGDME/LiClO ₄ (b).	49
Figura 17 - Perfis de descarga dos outros testes do sistema aberto para o DMSO/LiClO ₄ (a) e o TEGDME/LiClO ₄ (b).	49
Figura 18 - Gráfico de Pareto com 95% de significância do sistema aberto para o DMSO (a) e o TEGDME (b).	50
Figura 19 - Capacidade gravimétrica dos pontos centrais do sistema aberto para o DMSO/LiClO ₄ (a) e o TEGDME/LiClO ₄ (b).	51
Figura 20 - Capacidade gravimétrica dos outros testes sistema aberto para o DMSO/LiClO ₄ (a) e o TEGDME/LiClO ₄ (b).	51
Figura 21 – Ânodo de lítio metálico na célula eletroquímica após a descarga utilizando o eletrólito TEGDME/LiClO ₄	52
Figura 22 - Sobrepotencial de descarga dos pontos centrais do sistema aberto para o DMSO/LiClO ₄ (a) e TEGDME/LiClO ₄ (b).	54

Figura 23 - Sobrepotencial de descarga dos outros testes do sistema aberto para o DMSO/LiClO ₄ (a) e TEGDME/LiClO ₄ (b).....	54
Figura 24 - Espectro Raman do eletrodo de ar virgem (a) e do ponto central do sistema aberto para o DMSO/LiClO ₄ (b) e TEGDME/LiClO ₄ (c)	55
Figura 25 - Espectro Raman do eletrodo de ar virgem (a) e da condição de 1,0 bar e 0,2 L.min ⁻¹ do sistema aberto para o DMSO/LiClO ₄ (b) e TEGDME/LiClO ₄ (c).....	56
Figura 26 - Imagens MEV em diferentes ampliações do eletrodo do ponto central do sistema aberto para o DMSO/LiClO ₄ (a, b, c) e TEGDME/LiClO ₄ (d, e, f).	58
Figura 27 - Imagens MEV em diferentes ampliações do eletrodo da condição 1,0 bar e 0,2 L.min ⁻¹ do sistema aberto para o DMSO/LiClO ₄ (a, b, c) e TEGDME/LiClO ₄ (d, e, f).	58
Figura 28 - Perfis de descarga do sistema fechado para o DMSO/LiClO ₄ (a) e TEGDME/LiClO ₄ (b).....	59
Figura 29 - Capacidade gravimétrica do sistema fechado para o DMSO/LiClO ₄ (a) e TEGDME/LiClO ₄ (b).....	60
Figura 30 - Sobrepotencial de descarga do sistema fechado para o DMSO/LiClO ₄ (a) e TEGDME/LiClO ₄ (b).....	61
Figura 31 - Espectro Raman da condição de 3,0 bar do sistema fechado para o DMSO/LiClO ₄ (a) e TEGDME/LiClO ₄ (b).....	63
Figura 32 - Imagens MEV em diferentes ampliações da condição de 3,0 bar do sistema fechado para o DMSO/LiClO ₄ (a, b, c) e TEGDME/LiClO ₄ (d, e, f).....	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Especificações do Papel Carbono usado como substrato	33
Tabela 2 – Especificações do CNT Comercial usado como matéria ativo	34
Tabela 3 - Testes propostos do estudo exploratório.....	39
Tabela 4 - Variáveis do Sistema Aberto	40
Tabela 5 - Matriz de planejamento para o sistema aberto.....	40
Tabela 6 - Ensaio para o sistema fechado.....	41

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS E SÍMBOLOS

CNT	Em inglês, <i>Carbon Nanotubes</i> . Em português, Nanotubos de Carbono
DMSO	Dimetilsulfóxido
TEGDME	Tetraetileno Glicol Dimetil Éter
RRO	Reação de redução de oxigênio
REO	Reação de evolução de oxigênio
SWCNT	Em inglês, <i>Single Walled Carbon Nanotubes</i> . Em português, Nanotubos de Carbono de Paredes Simples
MWCNT	Em inglês, <i>Multi Walled Carbon Nanotubes</i> . Em português, Nanotubos de Carbono de Múltiplas Paredes
LAB	Laboratório Avançado de Baterias
FEQ	Faculdade de Engenharia Química
Unicamp	Universidade Estadual de Campinas
PTFE	Politetrafluoretileno
OCP	Em inglês, <i>open circuit potential</i> . Em português, potencial de circuito aberto
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
LNNano	Laboratório Nacional de Nanotecnologia
CNPEM	Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais
CCSNano	Centro de Componentes Semicondutores e Nanotecnologias

LISTA DE SÍMBOLOS

FEEC	Faculdade de Engenharia Elétrica e Computação
E^0	Potencial padrão
η_{descarga}	Sobrepotencial de descarga
η_{carga}	Sobrepotencial de carga
E	Potencial
i	Corrente
$\eta_{\text{ativação}}$	Polarização por Ativação
$\eta_{\text{ôhmica}}$	Polarização por Queda Ôhmica
$\eta_{\text{transporte de massa}}$	Polarização por Transporte de Massa
D	Diâmetro
A	Área
m	Massa

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. OBJETIVOS	18
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1. HISTÓRICO	19
3.2. BATERIAS LI-O ₂	21
3.2.1. Baterias Li-O ₂ Apróticas.....	22
3.3. PRINCIPAIS DESAFIOS	24
3.3.1. Sobrepotencial	25
3.3.2. Polarização Eletrodica	26
3.4. ELETRODO DE AR.....	27
3.5. ELETRÓLITO	28
3.5.1. Solvente.....	29
3.5.2. Sal de Lítio.....	30
3.6. CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO.....	30
3.6.1. Pressão de Oxigênio	30
3.6.2. Vazão de Oxigênio	31
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	33
4.1. OBTENÇÃO DO ELETRODO DE AR.....	33
4.1.1. Preparo do Substrato.....	33
4.1.2. Preparo da Tinta Catalítica.....	34
4.1.3. Obtenção dos eletrodos.....	34
4.2. PREPARO DOS ELETRÓLITOS	35
4.2.1. DMSO/LiClO ₄	35
4.2.2. TEGDME/LiClO ₄	35
4.3. TESTES ELETROQUÍMICOS	36
4.3.1. Montagem da Célula Eletroquímica.....	36
4.3.2. Testes de Descarga Longa.....	37

4.4. PLANEJAMENTO DOS TESTES	38
4.4.1. Estudo Exploratório	39
4.4.2. Planejamento dos Experimentos	39
4.5. ANÁLISE DOS RESULTADOS.....	41
4.5.1. Capacidade Gravimétrica.....	41
4.5.2. Sobrepotencial	42
4.5.3. Caracterização dos Eletrodos	42
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	44
5.1. TESTES INICIAIS.....	44
5.1.1. Eletrodo de Ar	44
5.1.2. Estudo Exploratório	47
5.2. SISTEMA ABERTO.....	48
5.2.1. Capacidade Gravimétrica.....	48
5.2.2. Sobrepotencial de Descarga	53
5.2.3. Caracterização do Eletrodo de Ar.....	55
5.3. SISTEMA FECHADO	59
5.3.1. Capacidade Gravimétrica.....	59
5.3.2. Sobrepotencial de Descarga	61
5.3.3. Caracterização do Eletrodo de Ar.....	62
6. CONCLUSÃO	65
7. SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS.....	66
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	67

1. INTRODUÇÃO

O consumo e a demanda energética mundial têm crescido nos últimos anos juntamente com o aumento populacional e econômico, que leva ao crescimento do consumo de combustíveis fósseis, pois estes possuem elevada densidade energética. Estes combustíveis são os principais responsáveis pela emissão de gases do efeito estufa que são a principal causa do aquecimento global. Além disso, a dependência do petróleo é insustentável considerando que suas reservas são finitas e o custo de extração é cada vez mais elevado. Por isso há diversos incentivos em pesquisas por alternativas sustentáveis, limpas e renováveis de obtenção e armazenamento de energia (WAGNER; LAKSHMANAN; MATHIAS, 2010; FAROOQUI; AHMAD; HAMID, 2017; LI; ISHIZAKI, 2018; ZHAO et al., 2018).

Uma das alternativas aos combustíveis fósseis é o uso de biocombustíveis, como por exemplo o etanol, muito utilizado no Brasil e obtido a partir da cana-de-açúcar, além do uso da energia solar e eólica, que apesar de serem fontes de energia limpas, a sua produção ocorre de modo intermitente, aleatória e variável, o que as tornam difíceis de gerenciar (LI; ISHIZAKI, 2018; ZHANG et al., 2018; ZHAO et al., 2018)..

Por isso, sistemas eletroquímicos de armazenamento de energia são uma alternativa viável, devido a elevada densidade energética, simplicidade e confiabilidade, o que pode colaborar tanto na substituição direta de combustíveis fósseis quanto no armazenamento de outras fontes renováveis de energia. Além disso, o crescimento do mercado de veículos elétricos e dispositivos portáteis também demandam baterias recarregáveis de alta performance, com elevada densidade energética e vida útil longa (GIRISHKUMAR et al., 2010; FAROOQUI; AHMAD; HAMID, 2017; TAN et al., 2017).

A bateria de lítio-íon é o principal tipo de bateria recarregável utilizado atualmente devido a sua ampla aplicação, desde em dispositivos eletrônicos até mesmo em veículos elétricos. No entanto, apesar da intensa pesquisa e desenvolvimento desse tipo de dispositivo, essas baterias estão atingindo seu limite, com uma densidade energética de 260 W.h.kg^{-1} ou 700 W.h.L^{-1} . Desse modo, o seu aprimoramento através do desenvolvimento de novos eletrodos pode melhorar esse cenário, mas não soluciona completamente o problema do aumento da demanda energética (FAROOQUI; AHMAD; HAMID, 2017; ZHANG et al., 2018; ZHAO et al., 2018; SHU et al., 2019).

Por conta disso, atualmente, o desenvolvimento de novas baterias com maior densidade energética é um dos principais focos de estudo pelo mundo, e nesse sentido, as

baterias de metal-ar são umas das principais apostas. As baterias metal-ar ou metal-oxigênio, no qual o metal pode ser Zn, Al, Fe, Mg, Ca e Li, têm ganhado destaque pela sua elevada densidade energética relacionada ao oxigênio, que age como reagente no cátodo, e pode ser obtido facilmente através do ar (TAN et al., 2017; LI; ISHIZAKI, 2018).

Dentre elas, a bateria de lítio-oxigênio (Li-O₂), ou também chamadas de baterias de lítio-ar, possui a maior densidade energética teórica em relação ao ânodo (13000 Wh.kg⁻¹), comparável a gasolina (13200 Wh.kg⁻¹), e muito superior às baterias de lítio-íon. Uma bateria de Li-O₂ típica é constituída de um cátodo poroso, eletrólito e ânodo de lítio metálico (BALAISH; KRAYTSBERG; EIN-ELI, 2014; FAROOQUI; AHMAD; HAMID, 2017).

No entanto, apesar de promissora, as baterias Li-O₂ ainda não se desenvolveram tecnologicamente o suficiente para atingir as elevadas densidades energéticas teóricas mantendo boa eficiência, considerando que ainda há uma série de desafios a serem superados, e estes são os focos de diversas pesquisas. Dentre esses desafios pode-se destacar a estabilidade do eletrodo com os produtos de descarga eletrólito com a corrente aplicada; o material a ser utilizado como cátodo; as condições de operação da bateria que melhoraram a sua capacidade; elevado sobrepotencial durante o processo de carga e descarga; a baixa capacidade de ciclagem; e a eliminação de contaminantes do ar, incluindo água e CO₂. Por isso, estudos que englobam a estrutura do eletrodo de ar, o tipo de eletrólito a ser utilizado, além das características do ar/O₂ que alimentam o dispositivo são essenciais para que esses desafios sejam superados (CHRISTENSEN et al., 2012; TAN et al., 2017; IMANISHI; YAMAMOTO, 2019; JIANG et al., 2019).

O eletrodo de ar, para ser empregado em baterias de Li-O₂, necessita de uma série de características, dentre elas condutividade térmica e estabilidade química/eletroquímica na presença do eletrólito. Os materiais de carbono são um dos mais empregados como cátodo devido às suas propriedades físico-químicas como: estrutura porosa, elevada área superficial específica, natureza leve, facilidade de síntese e modificação. Além disso, o uso de nanomateriais à base de carbono, como os nanotubos de carbono (CNT, do inglês *Carbon Nanotubes*), colabora para o aumento da capacidade de descarga da bateria já que esses materiais possuem elevada área superficial (MITCHELL et al., 2011; KRAYTSBERG; EIN-ELI, 2013; LI; ISHIZAKI, 2018; JIANG et al., 2019).

O eletrólito, constituído de um sal de lítio e um solvente não-aquoso no caso de baterias apróticas, é responsável pelo transporte dos íons de lítio, dissolver o gás oxigênio e o transportar para os sítios reacionais em baterias de Li-O₂, por isso é considerado o componente

mais crítico. Um dos principais problemas e desafios relacionados ao uso de eletrólitos não-aquosos é a instabilidade em relação aos produtos de descarga, como O_2^- , Li_2O_2 , LiO^{2-} , O_2^{2-} e LiO_2 , e em relação à janela de potencial de operação da bateria. Entre os constituintes do eletrólito, o solvente é o mais importante, já que ele é responsável por solubilizar o sal de lítio, e levar os íons do ânodo para o cátodo. Os principais solventes pesquisados e aplicados para baterias apróticas são o DMSO (Dimetilsulfóxido), que é estável na presença de produtos de superóxidos e o TEGDME (Tetraetileno Glicol Dimetil Éter), que possui alta capacidade de solubilizar do oxigênio e estabilidade na presença desse composto (CHRISTY et al., 2017; FAROOQUI; AHMAD; HAMID, 2017; TAN et al., 2017).

Outro fator importante é o uso do gás oxigênio, que idealmente espera-se que seja possível utilizar o ar atmosférico para obter elevadas capacidades e densidade energética, no entanto, a maior parte dos estudos de baterias de Li- O_2 atualmente utilizam oxigênio puro com pressão igual ou superior a 1,0 atm, ou uma mistura de gases com pressão parcial de oxigênio de 0,21 atm. Além disso, o uso de um sistema fechado, de alta pressão, que fornece oxigênio para as baterias evita contaminações de fontes externas, aumenta o desempenho da bateria em comparação ao ar, devido a maior concentração de oxigênio, podendo levar ao aumento da capacidade de descarga e potencial da célula. Quanto à pressão de oxigênio aplicada ao sistema, estudos mostraram que um aumento na pressão reflete em um aumento nas capacidades de descarga e carga da célula (CHRISTY et al., 2017; TAN et al., 2017).

Então o tema dessa pesquisa é relevante para o desenvolvimento e aprimoramento de baterias de Li- O_2 com maior capacidade de armazenamento de energia, pois objetiva analisar as condições de operação das mesmas, no que diz respeito a pressão e vazão de oxigênio puro aplicada ao sistema, aberto e fechado, além de avaliar o uso do eletrólito com os solventes DMSO e TEGDME. Dessa maneira, pode-se compreender melhor a influência dessas variáveis no funcionamento desse dispositivo, e ao final determinar as condições de operação que levam ao aumento da capacidade.

2. OBJETIVOS

O objetivo principal desta pesquisa é identificar a influência das condições de operação em uma bateria de Li-O₂ de modo a melhorar a sua capacidade gravimétrica.

Com isso, os objetivos específicos desta pesquisa são:

- Estudar a influência das variáveis estudadas sobre a capacidade gravimétrica de descarga da bateria, incluindo a pressão de gás oxigênio puro para o sistema aberto e fechado, e a vazão de gás oxigênio puro para o sistema aberto;
- Avaliar a influência dos eletrólitos DMSO/LiClO₄ e TEGDME/LiClO₄ no funcionamento da bateria, incluindo capacidade gravimétrica e caracterização dos diferentes produtos de descarga;
- Analisar e determinar as melhores condições de operação da bateria para o sistema aberto e fechado tendo como resposta a capacidade gravimétrica;
- Caracterizar o eletrodo antes da ciclagem e os produtos de descarga dos eletrodos que obtiverem os melhores resultados de descarga através das técnicas de MEV (Microscopia de Varredura Eletrônica) e Espectroscopia Raman.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção será feita uma revisão bibliográfica, com foco nos tópicos relevantes para esta pesquisa em relação as baterias Li-O₂, desde um pequeno histórico contextualizando esse tipo de dispositivo, até os principais desafios e problemas a serem superados.

3.1. HISTÓRICO

As mudanças climáticas causadas pelo aquecimento global influenciam diretamente na intensidade e frequência que ocorrem eventos naturais extremos que afetam ecossistemas e a sociedade como um todo. O consumo de energia está diretamente ligado aos problemas ambientais pois o aumento da demanda por energia leva ao aumento do consumo combustíveis fósseis, um dos principais responsáveis pela emissão de CO₂ causada por atividade humana. A taxa média anual de crescimento na demanda por energia é de cerca de 2,5%, com isso, estudos mostram que a demanda atual vai triplicar até 2050. A emissão de CO₂ em 2017 cresceu 1,6% para 36,2 Gt, e esse cenário se manteve em 2018 com um crescimento de 2,7% para 37,1 Gt, e para 2019 era esperado a tendência de crescimento devido ao aumento do uso de gás natural e petróleo além do crescimento econômico mundial (GIRISHKUMAR et al., 2010; KRAYTSBERG; EIN-ELI, 2011; PADBURY; ZHANG, 2011; JACKSON et al., 2018).

Considerando que diversos estudos mostram que haverá um esgotamento dos combustíveis fósseis no futuro, por serem uma fonte não renovável e devido ao rápido aumento na demanda de energia, a pesquisa e aplicação de novas fontes de obtenção e armazenamento de energia são um dos principais focos de estudo mundialmente. Uma das maneiras de diminuir o impacto ao meio ambiente seria o investimento no uso de biocombustíveis em substituição aos combustíveis fósseis. No entanto, somente isso não soluciona todos os problemas, por isso, o investimento em baterias recarregáveis é considerado uma alternativa sustentável, pois elas podem ser aplicadas diretamente em dispositivos portáteis ou em veículos elétricos, ou como dispositivos de armazenamento de energia de outras fontes renováveis, como por exemplo, energia eólica e solar. além de auxiliar na estabilização da rede de energia (GIRISHKUMAR et al., 2010; WAGNER; LAKSHMANAN; MATHIAS, 2010; SHEN et al., 2018)

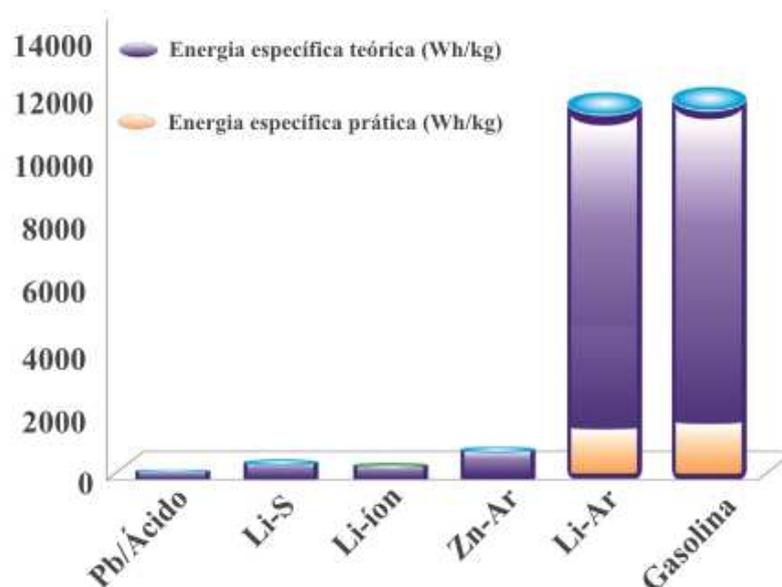
Dentre os principais dispositivos de armazenamento de energia, as baterias recarregáveis de lítio-íon se destacam principalmente por causa das boas propriedades do lítio, segurança, vida útil e elevada densidade energética, o que as tornam muito superiores aos outros

tipos de baterias recarregáveis. A densidade energética teórica dessas baterias é 400 Wh.kg^{-1} , que é muito inferior à da gasolina, 13200 Wh.kg^{-1} (BRUCE et al., 2012; TAN et al., 2017; SHEN et al., 2018; ZHAO et al., 2018; SHU et al., 2019).

Por isso, novas baterias com densidade energética superiores às de lítio-íon são o foco de estudos em diversas pesquisas, sendo que, uma tipo de bateria que se mostra promissora nesse sentido é a bateria metal-ar, que são representadas principalmente pela alumínio-ar, zinco-ar e lítio-ar. Neste tipo do bateria o ar atua como reagente no cátodo, e não fica armazenado dentro do dispositivo, já que é obtido de uma fonte externa, e além disso, o metal puro é usado como eletrodo, ao contrário do que ocorre em baterias lítio-íon. Dentre esses metais, o lítio metálico é uma ótima opção de ânodo, devido a sua elevada densidade de energia, o que significa uma elevada capacidade, aproximadamente 3860 mAh.g^{-1} ou 2061 mAh.cm^{-3} , e o maior potencial negativo de redução, $-3,04 \text{ V}$ em relação ao padrão do eletrodo de hidrogênio (GIRISHKUMAR et al., 2010; PADBURY; ZHANG, 2011; TAN et al., 2017; SHEN et al., 2018; CHAWLA, 2019).

Desse modo, a bateria de lítio-ar tem potencial para ter a maior capacidade dentre os outros tipos de baterias, devido a elevada densidade energética teórica, aproximadamente 13000 Wh.kg^{-1} , que é comparável a capacidade da gasolina, como mostrado na Figura 1, onde a bateria Li-Ar se destaca em relação aos outros tipos de bateria, o que justifica o seu intenso estudo nos últimos anos ao redor do mundo (GIRISHKUMAR et al., 2010; TAN et al., 2017).

Figura 1 - Comparação da densidade energética de vários tipos de baterias e da gasolina.



Fonte: Adaptado de Farooqui; Ahmad e Hamid (2017).

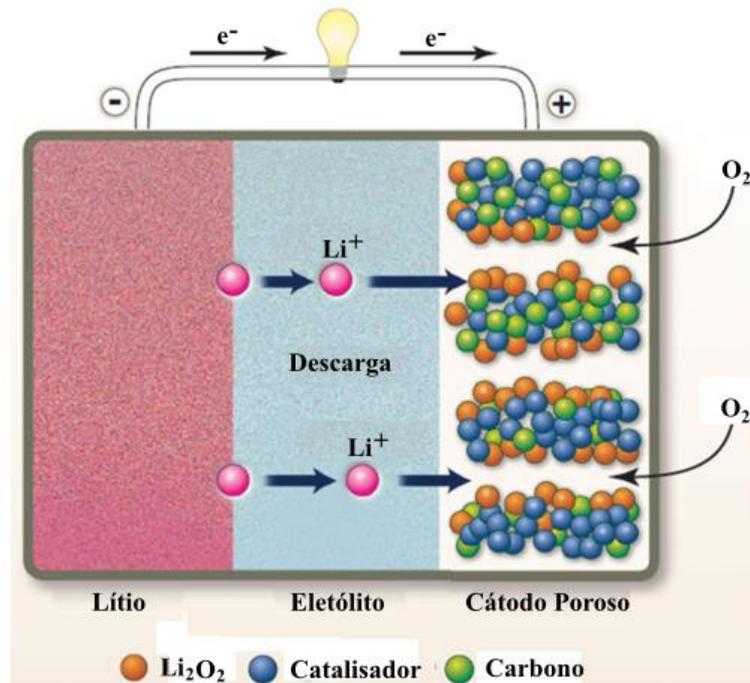
Entretanto, ainda há uma diferença considerável entre a capacidade teórica e a prática, pois ainda há uma série de desafios a serem superados, como por exemplo, a lenta cinética redox, formação de produtos de descarga na fase sólida, o que leva a baixa eficiência de ciclagem. Por isso, a intensa pesquisa desse tipo de baterias pode auxiliar na superação desses desafios, e com isso essa bateria poderá auxiliar a suprir a futura demanda energética nos próximos anos (PADBURY; ZHANG, 2011; SHEN et al., 2018; ZHANG et al., 2018; CHAWLA, 2019).

3.2. BATERIAS LI-O₂

A bateria de Li-Ar, na verdade é um termo mais geral que abrange um tipo específico de bateria, a de Lítio-Oxigênio, pois a maior parte das pesquisas tem como foco o estudo da aplicação do oxigênio puro ao dispositivo, considerando que os outros componentes do ar, como CO₂ e H₂O, interferem no desempenho da bateria. Essas baterias são constituídas basicamente de dois eletrodos, o ânodo e o cátodo, e um eletrólito. O cátodo é um material poroso que é capaz de promover a difusão do oxigênio, geralmente constituído de carbono com catalisador metálico; o ânodo é o lítio metálico; e o eletrólito é constituído de um solvente e um sal de lítio capaz de conduzir os íons (CHRISTENSEN et al., 2012; SUNDÉN, 2019)..

A química fundamental de baterias de Li-O₂ envolve a dissolução do lítio e deposição do mesmo no ânodo, além das reações de redução do oxigênio (RRO) e evolução do oxigênio (REO) no cátodo, ou eletrodo de ar. No processo de descarga, o ânodo de lítio metálico oxida liberando íons de lítio para o eletrólito, os elétrons resultantes desse processo são transportados até o cátodo por um circuito externo, e os íons de lítio reagem com o oxigênio do cátodo, reduzindo-o em óxidos de lítio, conforme ilustrado na Figura 2 (PADBURY; ZHANG, 2011; GENG et al., 2016; TAN et al., 2017).

As baterias de Li-O₂ podem ser classificadas de acordo com o tipo de eletrólito utilizado, podendo ser divididas em quatro tipos: aprótico (não-aquoso), aquoso, híbrido de aprótico/aquoso, e sólido. E dentre esses tipos, o que mais se destaca quanto a pesquisa e desenvolvimento mundialmente é a bateria de Li-O₂ aprótica, pois esse tipo de bateria é uma das mais promissoras em termos de capacidade e ciclabilidade, eficiência e aplicação segura. Além disso, o eletrodo de lítio não se degrada facilmente, já que não há a presença de água, como ocorre com as baterias aquosas. (GIRISHKUMAR et al., 2010; CHRISTENSEN et al., 2012; TAN et al., 2017; SUNDÉN, 2019).

Figura 2 - Esquema de uma bateria de Li-O₂.

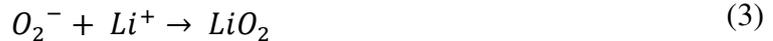
Fonte: Adaptado de Geng et al. (2016).

3.2.1. Baterias Li-O₂ Apróticas

Uma bateria Li-O₂ aprótica é composta de um eletrodo de lítio metálico e um eletrodo de ar, no qual o oxigênio que participa da reação vem de uma fonte externa, e a principal diferença neste tipo de dispositivo é o eletrólito, que é uma solução não-aquosa, composta de um sal de lítio dissolvido em um solvente não-aquoso. Neste dispositivo, durante o processo de descarga, o ânodo de lítio metálico é oxidado a íons de lítio, sendo que esse processo é teoricamente reversível, conforme mostrado na Equação 1 (ZHANG; FOSTER; READ, 2010; KRAYTSBERG; EIN-ELI, 2011; TAN et al., 2017).



No eletrodo de ar ocorre a redução dos íons de lítio metálico na presença do oxigênio, podendo formar o superóxido de lítio (LiO₂), considerado um produto intermediário, através da redução do oxigênio formando o radical O₂⁻ (ânion superóxido), Equação 2, seguido da reação desse radical com os íons de lítio para esse produto, Equação 3, sendo esse processo global mostrado na Equação 4 (ZHANG; FOSTER; READ, 2010; KRAYTSBERG; EIN-ELI, 2011; PADBURY; ZHANG, 2011; TAN et al., 2017).



Esse intermediário pode reagir posteriormente formando o Li_2O_2 (peróxido de lítio) através de várias rotas, como a reação de desproporcionamento, Equação 5, ou através de um processo eletroquímico de transferência de um elétron, Equação 6. Além disso, pode ocorrer a redução do oxigênio na presença de íons de lítio formando diretamente o Li_2O_2 , Equação 7 (PADBURY; ZHANG, 2011; TAN et al., 2017).



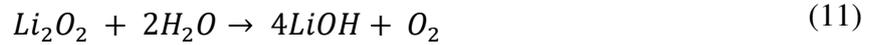
Assim sendo, os principais produtos de descarga de uma bateria Li- O_2 aprótica são o LiO_2 e Li_2O_2 e independentemente de qual é formado, a capacidade específica teórica desse dispositivo é de 3862 mAh.g^{-1} . Estudos mostram que o peróxido de lítio é o produto mais abundante após a descarga, no entanto, o mesmo é insolúvel em eletrólitos não-aquosos, o que provoca o entupimento dos poros ou passivação da superfície ativa do cátodo, e com isso, limita a capacidade da bateria (ZHANG; FOSTER; READ, 2010; TAN et al., 2017).

No processo de carga em baterias apróticas ocorre a decomposição do Li_2O_2 em oxigênio e lítio, sendo que esse processo pode ocorrer através de duas reações mostradas na Equação 8 e 9, o que é essencial para que a bateria seja recarregável (KRAYTSBERG; EIN-ELI, 2011; PADBURY; ZHANG, 2011; TAN et al., 2017).



No entanto, pode haver a presença de outro produto em baterias apróticas, o $LiOH$ (hidróxido de lítio), sendo que isso ocorre quando há a presença de água, conforme observado em tanto em estudos conduzidos com atmosfera úmida, ou seja, em atmosfera de oxigênio na presença de água (MEINI et al., 2012; GUO et al., 2014; WU et al., 2016)., ou ainda quando há a presença de água no eletrólito (SCHWENKE et al., 2015; KWABI et al., 2016). Sendo assim,

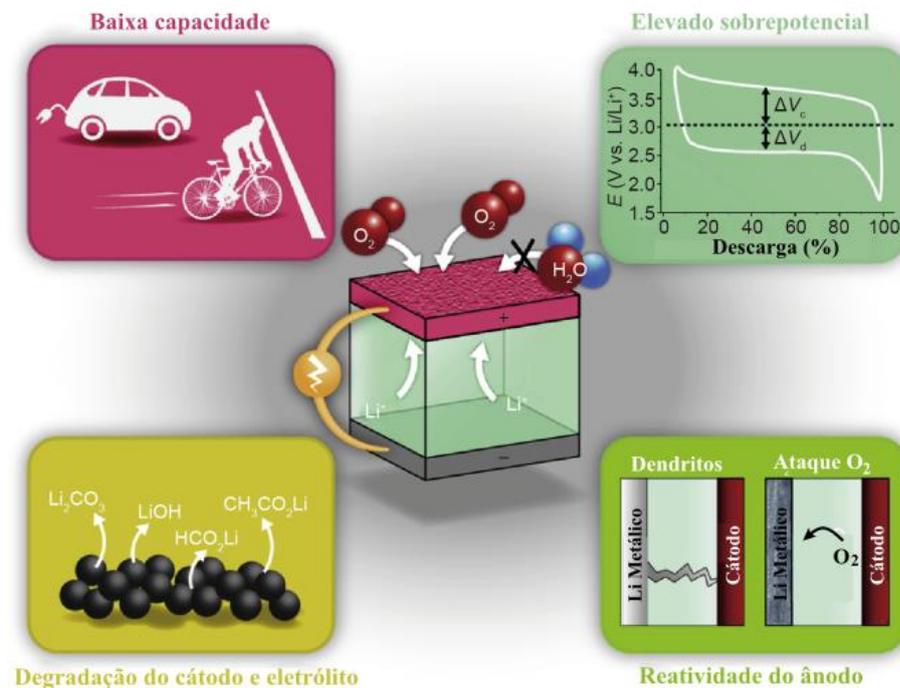
a formação do LiOH pode ocorrer pela reação do lítio com água e oxigênio, conforme mostrado na Equação 10, ou pela reação do peróxido de lítio com a água, conforme mostrado na reação 11 (ZHU et al., 2017).



3.3. PRINCIPAIS DESAFIOS

Apesar da bateria de Li-O₂ ser uma promissora fonte de energia devido a sua elevada densidade energética, ainda há diversos desafios a serem superados, do ponto de vista científico e tecnológico. A eficiência deste tipo de bateria é limitada pelos seus componentes, pois eles têm uma resistência específica que é associada com a cinética da reação eletroquímica e isso restringe o mecanismo de transferência de elétrons. Com isso, os desafios estão ligados a complexidade do eletrodo de ar e alta reatividade do ânodo de lítio, e um esquema ilustrando esses problemas é mostrado na Figura 3 (PADBURY; ZHANG, 2011; ZHANG et al., 2018).

Figura 3 - Esquema ilustrando os principais desafios das baterias Li-O₂.



Fonte: Adaptado de Zhang et al. (2018).

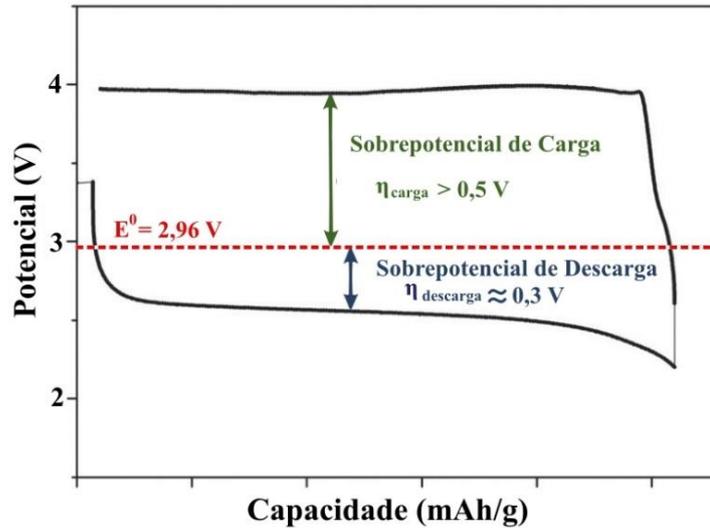
- *Baixa capacidade:* A baixa difusão e dissolução do O_2 , a contaminação por H_2O e CO_2 , a lenta cinética das reações eletroquímicas no cátodo e o bloqueio dos poros são os principais responsáveis por limitar a capacidade das baterias;
- *Elevado sobrepotencial:* As RRO e REO, que são as reações catódicas correspondentes ao processo de descarga e carga respectivamente, são as responsáveis por limitar a reversibilidade das baterias;
- *Degradação do cátodo e eletrólito:* O radical O_2^- reage preferencialmente com os eletrólitos orgânicos e até mesmo com o cátodo, resultando na decomposição desses componentes, de modo que o aprimoramento é essencial para garantir a estabilidade desses componentes;
- *Reatividade do ânodo:* Aprimorar o eletrodo de lítio, através de camadas protetoras para evitar a formação de dendritos causadas por longas ciclagens ou o ataque do oxigênio, é essencial para melhorar a reatividade (GIRISHKUMAR et al., 2010; CHRISTENSEN et al., 2012; TAN et al., 2017; ZHANG et al., 2018).

3.3.1. Sobrepotencial

Um dos fatores que influenciam na capacidade das baterias de $Li-O_2$ é o sobrepotencial, que é a energia extra necessária para que as reações eletroquímicas ocorram sob determinada densidade de corrente. Esse sobrepotencial é calculado a partir da diferença entre o potencial de carga ou descarga da célula e o potencial padrão, o qual é calculado de acordo com os materiais ativos que compõem o cátodo e ânodo. Um elevado sobrepotencial é causado principalmente pela cinética lenta das RRO e REO no cátodo, pela baixa condutividade do Li_2O_2 ou subprodutos, pela baixa condutividade do eletrólito e pela dificuldade transferência de massa do oxigênio (PADBURY; ZHANG, 2011; YOUNESI et al., 2015; LI et al., 2017).

Um processo típico de descarga e carga de uma bateria $Li-O_2$ é mostrado na Figura 4, onde o potencial de descarga da célula é de $\sim 2,7$ V, o potencial de carga é de 4,0 V e o potencial padrão (E_0) é de 2,96 V. A diferença entre o potencial de carga/descarga e o potencial padrão é chamado de sobrepotencial de carga ($\sim 0,5$ V) e sobrepotencial de descarga ($\sim 0,3$ V) respectivamente (KRAYTSBERG; EIN-ELI, 2013; YOUNESI et al., 2015; LI; CHEN, 2017; SHEN et al., 2018).

Figura 4 - Curvas de descarga/carga e o sobrepotencial para uma bateria Li-O₂.

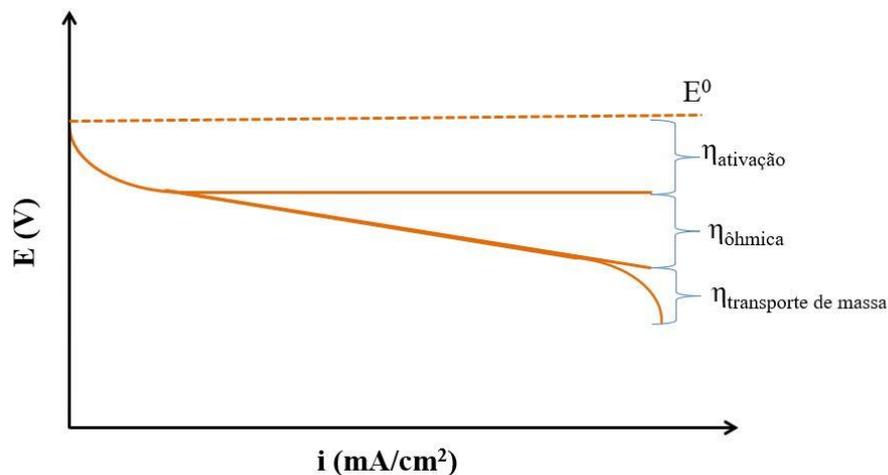


Fonte: Adaptado de Younesi et al. (2015).

3.3.2. Polarização Eletródica

A polarização eletródica é o fenômeno que causa diferença entre o potencial padrão e os potenciais de descarga e carga, e influencia diretamente no sobrepotencial através das reações catódicas e anódicas. Para que ocorra essas reações eletroquímicas é necessário a passagem de corrente elétrica na interface eletrodo/eletrólito, a aproximação do reagente nessa interface, a reação de transferência de elétrons, e paralelamente uma carga elétrica é levada de um eletrodo ao outro por meio de um circuito externo. Essa polarização pode ocorrer de três formas, que são ilustradas na Figura 5 (TICIANELLI; GONZALEZ, 2013).

Figura 5 - Tipos de polarização em um sistema eletroquímico.



Fonte: Adaptado de Ticianelli e Gonzalez (2013).

- 1) *Polarização por ativação*: ocorre quando a reação de transferência de elétrons limita a velocidade, devido a elevada a concentração do reagente e/ou a baixa corrente;
- 2) *Polarização por transporte de massa*: é quando a velocidade é limitada pela chegada do reagente a superfície, devido à baixa concentração do reagente e/ou elevada corrente;
- 3) *Polarização por queda ôhmica*: ocorre quando a velocidade do processo é limitada pela eletroneutralidade do eletrólito, e isso é causado pela pequena concentração dos íons responsáveis pelo transporte de carga ou a baixa condutividade do eletrólito ou ainda a elevada corrente (TICIANELLI; GONZALEZ, 2013).

No caso de baterias, dependendo das condições de operação, o efeito de uma dessas etapas pode sobrepor a outra, sendo que para pequenas correntes elétricas, a polarização por ativação se sobrepõe sobre as outras, uma vez que tais sistemas utilizam grandes concentrações de reagentes e eletrólito, o que garante uma condutividade eletrolítica elevada. A medida em que se aumenta a corrente, a polarização por queda ôhmica aparece como um segundo efeito sobreposto ao primeiro, e para correntes ainda maiores, os três efeitos acontecem (TICIANELLI; GONZALEZ, 2013).

3.4. ELETRODO DE AR

O eletrodo de ar das baterias de Li-O₂, onde ocorrem as RRO de e REO, é um dos responsáveis pela limitação do desempenho desses dispositivos, por isso a escolha do material e sua microestrutura são essenciais para que a bateria obtenha uma alta capacidade e densidade energética, elevada eficiência e longa vida útil de ciclagem. Como características, esses eletrodos precisam de uma alta área superficial, condutividade elétrica e iônica, além de uma estrutura porosa para garantir caminhos para o transporte do oxigênio, íons de lítio e elétrons. (BRUCE et al., 2012; IMANISHI; YAMAMOTO, 2014).

Materiais de carbono tem sido amplamente utilizado em pesquisas de baterias Li-O₂ devido a sua excelente condutividade, estabilidade química e ampla área superficial, sendo que esse material além de ser usado para fabricar o eletrodo de ar, ainda age como catalisador das reações RRO e REO. Um tipo muito utilizado de carbono são os que possuem microestruturas que melhoram as reações no cátodo devido a sua estrutura específica e grande número de defeitos, como o grafeno, carbono mesoporoso, CNT, Nanofibras de carbono e microfibras de carbono (CHRISTENSEN et al., 2012; MA et al., 2015; JIANG et al., 2019).

O uso de catalisadores pode melhorar principalmente a reação de carga através da redução do potencial necessário para dissociar os produtos da descarga em lítio iônico e oxigênio, e nesse contexto os CNTs são um dos materiais a base de carbono em destaque nas pesquisas em baterias de Li-O₂, já que agem como matriz porosa e catalisador da reação, devido as suas propriedades, como sua elevada estabilidade térmica e química, microestrutura, condutividade e outras propriedades físico-químicas, o que resulta em estruturas únicas que ao mesmo tempo que agem como suporte e catalisadores das reações. Há dois tipos principais de CNTs, nanotubos de carbono de parede única (SWCNT, do inglês *Single Walled Carbon Nanotubes*) e nanotubos de carbono de múltiplas paredes (MWCNT, do inglês *Multi Walled Carbon Nanotubes*) (PADBURY; ZHANG, 2011; KRAYTSBERG; EIN-ELI, 2013; MA et al., 2015; JIANG et al., 2019).

Nesse contexto, os MWCNTs se destacam e possuem diversas morfológicas dependendo das condições e métodos usados no crescimento, além de estudos mostrarem seu desempenho superior na capacidade de descarga, devido à grande quantidade de espaços vazios presentes, que auxiliam no armazenamento dos produtos da descarga (Li₂O₂). Além disso, as redes formadas por esses nanotubos no eletrodo, auxiliam no transporte de elétrons na bateria (KRAYTSBERG; EIN-ELI, 2013; MA et al., 2015; JIANG et al., 2019).

3.5. ELETRÓLITO

O eletrólito é um componente fundamental das baterias Li-O₂, pois ele é responsável por fazer o transporte dos íons, através de caminhos condutores; dissolver o oxigênio e transportá-lo aos sítios ativos do cátodo; além de construir um caminho, juntamente com o circuito externo, para o transporte de elétrons. Desse modo, um eletrólito que melhora a condutividade iônica é essencial, sendo um dos maiores desafios é desenvolver um eletrólito com alta condutividade, solubilidade, estabilidade, e segurança (CHRISTY et al., 2017; TAN et al., 2017; ZHANG et al., 2018).

Os eletrólitos apróticos são em sua maioria constituídos de um solvente não-aquoso e um sal de lítio. Eles são muito usados devido a sua elevada condutividade iônica a temperatura ambiente e excelente contato com os poros do eletrodo, o que auxilia a criar caminhos efetivos para conduzir os íons, e o principal requisito na sua escolha são:

- Estabilidade química com os eletrodos, lítio metálico e eletrodo de ar;
- Estabilidade química e eletroquímicas durante as reações;

- Capacidade de permear o eletrodo de ar e melhorar a solubilidade do oxigênio;
- Baixa pressão de vapor e elevado ponto de ebulição, para evitar a perda por evaporação durante o funcionamento da bateria (IMANISHI; YAMAMOTO, 2014; ZHANG et al., 2018; WANG et al., 2019).

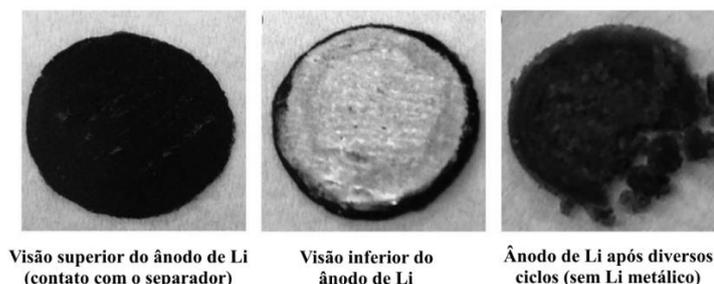
3.5.1. Solvente

O solvente tem um papel importante já que sua polaridade aliada a interação com o soluto controla a taxa da reação que ocorre na bateria, e consequentemente, a taxa de reação da bateria. Há diversos solventes que têm sido pesquisados ao longo dos anos para serem utilizados em baterias Li-O₂ apróticas, dentre os principais tipos pode se destacar o DMSO (Dimetilsulfóxido), e o TEGDME (LAOIRE et al., 2010; CHRISTY et al., 2017).

O DMSO é conhecido como solvente universal, devido a sua baixa viscosidade e volatilidade, boa capacidade de difusão do oxigênio, alta condutividade na presença de íons de lítio, e estabilidade na presença do superóxido. No entanto estudos mostram que o uso desse eletrólito em baterias Li-O₂, apesar de fornecer uma elevada capacidade e baixo sobrepotencial para um ciclo, ocorre uma perda de capacidade gradativa devido aos sucessivos ciclos, devido a formação de produtos indesejados e reação do eletrólito com os íons, que leva a degradação desse solvente (XU et al., 2012; TRAHAN et al., 2013; CHRISTY et al., 2017).

Com isso, solventes do tipo éter estão em ascensão nas pesquisas de baterias Li-O₂ apróticas, principalmente o TEGDME, devido a sua baixa pressão de vapor, alta solubilidade do oxigênio, estabilidade na presença de íons O₂⁻, sendo muito mais estável que os outros eletrólitos, e possui alta resistência a oxidação a potenciais mais elevados, de até 4,5 V. No entanto, ocorre o ataque ao ânodo de lítio, podendo levar a degradação da célula conforme ilustrado na Figura 6 (FREUNBERGER et al., 2011; YAO et al., 2016; CHRISTY et al., 2017).

Figura 6 – Degradação do ânodo de lítio na presença do eletrólítico TEGDME.



Fonte: Adaptado de Yao et al. (2016)

3.5.2. Sal de Lítio

O sal de lítio utilizado também tem um papel importante no eletrólito fornecendo os íons Li^+ , por isso, um sal ideal deve ter uma alta solubilidade no solvente, para permitir o transporte dos íons e ser inerte a todos os componentes da bateria, incluindo os intermediários da redução do oxigênio. Os principais sais estudados e aplicados em baterias Li-O₂ apróticas são LiPF_6 (Hexafluorofosfato de lítio), LiClO_4 (Perclorato de lítio), LiCF_3SO_3 (Triflúor metano sulfonato de lítio) e LiTFSI (bis (trifluorometanosulfonil) imida de lítio) (LU et al., 2014; TAN et al., 2017).

Estudos mostram que o sal LiClO_4 possui características satisfatórias para ser empregado, já que é o sal de lítio menos reativo, já que menos de 8% dos produtos formados eram composto de cloro, e além disso, as baterias que utilizam esse sal possuem bom desempenho, com um ciclo de vida maior em comparação aos outros sais (VEITH et al., 2012; ELIA et al., 2014; LU et al., 2014).

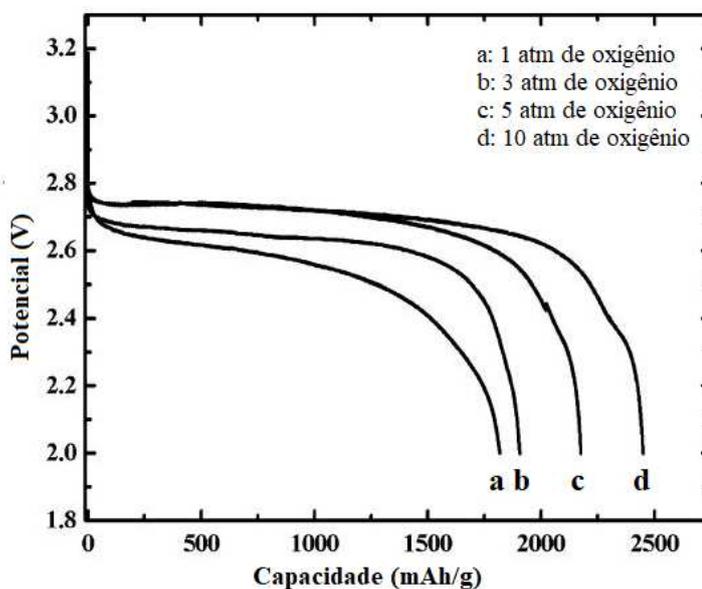
3.6. CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO

As condições de operação das baterias de Li-O₂ são outro fator importante para melhorar o seu desempenho, e dentre elas, pode-se destacar a pressão e vazão do oxigênio, sendo que o gás utilizado em estudos é puro para evitar a influência de outros compostos como o CO₂ e H₂O na capacidade da bateria (YANG; XIA, 2010; TAN et al., 2017).

3.6.1. Pressão de Oxigênio

A pressão do gás oxigênio que alimenta a bateria é importante para favorecer as reações eletroquímicas ao máximo e conseqüentemente aumentar a capacidade da bateria. Estudos mostram que o aumento da pressão de oxigênio aplicado ao sistema leva ao aumento da capacidade da bateria, devido ao aumento da difusão de oxigênio no cátodo. Isso foi verificado em estudos que mostraram o aumento da capacidade das baterias para uma variação de pressão de 1,0 atm a 10 atm, conforme ilustrado na Figura 7. Para valores acima de 10 atm não foi verificado um aumento significativo na capacidade, o que indica a existência de uma cinética limitante relacionada a saturação do oxigênio no eletrólito (YANG; XIA, 2010; JOSEPH NEMANICK; HICKEY, 2014; GENG et al., 2016; TAN et al., 2017).

Figura 7 - Curva de descarga da bateria Li-O₂ para diferentes pressões de O₂.



Fonte: Adaptado de Yang e Xia (2010).

Quanto a pureza do oxigênio, ao contrário do esperado, o puro não fornece aumento significativo na capacidade da célula em comparação com outras concentrações, já que estudos mostram que a capacidade da bateria tem pouca melhora comparando o oxigênio 70% (mistura com N₂) e o 100% puro. No entanto, essa elevada pureza é utilizada em pesquisas para eliminar a influência de outros compostos no sistema e assim minimizar as variáveis que o afetam (KWON et al., 2017).

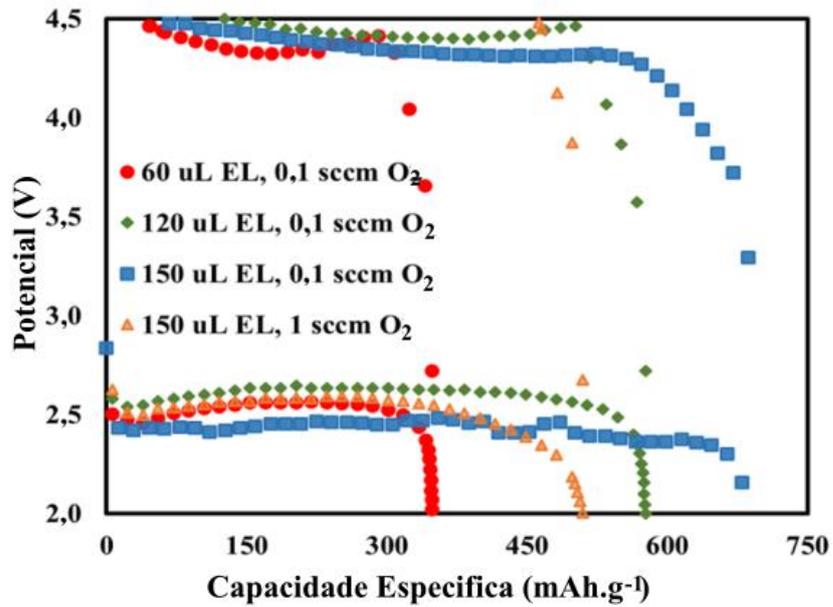
3.6.2. Vazão de Oxigênio

A influência da vazão de oxigênio na capacidade de baterias de Li-O₂ é algo pouco discutido na literatura, ainda assim, verifica-se que são sempre utilizados valores baixos. Um estudo de Mohazabrad et al. avaliou a influência de duas vazões, 0,1 e 1,0 cm³.min⁻¹ em duas baterias nas quais as outras condições eram exatamente as mesmas, de modo que os resultados obtidos nesse estudo são mostrados na Figura 8 (MOHAZABRAD; WANG; LI, 2017; DONG et al., 2018)..

Descobriu-se que a capacidade da bateria diminuiu tanto na descarga quanto na carga quando a vazão aumentou, o que pode ser explicado pelo maior arraste do eletrólito em valores maiores de vazão, que remove o eletrólito dos poros do cátodo e com isso não permite que as reações eletroquímicas ocorram, pois há a ausência da tripla fase reacional, fundamental para esse tipo de bateria. Além disso, a diminuição da quantidade de eletrólito no dispositivo

prejudica o transporte dos íons de lítio do cátodo para o ânodo durante o processo de carga. Por isso, o fluxo deve ser considerada nos estudos desse tipo de bateria, já que afetam diretamente a sua capacidade (MOHAZABRAD; WANG; LI, 2017; DONG et al., 2018).

Figura 8 - Perfil de descarga/carga de baterias em diferentes condições, sendo elas: quantidade de eletrólito (60, 120, e 150 μL) e fluxo de oxigênio (0,1 e 1,0 $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$).



Fonte: Adaptado de Mohazabrad, Wang e Li (2017).

4. MATERIAL E MÉTODOS

Esta seção consiste em apresentar as metodologias empregadas nesta pesquisa para a obtenção dos eletrodos de ar; preparo dos eletrólitos; testes eletroquímicos; planejamento dos testes; análise dos resultados.

4.1. OBTENÇÃO DO ELETRODO DE AR

Neste tópico será abordada a metodologia de obtenção dos eletrodos de ar, os quais foram obtidos através da dispersão de uma tinta catalítica sobre os discos de papel carbono, baseado na metodologia proposta por Li et al. (2018). Essa metodologia pode ser dividida em: preparo do substrato de papel carbono, preparo da tinta catalítica de CNT comercial, e obtenção dos eletrodos usados nos testes eletroquímicos.

4.1.1. Preparo do Substrato

Primeiramente a folha de papel de carbono (*Toray Carbon Paper*), com especificações mostradas na Tabela 1, foi cortada em discos de $D = 16,5$ mm e $A = 2,13$ cm² para ser utilizada como substrato do eletrodo de ar. Em seguida, esse substrato teve sua massa medida utilizando uma balança micro analítica MX5 (Mettler Toledo) disponível na Faculdade de Engenharia Química (FEQ) da Universidade Estadual de Campinas (Unicamp).

Tabela 1 – Especificações do Papel Carbono usado como substrato

Especificação	Descrição
Nome	Toray Carbon Paper
Nº	45356
Modelo	TGP-H-60
Nº CAS	7782-42-5
Cor	Preto
Forma	Folha Sólida
Espessura	0,20 ± 0,05 mm
Tamanho	19 x 19 ± 1.9 cm

Fonte: Adaptado de Thermofisher Scientific (2020).

4.1.2. Preparo da Tinta Catalítica

A tinta catalítica foi obtida baseada na metodologia de Li et al. (2018), na qual foi preparada uma solução contendo 25 mg de CNT comercial (*CNT CO. LTD*), 4 mL de água destilada, 1 mL de isopropanol (*Synth*, > 99,5 %), e 50 µL de *Nafion*® (*Aldrich*, 20% em massa). Posteriormente foi homogeneizada em um Sonicador de ponteira ultrassônico (*Eco-Sonics*) por 10 min. E ao final, essa solução obtida, chamada “mãe”, foi então reservada para o posterior preparo dos eletrodos de ar. O CNT comercial (*CNT CO. LTD*) foi utilizado como material ativo do eletrodo que ar e as suas especificações técnicas são mostradas na Tabela 2.

Tabela 2 – Especificações do CNT Comercial usado como matéria ativo

Especificação	Descrição
Nome Comercial	C _{tube} 120
Tipo	MWCNT
Nº CAS	7782-42-5
Método Obtenção	Deposição de Vapor Químico
Aparência	Pó Preto
Diâmetro	± 20 nm
Comprimento	20 – 10 µm
Pureza	> 95 %
Partículas Metálicas	< 5 %
Área Superficial Específica	200 – 250 m ² /g
Densidade Aparente	0,04 – 0,06 g/cm ³

Fonte: Adaptado de CNT CO. LTD (2010)

Para que a tinta catalítica pudesse ser adicionada ao substrato de papel carbono com mais facilidade e eficiência, foi retirada uma alíquota de 1,0 mL da solução “mãe”, adicionado 400 µL de isopropanol, que foi então homogeneizada em um Sonicador por 5 minutos, obtendo ao final uma solução mais diluída e com viscosidade menor.

4.1.3. Obtenção dos eletrodos

Uma alíquota de 38 uL da solução diluída foi adicionada a cada um dos lados do substrato, com o auxílio de uma micropipeta, totalizando 76 uL de solução adicionada. Esse

volume adicionado ao substrato foi estimado para que a massa de material ativo (CNT comercial) fosse de 0,30 mg.

Após a tinta ser adicionada ao substrato, esses eletrodos permaneceram sob vácuo durante 24 horas em um dessecador para que remover qualquer umidade que pudesse estar presente, e com isso evitar a sua influência nos testes eletroquímicos. Ao final, os eletrodos de ar foram armazenados em uma *Glove-Box* (*MBRAUN-LABstar Workstation*) com atmosfera de argônio, pois este equipamento controla as quantidades de água e oxigênio para valores inferiores a 10 ppm, e com isso os eletrodos permaneçam em um ambiente inerte até que sejam usados para a montagem das células eletroquímicas.

4.2. PREPARO DOS ELETRÓLITOS

Nesse tópico serão abordadas as metodologias de preparo dos eletrólitos usados nos testes eletroquímicos, utilizando os solventes DMSO e TEGDME, e o sal de lítio, LiClO_4 , sendo que o preparo desses eletrólitos foi realizado dentro de uma *Glove-box*, pois ambos os solventes utilizados e o sal de lítio são reativos na presença do oxigênio,

4.2.1. DMSO/ LiClO_4

Primeiramente, cerca de 10 mL do solvente DMSO (*Sigma-Aldrich*, > 99,9%) foram transferidos para um frasco contendo peneira molecular A3 por aproximadamente 24 h para adsorver qualquer resquício de água que ainda pudesse estar presente. Em seguida, o eletrólito foi preparado diluindo 0,0514 g do sal de lítio LiClO_4 (*Sigma-Aldrich*, > 99,99%) em 5 mL desse solvente, obtendo ao final um eletrólito com a composição de 0,1 mol/L de LiClO_4 em DMSO.

4.2.2. TEGDME/ LiClO_4

De maneira análogo a metodologia utilizada para o DMSO, 10 mL do solvente TEGDME (*Sigma-Aldrich*, > 99,0%) foi colocado em um frasco justamente com a peneira molecular, e o posteriormente o eletrólito foi preparado diluindo 0,0514 g do LiClO_4 em 5 mL do solvente, e essa solução foi colocada sobre uma chapa aquecedora previamente aquecida por

10 min a 60°C onde permaneceu por 15 min para que o sal fosse dissolvido completamente, obtendo ao final um eletrólito com a composição de 0,1 mol/L de LiClO_4 em TEGDME.

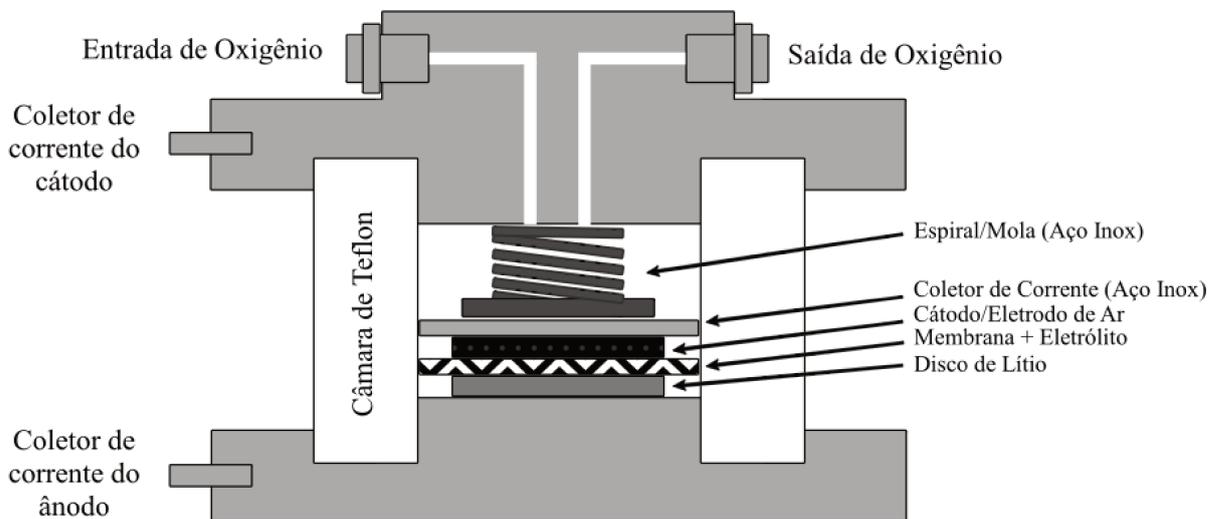
4.3. TESTES ELETROQUÍMICOS

Nesta seção será apresentada a metodologia envolvida na montagem da célula eletroquímica e execução dos testes de descarga longa.

4.3.1. Montagem da Célula Eletroquímica

A célula eletroquímica utilizada para a realização dos ensaios de descarga foi desenvolvida pelo LAB (Laboratório Avançado de Baterias) da FEQ Unicamp, sendo a mesma utilizada em ensaios anteriores de Cremasco (2017), Oliveira (2018) e Carvalho et al. (2019), conforme mostrado na Figura 9.

Figura 9 - Célula eletroquímica utilizada nos ensaios de descarga



Fonte: Do Autor.

Essa bateria é constituída de dois coletores de corrente de aço inox, sendo o inferior do ânodo e o superior do cátodo, onde há conexões auto vedantes *swagelok*, que além de vedar célula permitem a entrada e saída de oxigênio. Há também vedações do tipo *o-ring*, e uma câmara com paredes de politetrafluoretileno (*Teflon*) onde os componentes da bateria são inseridos, além de garantir o isolamento elétrico entre os coletores. Além disso, uma mola interna garante o contato elétrico com o coletor e mantém pressionado o conjunto de eletrodos,

membrana e eletrólito dentro da câmara. O ânodo utilizado na célula eletroquímica é um disco de lítio metálico (*Tob Machine*, 99,99%, D = 16 mm);, a membrana separadora é a fibra de vidro (*Whatman®*);, os eletrólitos a serem estudados, e o eletrodo de ar.

A montagem da célula foi realizada dentro da *Glove-Box*, devido a elevada reatividade e inflamabilidade dos componentes da bateria, sendo que primeiramente, dentro da célula, foi colocado o ânodo de lítio metálico, em seguida a membrana separadora de fibra de vidro, logo depois adiciona-se o eletrólito, e finalmente o eletrodo de ar. Uma tela porosa de aço inox é colocada para proteger o eletrodo e permitir contato elétrico com a mola, e com isso, a célula é fechada (CREMASCO, 2017; OLIVEIRA, 2018).

Em resumo, os principais componentes utilizados na montagem das baterias são:

- *Ânodo*: disco de lítio metálico (D = 16 mm);
- *Membrana Separadora*: fibra de vidro;
- *Eletrólito*: 0,1 mol/L LiClO₄ em DMSO ou TEGDME;
- *Cátodo/Eletrodo de Ar*: CNT sobre papel carbono (D = 16 mm, m = 0,30 mg).

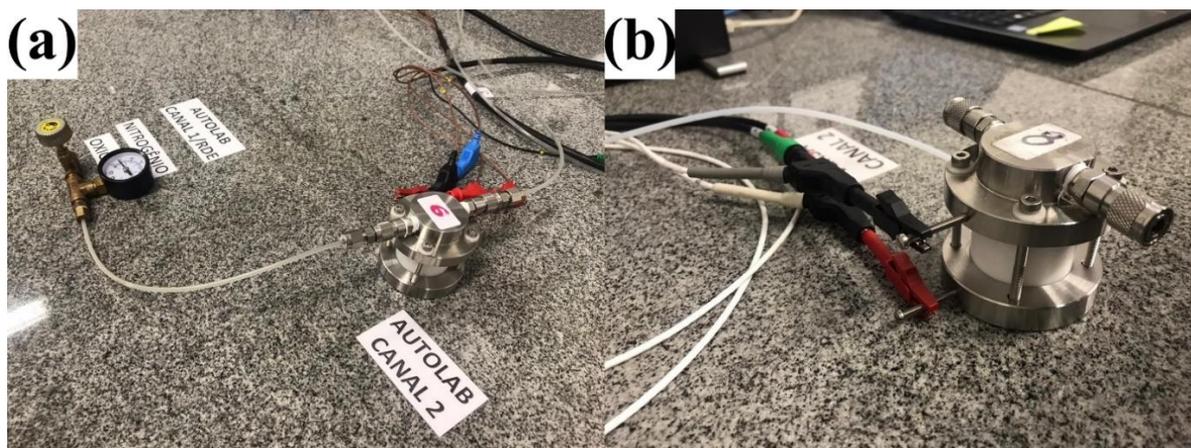
Após a montagem da célula, ela permaneceu em repouso por 72 h dentro da *Glove-box*, seguindo os estudos já feitos pelo grupo de pesquisa do LAB (CARVALHO, 2019), que observou no caso de eletrodos de CNT, esse tempo auxilia na permeação do eletrólito, e conseqüentemente, ocorre a estabilização do potencial de circuito aberto (OCP, do inglês *open circuit potential*) do sistema, e colabora para a obtenção de resultados de capacidade melhores e mais reprodutíveis. Ao final desse tempo, a bateria estava pronta para ser usada nos testes eletroquímicos previamente determinados.

4.3.2. Testes de Descarga Longa

A metodologia empregada nos testes de descarga longa foram as mesmas para todos os testes, com variação apenas nas condições de operação incluindo a vazão de O₂, pressão de O₂ e eletrólito. Primeiramente a bateria, previamente montada com o eletrólito a ser analisado foi levada ao LAB para realização dos testes. Para o sistema aberto, foram encaixadas as conexões de entrada e saída de gás e ajustada a vazão e pressão a serem analisadas, e para o sistema fechado o mesmo método foi adotado, com a diferença que ao atingir a pressão desejada, as conexões foram removidas, mantendo o sistema pressurizado na pressão especificada. O teste foi realizado em um Potenciostato Multi Autolab/M204 em uma configuração de dois eletrodos, no qual o contra eletrodo é curto-circuitado com o eletrodo de

referência e conectado ao coletor de corrente do ânodo (inferior) da célula eletroquímica, e o sensor é curto-circuitado ao eletrodo de trabalho, que é conectado ao coletor de corrente do cátodo (superior) da célula. As conexões utilizadas na célula são mostradas na Figura 10, sendo a Figura 10a referente ao sistema aberto, e a Figura 10b referente ao sistema fechado (CREMASCO, 2017; OLIVEIRA, 2018).

Figura 10 - Ilustração das conexões na célula eletroquímica do sistema aberto (a) e fechado (b)



Fonte: Do Autor.

Com base nos estudos previamente realizados pelo grupo de pesquisa do LAB, os parâmetros fixos utilizados na realização dos testes eletroquímicos de descarga longa são:

- Potencial de Circuito Aberto: 30 min;
- Corrente aplicada: 50 μA ;
- *Cut-off* de descarga: 2,2 V

Após a realização dos testes, as células eletroquímicas foram purgadas com N_2 por 30 min, para que pudessem ser posteriormente abertas dentro da *Glove-box*, sem contaminá-la com O_2 , e os eletrodos de ar então foram armazenados para posterior caracterização, para que os produtos de descarga formados não tivessem contato com a atmosfera (CO_2 e H_2O) e se degradassem em outros produtos, como carbonato ou hidróxido.

4.4. PLANEJAMENTO DOS TESTES

Nessa seção será apresentado o planejamento dos testes do estudo exploratório e o planejamento de experimentos desenvolvido para o sistema aberto e fechado para ambos os eletrólitos, DMSO/ LiClO_4 e TEGDME/ LiClO_4 .

4.4.1. Estudo Exploratório

Um estudo exploratório foi proposto a fim de avaliar o uso do eletrodo de ar com CNT comercial, suportado em papel carbono, quanto a sua montagem, operação e capacidade, além de obter um direcionamento sobre as condições de operação utilizadas no planejamento de experimentos. O primeiro teste foi uma reprodução da condição de operação e eletrólito usualmente utilizados no LAB, 1,5 bar e 0,3 L.min⁻¹ (CREMASCO, 2017; OLIVEIRA, 2018; CARVALHO; 2019). Outros dois testes foram propostos com diferentes valores de pressão e vazão, para avaliar a limitação do aparato experimental, por isso foram propostas as condições de 1,5 bar e 0,2 L.min⁻¹ e 2,5 bar e 0,2 L.min⁻¹, e todos esses testes do estudo exploratório são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3 - Testes propostos do estudo exploratório.

Nº do Teste	Pressão	Vazão	Eletrólito
1	1,5 bar	0,3 L.min ⁻¹	DMSO/LiClO ₄
2	1,5 bar	0,2 L.min ⁻¹	DMSO/LiClO ₄
3	2,5 bar	0,2 L.min ⁻¹	DMSO/LiClO ₄

Fonte: Do Autor.

4.4.2. Planejamento dos Experimentos

O planejamento de experimentos consiste na execução dos experimentos focando em avaliar a influência de determinadas variáveis na resposta do sistema estudado, no caso deste projeto, a capacidade gravimétrica do dispositivo. Para fazer isso com o mínimo de experimentos, pode-se empregar planejamentos fatoriais completos de dois níveis. Além disso, para o cálculo do erro é recomendado a repetição de todos os ensaios, no entanto, o mais comum é a repetição dos ensaios apenas no ponto central, com pelo menos 3 repetições para trabalhar com dois graus de liberdade no cálculo do erro (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001).

Por isso, um planejamento de resultados foi proposto baseado nos resultados obtidos no estudo exploratório com o CNT sobre papel carbono, e considerando que o objetivo era melhorar a capacidade da bateria através da obtenção da melhor condição de operação. Por isso, o mais viável foi adotar um planejamento fatorial de 2 níveis (2ⁿ) com triplicata no ponto central, onde n representa o número de fatores (variáveis), sendo eles a pressão e vazão de oxigênio. Desse modo, para a realização desse experimento, o mesmo foi dividido em dois

grupos, o Sistema Aberto, com fluxo contínuo de oxigênio, e o Sistema Fechado, sem fluxo de oxigênio.

Os valores de pressão e vazão de oxigênio para o planejamento do sistema aberto, são apresentados na Tabela 4, e os ensaios foram propostos com triplicata no ponto central (0,0) para ambos os eletrólitos.

Tabela 4 - Variáveis do Sistema Aberto

Fator	Nível		
	-1	0	+1
Pressão de Oxigênio	1,0 bar	2,0 bar	3,0 bar
Vazão de Oxigênio	0,2 L/min	0,3 L/min	0,4 L/min

Fonte: Do Autor

Os testes eletroquímicos propostos para o sistema aberto utilizando os eletrólitos DMSO/LiClO₄ e TEGDME/LiClO₄ seguiram o planejamento de experimentos proposto, conforme foi mostrado na Tabela 5.

Tabela 5 - Matriz de planejamento para o sistema aberto

Ensaio	Pressão de Oxigênio (bar)	Vazão de Oxigênio (L/min)
1	1,0	0,2
2	1,0	0,4
3	3,0	0,2
4	3,0	0,4
5	2,0	0,3
6	2,0	0,3
7	2,0	0,3

Fonte: Do Autor

Para o caso do sistema fechado, os testes eletroquímicos propostos utilizaram as mesmas pressões propostas no sistema aberto, e além disso, um dos testes eletroquímicos foi realizado em duplicata, a fim de verificar a reprodutibilidade desse ensaio e com isso, a confiabilidade dos resultados obtidos para ambos os eletrólitos. Os testes propostos são mostrados na Tabela 6.

Tabela 6 - Ensaio para o sistema fechado

Ensaio	Pressão de Oxigênio (bar)
1	1,0
2	2,0
3	3,0
4	Repetição

Fonte: Do Autor

4.5. ANÁLISE DOS RESULTADOS

Nesta seção é discutido como foi realizada a análise dos resultados obtidos a partir dos testes eletroquímicos, tanto no cálculo da capacidade gravimétrica, sobrepotencial e caracterização dos eletrodos antes e após a descarga.

4.5.1. Capacidade Gravimétrica

A resposta dos ensaios eletroquímicos de descarga foi o potencial da célula (em V), em função do tempo de descarga (em segundos), que foi obtida a partir do potenciostato. Com isso, foi possível calcular a capacidade gravimétrica de descarga (em mAh/g), considerando o tempo total de descarga (em horas), a corrente elétrica sob a qual a análise foi realizada (em mA), e a massa de material ativo presente no eletrodo de ar (em g), conforme mostrado na Equação 12 (CREMASCO, 2017; OLIVEIRA, 2018).

$$\text{Capacidade gravimétrica (mAh.g}^{-1}\text{)} = \frac{\text{corrente (mA)} \times \text{tempo(h)}}{\text{massa material ativo (g)}} \quad (12)$$

Além disso, como todos os testes de descarga longa foram realizados sob a mesma corrente (50 μA) e a massa dos eletrodos é a mesma (0,30 mg), pode-se obter a densidade de corrente aplicada ao sistema, de modo que a Equação 12 pode ser simplificada na Equação 13, na qual a capacidade é função apenas do tempo de descarga.

$$\text{Capacidade gravimétrica (mAh.g}^{-1}\text{)} = 166,67 \text{ mA.g}^{-1} \times \text{tempo(h)} \quad (13)$$

4.5.2. Sobrepotencial

O sobrepotencial de descarga de cada teste foi calculado a fim de se analisar como cada condição de operação influenciava nesse parâmetro, sendo calculado a partir do potencial de descarga em relação ao potencial padrão da bateria de Li-O₂. No caso do potencial de descarga, o mesmo foi obtido a partir do perfil de descarga, no qual foi determinado o platô em que ela ocorria. E o potencial padrão da bateria é um dado pelo potencial de formação do peróxido de lítio, no qual o valor é de 2,96 V. Sendo assim o sobrepotencial de descarga é calculado a partir da Equação 14.

$$\text{Sobrepotencial de descarga (V)} = \text{Potencial de descarga (V)} - 2,96 \text{ V} \quad (14)$$

4.5.3. Caracterização dos Eletrodos

As técnicas empregadas na caracterização dos eletrodos antes e após a descarga foram a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e a Espectroscopia Raman. A MEV caracterizou os eletrodos através da análise morfológica de seus componentes, tanto do eletrodo, quanto dos produtos formados sobre ele, no qual seu princípio de funcionamento é baseado em um feixe de elétrons que explora a superfície da amostra, e tem como resposta a interação deste com a superfície, resultando em um sinal de imagem (KESTENBAC; BOTA FILHO, 1994; DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

Para a realização das análises de MEV, as amostras foram colocadas sobre um porta-amostra apropriado dentro da *Glove-box*, para evitar a sua contaminação, e com isso as amostras só tinham contato com o ambiente no momento da análise. Essa análise foi realizada em dois microscópios diferentes onde obteve-se imagens dos eletrodos em diferentes ampliações. Os microscópios utilizados foram o *FEI* modelo *Inspect F50* do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) vinculado ao Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM) e o *Hitachi* modelo *S-3400N* do Centro de Componentes Semicondutores e Nanotecnologias (CCSNano) vinculado a Faculdade de Engenharia Elétrica e Computação (FEEC) da Unicamp.

A técnica de espectroscopia Raman foi utilizada para caracterizar os eletrodos indicando se há formação de produtos de descarga nas amostras, e quais são os produtos formados. A espectroscopia Raman baseia-se na interação da radiação eletromagnética com a

matéria, sendo uma técnica fotônica de alta resolução que consegue dar informações químicas e estruturais, e a resposta é um espectro que mostra a sua composição molecular, através do espalhamento Raman, ou seja, do espalhamento inelástico da luz incidente (SALA, 2008).

Para a realização das análises de espectroscopia Raman, os eletrodos foram colocados dentro de porta amostras para que não tivessem contato com o ambiente durante a análise, uma janela de safira foi utilizada para permitir a passagem do laser do Raman e obtenção das bandas dos compostos da amostra, e pelo motivo de que a safira é inerte com o lítio e seus produtos, o que evita qualquer tipo de modificação dos mesmos durante a análise.

As análises de Espectroscopia Raman foram conduzidas em um equipamento da marca *Renishaw* modelo *inVia Raman Microscope*, utilizando o laser de comprimento de onda de 633 nm disponível no laboratório *Carbon SciTech Labs* da FEEC da Unicamp, o qual as condições de análise foram uma ampliação de 50 X da objetiva do microscópio, 10% da potência do laser, 80 s de tempo de exposição e 5 acumulações.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos, incluindo os resultados iniciais, os resultados para o sistema aberto e fechado, incluindo a capacidade gravimétrica, sobrepotencial e caracterização dos eletrodos.

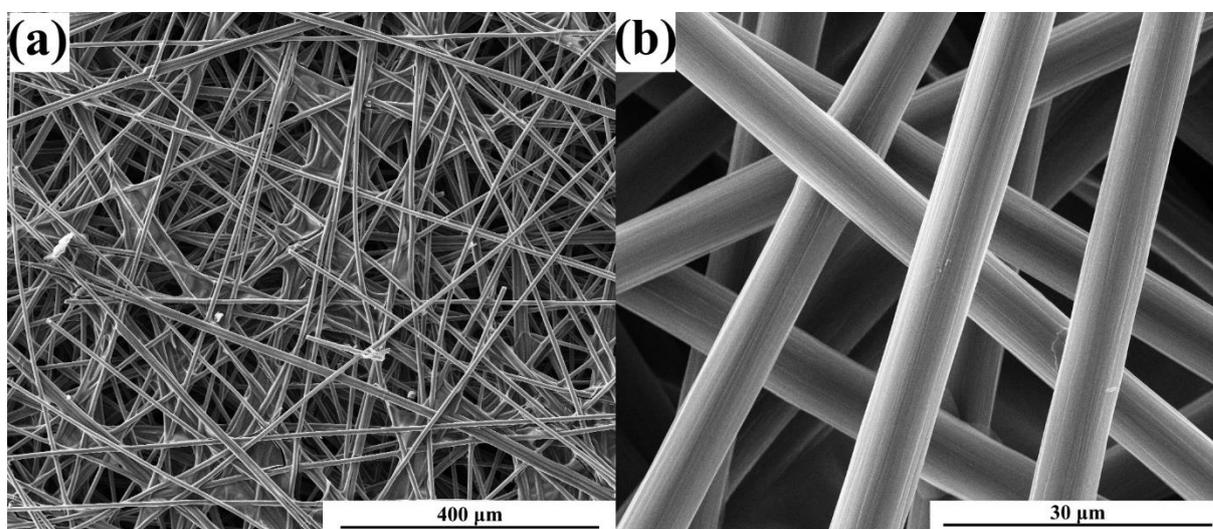
5.1. TESTES INICIAIS

Nesta seção são mostrados os resultados iniciais do trabalho, incluindo a caracterização do eletrodo de ar e o estudo exploratório.

5.1.1. Eletrodo de Ar

O eletrodo de ar desse trabalho é composto de CNT sobre Papel Carbono, no qual o CNT é o material ativo do eletrodo e o Papel Carbono age apenas como o substrato conforme reportado em outros estudos (SHIN et al., 2002; WANG; WAJE; YAN, 2005; KHOSRAVI; AMINI, 2010; GANAPATHY et al., 2014), e além disso, sua contribuição para a capacidade da bateria é considerada desprezível, quando comparado aos nanotubos de carbono estudados no presente trabalho, e isso também já foi confirmado em outro estudo (SI et al., 2013). Por isso, inicialmente foi investigada a morfologia do papel carbono usado como substrato a partir da MEV, conforme mostrado na Figura 11.

Figura 11 - Imagens de MEV em diferentes ampliações (a, b) do papel carbono.

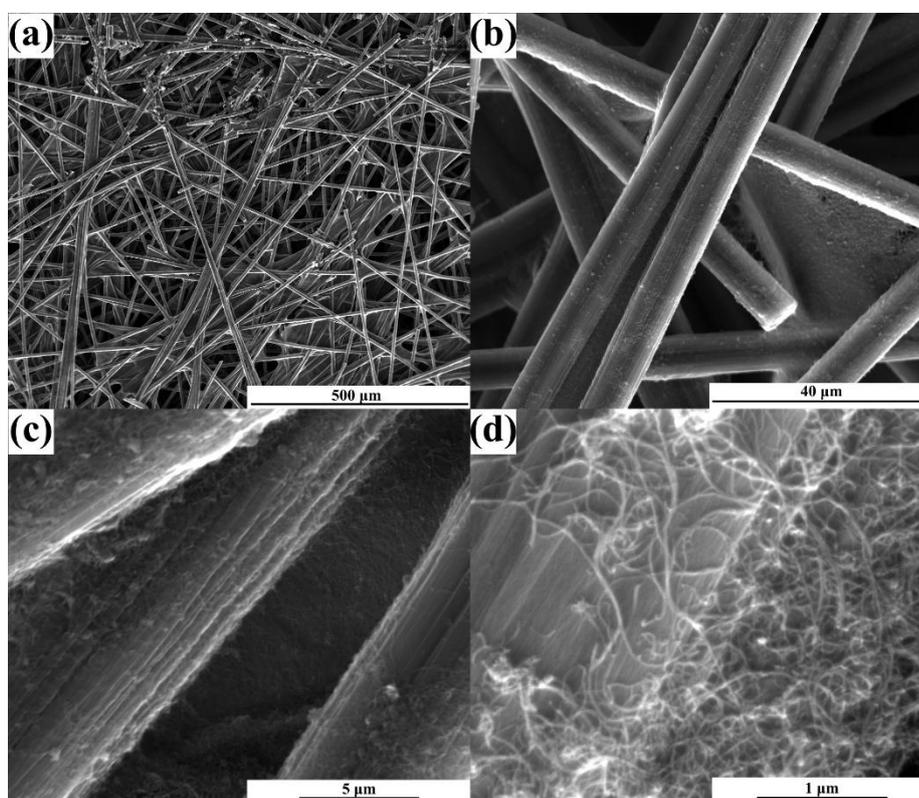


Fonte: Do Autor

Como pode ser observado na Figura 11, as fibras que compõem o Papel Carbono podem ser identificadas nas diferentes ampliações (Figura 11a e b) e elas se entrelaçam para formar a folha de carbono. Além disso, é possível ver alguns pontos com aglomerados, principalmente na Figura 14a, que se trata do *Teflon*, o polímero utilizado durante o processo de fabricação (THERMOFISHER SCIENTIFIC, 2020).

Além disso, o eletrodo de ar (Papel Carbono com CNT) foi caracterizado antes da realização dos testes eletroquímicos para verificar a sua morfologia, e ter um padrão de comparação com os resultados após a descarga. A morfologia do eletrodo de ar é mostrada na Figura 12.

Figura 12 - Imagens de MEV em diferentes ampliações (a, b, c, d) do eletrodo de ar.

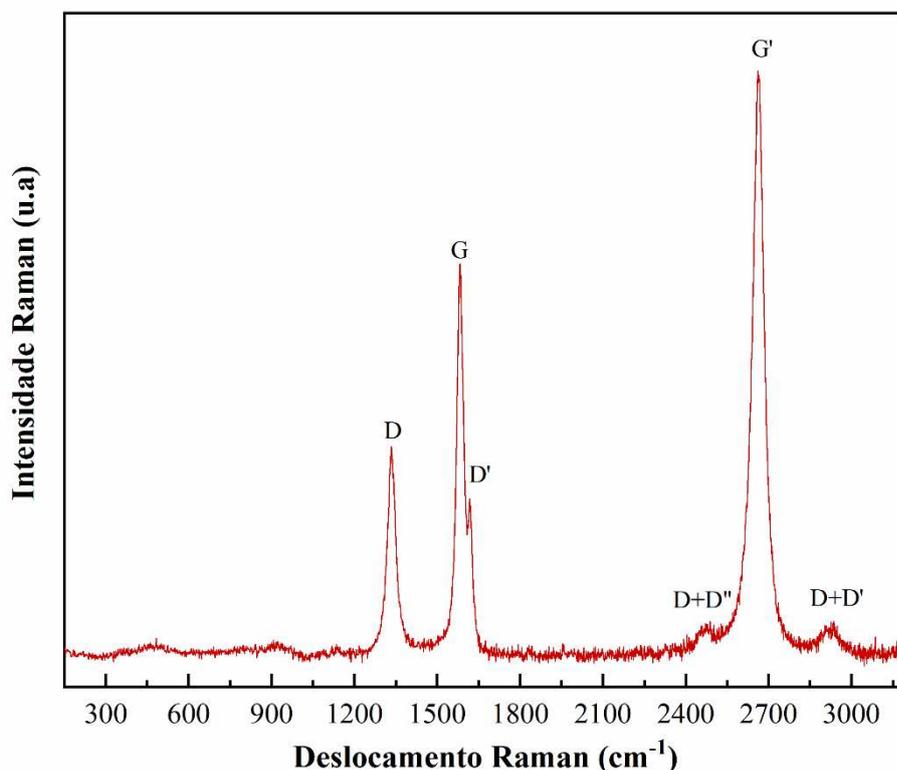


Fonte: Do Autor

As imagens de MEV (Figura 12) mostram a presença dos nanotubos sobre as fibras de papel carbono, e isso pode ser visto nas diferentes ampliações (Figura 12b, c, d) além disso é possível verificar que os CNTs se distribuem de modo homogêneo ao longo das fibras do papel carbono, principalmente na Figura 12d, e isso indica que o eletrodo de ar, do ponto de vista morfológico foi bem construído.

O eletrodo de ar também foi caracterizado via espectroscopia Raman, conforme mostrada na Figura 13, a fim de se analisar a composição do mesmo e posteriormente comparar com os eletrodos após a descarga.

Figura 13 - Espectro Raman do eletrodo de ar.

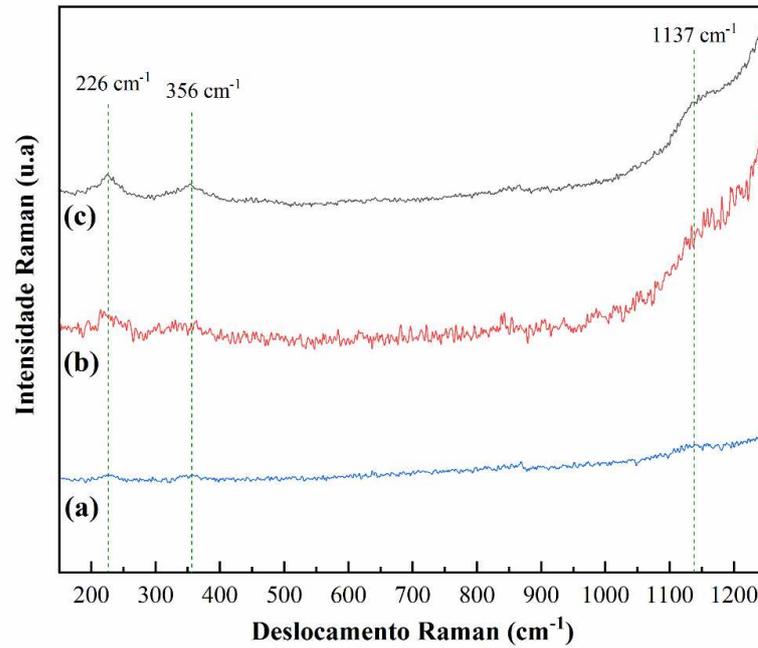


Fonte: Do Autor.

O espectro do eletrodo de ar (Figura 13) mostra a presença das bandas características dos nanotubos de carbono, que é o material ativo, sendo eles representados pela Banda G (Grafite) e Banda D (Defeitos), no qual há a presença de bandas características de CNT, D (1327 cm^{-1}), G (1575 cm^{-1}), D' (1615 cm^{-1}), G' (2662 cm^{-1}), D+D'' (2463 cm^{-1}) e D+D' (2932 cm^{-1}) (ZDROJEK et al., 2004; DRESSELHAUS et al., 2005). Além disso, notou-se a presença de outras bandas no espectro Raman desse eletrodo, como mostrado na Figura 14.

Sendo assim, como pode ser observado na Figura 14, o espectro do eletrodo de ar (Figura 14c), mostra a presença de três bandas adicionais na região dos produtos de interesse das baterias de Li-O₂, localizadas na região de 226 cm^{-1} , 356 cm^{-1} e 1137 cm^{-1} , sendo que comparando com os espectros do papel carbono (Figura 14a) e do CNT (Figura 14b), esses picos podem ser atribuídos principalmente a este último, pois apresenta picos semelhantes ao observado para o eletrodo.

Figura 14 - Espectro Raman do papel carbono (a), CNT (b) e Eletrodo de ar (c).

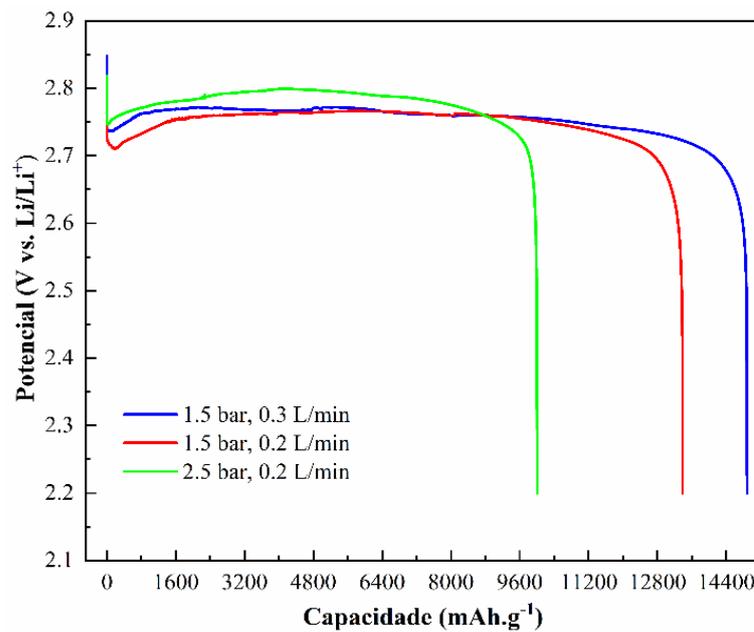


Fonte: Do Autor.

5.1.2. Estudo Exploratório

Os resultados obtidos para os testes de descarga longa do estudo exploratório são os perfis de descarga, como mostrados na Figura 15.

Figura 15 - Perfis de descarga dos testes referentes ao estudo exploratório



Fonte: Do Autor.

Analisando os perfis de descarga (Figura 15) nota-se que ao diminuir a vazão de 0,3 para 0,2 L.min⁻¹ mantendo-se pressão constante, houve uma pequena diminuição da capacidade da bateria, de 14919 para 13389 mAh.g⁻¹. No entanto, como não foram feitas repetições, não é possível determinar se esse comportamento é significativo.

Por outro lado, quando a vazão foi mantida e a pressão aumentou 1,5 para 2,5 bar, houve uma diminuição significativa da capacidade, de 13389 para 10019 mAh.g⁻¹. Tal comportamento é o contrário do que era esperado pela literatura (GENG et al., 2016; TAN et al., 2017), mas esses estudos não fornecem informações sobre o fluxo de oxigênio, o que é um indicativo da influência dessa variável na capacidade. Sendo que esse comportamento pode ser justificativo pelo aumento do arraste de eletrólito, devido a maior pressão de saída do gás.

Dessa maneira, a partir desses resultados, conclui-se que era possível aumentar a pressão e diminuir a vazão de oxigênio no aparato experimental do LAB, e também que, a variação da pressão e vazão levou a variação capacidade, o que era esperado pela literatura. Por isso, esses resultados auxiliaram na escolha das condições de operação do sistema aberto e fechado.

5.2. SISTEMA ABERTO

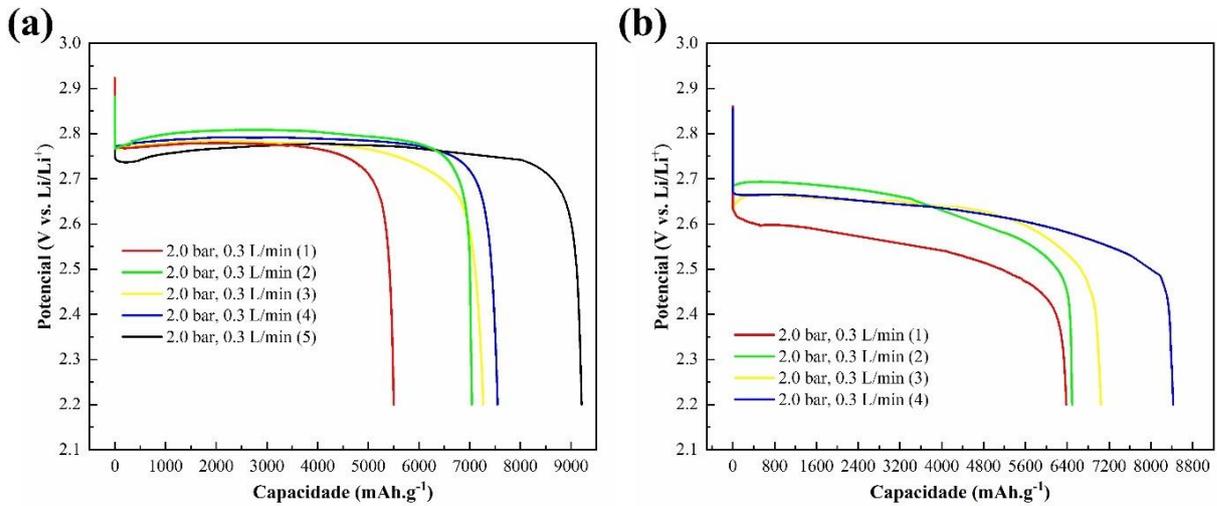
Nesta seção são mostrados os resultados referentes aos testes eletroquímicos do planejamento de experimentos do sistema aberto para ambos os eletrólitos, DMSO/LiClO₄ e TEGDME/LiClO₄, incluindo a capacidade gravimétrica, sobrepotencial de descarga e caracterização dos eletrodos.

5.2.1. Capacidade Gravimétrica

Os testes eletroquímicos para o sistema aberto utilizando os eletrólitos DMSO/LiClO₄ e TEGDME/LiClO₄ seguiram o planejamento de experimentos proposto. Os perfis de descarga dos pontos centrais, 2,0 bar e 0,3 L.min⁻¹, para ambos os eletrólitos são mostrados na Figura 16.

Como pode ser observado nos perfis de descarga tanto para o DMSO (Figura 16a) quanto para o TEGDME (Figura 16b), apesar de inicialmente ter sido proposto a triplicata do ponto central, houve uma dificuldade na reprodutibilidade dos testes. Por isso, no caso do DMSO foram realizados os cinco testes, e para o TEGDME os quatro testes no ponto central.

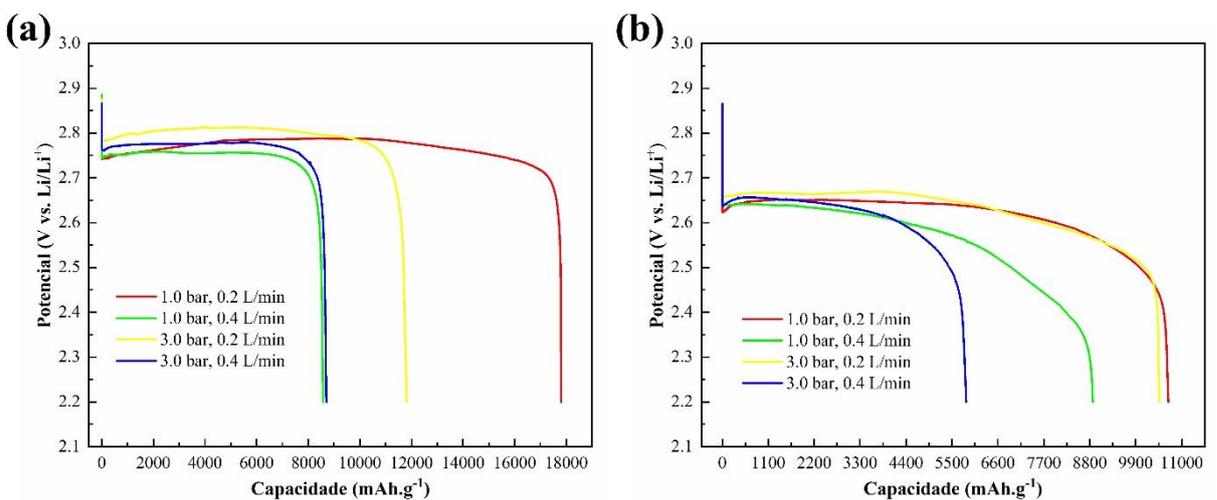
Figura 16 - Perfis de descarga dos pontos centrais do sistema aberto para o DMSO/LiClO₄ (a) e o TEGDME/LiClO₄ (b).



Fonte: Do Autor.

Além disso, os perfis de descarga dos outros pontos do planejamento do sistema aberto para ambos os eletrólitos são mostrados na Figura 17, nos quais as condições são 1,0 bar e 0,2 L.min⁻¹; 1,0 bar e 0,4 L.min⁻¹; 3,0 bar e 0,2 L.min⁻¹; 3,0 bar e 0,4 L.min⁻¹.

Figura 17 - Perfis de descarga dos outros testes do sistema aberto para o DMSO/LiClO₄ (a) e o TEGDME/LiClO₄ (b).

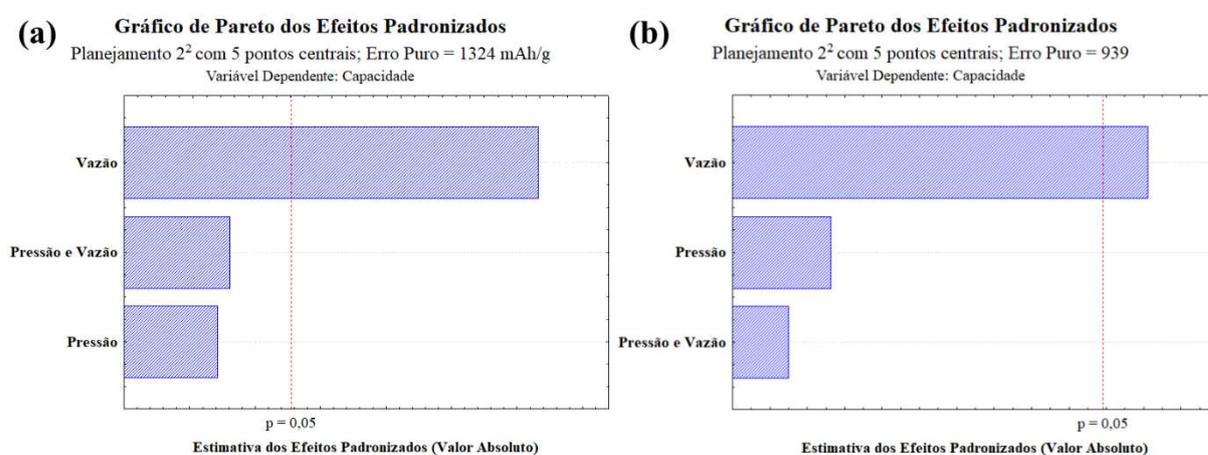


Fonte: Do Autor.

Com isso, a partir dos resultados de capacidade obtidos a partir do perfil de descarga do planejamento de experimentos do sistema aberto, mostrados na Figura 16 e 17, é possível fazer uma análise estatística da significância dos resultados obtidos através do gráfico Pareto.

Esse tipo de gráfico permite analisar graficamente as variáveis estudadas, no qual a significância das mesmas é dada pelo p-valor, que é a probabilidade do erro ao aceitar o valor observado pelo planejamento como válido, sendo que quanto maior esse valor, menor a confiança que o erro é significativo. Geralmente, em áreas de pesquisa o valor de $p = 0,05$ é o mais aceitável, ou seja, existe no máximo 5% de probabilidade que as variáveis observadas sejam devido ao acaso. Por isso, a análise estatística foi realizada no *software* Statistica com significância de 95%, e p-valor igual a 0,05, e os resultados obtidos são mostrados na Figura 18 (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001).

Figura 18 - Gráfico de Pareto com 95% de significância do sistema aberto para o DMSO (a) e o TEGDME (b).

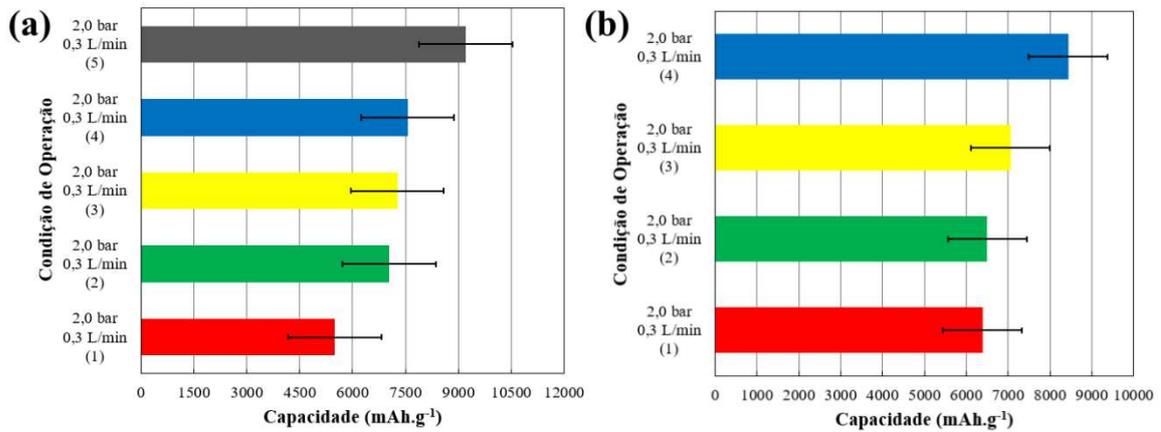


Fonte: Do Autor.

Analisando o Gráfico de Pareto tanto para o DMSO (Figura 18a) e o TEGDME (Figura 18b), pode-se verificar com 95% de significância que apenas a vazão é significativa na capacidade gravimétrica do sistema aberto, de modo que para esta análise nem a pressão ou a interação da pressão com a vazão são significantes. Esse resultado é muito promissor já que mostra a maior influência da vazão em baterias de Li-O₂, algo pouco discutido na literatura dessa área.

No entanto, apenas a análise estatística é insuficiente para entender como a bateria se comporta devido a influência de cada condição de operação, por isso, foi realizada uma análise da tendência dos resultados, sendo utilizado um gráfico de barras obtido a partir das capacidades do sistema aberto, o qual ainda inclui uma barra de erros calculada a partir dos pontos centrais. Com isso, primeiramente foram analisadas as capacidades dos pontos centrais através do gráfico mostrado na Figura 19.

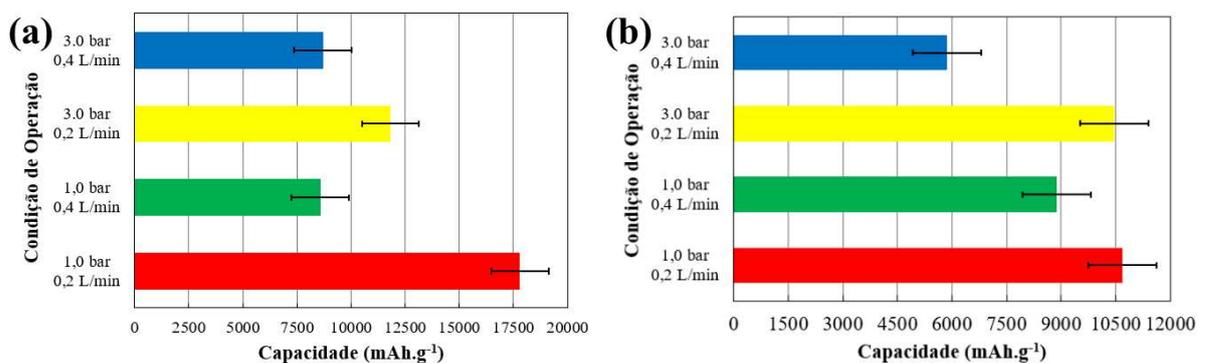
Figura 19 - Capacidade gravimétrica dos pontos centrais do sistema aberto para o DMSO/LiClO₄ (a) e o TEGDME/LiClO₄ (b).



Fonte: Do Autor.

Analisando as capacidades gravimétricas dos pontos centrais do sistema aberto, nota-se que no caso do DMSO (Figura 19a) a variação dos resultados foi bem significativa, no qual a média foi de $7316 \text{ mAh.g}^{-1} \pm 1324 \text{ mAh.g}^{-1}$, onde os valores de cada teste foram 5502, 7045, 7268, 7556 e 9209 mAh.g^{-1} , e no caso do TEGDME (Figura 19b) a variação dos resultados foi um pouco menor em relação ao DMSO, com média de $7096 \text{ mAh.g}^{-1} \pm 939 \text{ mAh.g}^{-1}$, e os valores de cada teste foram de 6503, 6391, 7056 e 8435 mAh.g^{-1} . Essa variabilidade que ocorreu para ambos os eletrólitos pode ser explicada pela dificuldade de reprodutibilidade dos eletrodos, pois apesar da tinta se distribuir uniformemente, os eletrodos não são idênticos. Com isso, a partir do desvio padrão obtido pelos pontos centrais, uma análise de tendência foi obtida a partir dos resultados de perfil de descarga, conforme mostrado na Figura 20.

Figura 20 - Capacidade gravimétrica dos outros testes sistema aberto para o DMSO/LiClO₄ (a) e o TEGDME/LiClO₄ (b).



Fonte: Do Autor.

No caso do TEGDME, quando a pressão aumentou de 1,0 para 3,0 bar, não houve diferença significativa entre as capacidades (a variação foi menor que o desvio padrão), variando de 10685 a 10472 mAh.g⁻¹, e isso pode ser explicado pela limitação do sistema, causada pela passivação do ânodo de lítio metálico, que foi observada quando a célula eletroquímica foi desmontada, conforme mostrado na Figura 21.

Figura 21 – Ânodo de lítio metálico na célula eletroquímica após a descarga utilizando o eletrólito TEGDME/LiClO₄.



Fonte: Do Autor.

A película que foi observada sobre o anodo de lítio metálico (Figura 21), pode ocorrer de duas maneiras: pela reação química do solvente TEGDME com o O₂ ou pela reação eletroquímica com o radical O₂⁻, e as suas consequências para a bateria é que preveni o contato entre o lítio e eletrólito, levando a limitação das reações eletroquímicas que ocorrem na bateria, e por consequência, limita sua capacidade da bateria, conforme observado por outros estudos (SHUI et al., 2013; YAO et al., 2016). No entanto, como foi observado uma tendência de queda de potencial de descarga após 20h de experimentos para todos as condições estudadas, há um indicativo de que há maior contribuição da reação eletroquímica na formação dessa película.

No caso da vazão fixa em 0,4 L.min⁻¹ e comparando as pressões, no caso do DMSO, nota-se que as capacidades foram praticamente equivalentes, dentro do desvio padrão, com valores de 8579 mAh.g⁻¹ para 1,0 bar e de 8704 mAh.g⁻¹ para 3,0 bar, e isso pode ser explicado pela elevada vazão utilizada, que limitava a capacidade independentemente da pressão, devido ao elevado arraste do eletrólito (ZHANG; FOSTER; READ, 2010). E para o TEGDME houve uma diferença significativa na capacidade de 8880 mAh.g⁻¹ para 1,0 bar e de 5852 mAh.g⁻¹ para 3,0 bar, e esse fato pode ser explicado pelo ataque ao lítio, que pode ter sido acelerado para essa condição, e prejudicado a capacidade (SHUI et al., 2013; YAO et al., 2016).

Para a pressão de 1,0 bar e comparando as vazões, é possível perceber que com o aumento da vazão, houve uma diminuição significativa da capacidade, para o DMSO, os valores

foram de 17801 mAh.g⁻¹ para 0,2 L.min⁻¹ e de 8579 mAh.g⁻¹ para 0,4 L.min⁻¹, e para o TEGDME, os valores foram de 10685 mAh.g⁻¹ para 0,2 L.min⁻¹ e de 8880 mAh.g⁻¹ para 0,4 L.min⁻¹. Esse comportamento era esperado, pois uma maior vazão resulta em maior arraste do eletrólito, que por consequência diminui a capacidade (MOHAZABRAD; WANG; LI, 2017; DONG et al., 2018).

mesmo comportamento foi verificado quando a pressão era 3,0 bar e comparou-se as capacidades de cada vazão, onde no caso do DMSO as capacidades foram de 11820 mAh.g⁻¹ para 0,2 L.min⁻¹ e de 8704 mAh.g⁻¹ para 0,4 L.min⁻¹, e para o TEGDME as capacidades foram de 10472 mAh.g⁻¹ para 0,2 L.min⁻¹ e de 5852 mAh.g⁻¹ para 0,4 L.min⁻¹. Em comparação com a pressão de 1,0 bar, para o DMSO, a variação da capacidade foi menos significativa, provavelmente causado pela maior pressão, que diminuiu a influência da vazão, e com isso a diferença entre as capacidades foram inferiores, mas significativa. No caso do TEGDME, a influência da pressão foi mais significativa, e isso pode ser explicado pela degradação mais acelerada do ânodo de lítio devido a maior quantidade de gás no sistema (SHUI et al., 2013; YAO et al., 2016).

Em resumo, para o sistema aberto com o eletrólito DMSO/LiClO₄ e TEGDME/LiClO₄, a variável que mais influenciou na capacidade gravimétrica da bateria foi a vazão, e isso foi verificado pelo estudo de Mohazabrad, Wang e Li (2017). Além disso, comparando os resultados para ambos os solventes, os do DMSO foram melhores que os do TEGDME para as mesmas condições, como já verificado por Christy et al. (2017). E o melhor resultado foi a condição de 1,0 bar e 0,2 L.min⁻¹.

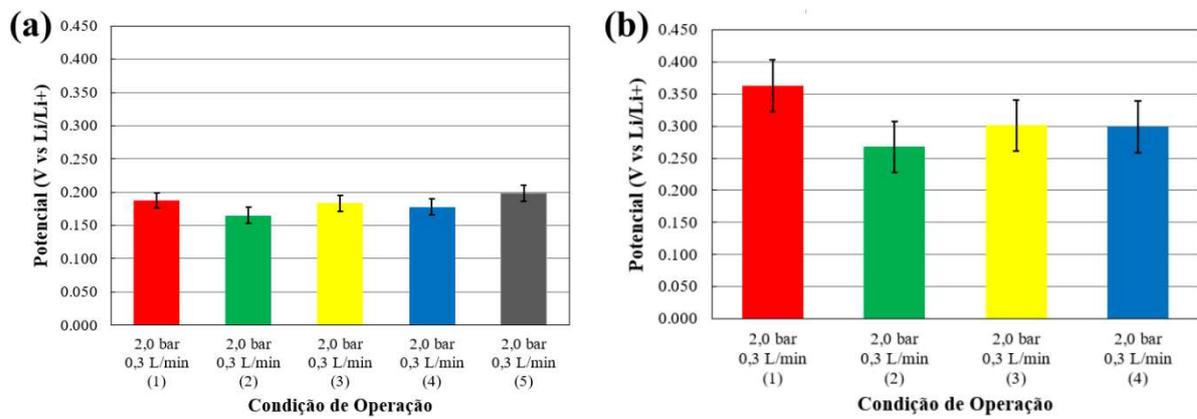
5.2.2. Sobrepotencial de Descarga

O sobrepotencial de descarga de cada condição foi calculado através da Equação 14, de modo que os resultados obtidos para os pontos centrais do sistema aberto são representados através de um gráfico de colunas com a respectiva barra de erros associada aos testes, como mostrado na Figura 22.

Observando os sobrepotenciais de descarga dos pontos centrais do sistema aberto pode-se notar que para o DMSO (Figura 22a) a média foi de $0.182 \pm 0,012$ V vs. Li/Li⁺, com valores de 0,188, 0,165, 0,184, 0,178 e 0,199 V vs. Li/Li⁺, desse modo, o desvio padrão dos valores foi pequeno, segunda casa decima. Já para o TEGDME (Figura 22b) a média foi de $0,308 \pm 0,040$ V vs. Li/Li⁺, com valores de 0,363, 0,268, 0,301, 0,299 V vs. Li/Li⁺, com isso o

desvio padrão dos resultados foi bem maior, cerca de três vezes mais que o DMSO, e os sobrepotenciais são bem maiores também. Essa diferença nos sobrepotenciais de descarga dos eletrólitos foi mostrada no estudo de Christy et al. (2017), mas sem explicações do porquê isso ocorre, sendo que uma possível explicação é o ataque do TEGDME ao lítio, que limita as reações eletroquímicas (SHUI et al., 2013; YAO et al., 2016). Além disso, outro fator que pode ter influenciado na variabilidade dos resultados, é a morfologia dos eletrodos.

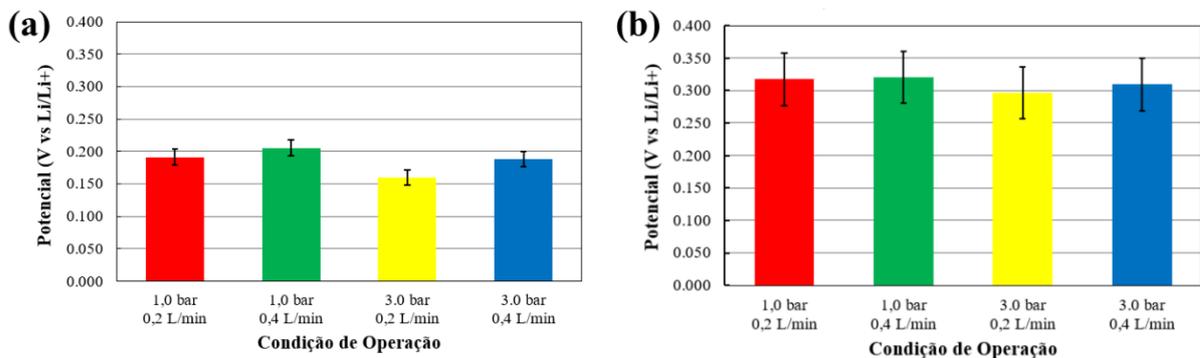
Figura 22 - Sobrepotencial de descarga dos pontos centrais do sistema aberto para o DMSO/LiClO₄ (a) e TEGDME/LiClO₄ (b).



Fonte: Do Autor.

A mesma análise foi realizada para os testes do sistema aberto, através do gráfico mostrado na Figura 23.

Figura 23 - Sobrepotencial de descarga dos outros testes do sistema aberto para o DMSO/LiClO₄ (a) e TEGDME/LiClO₄ (b).



Fonte: Do Autor.

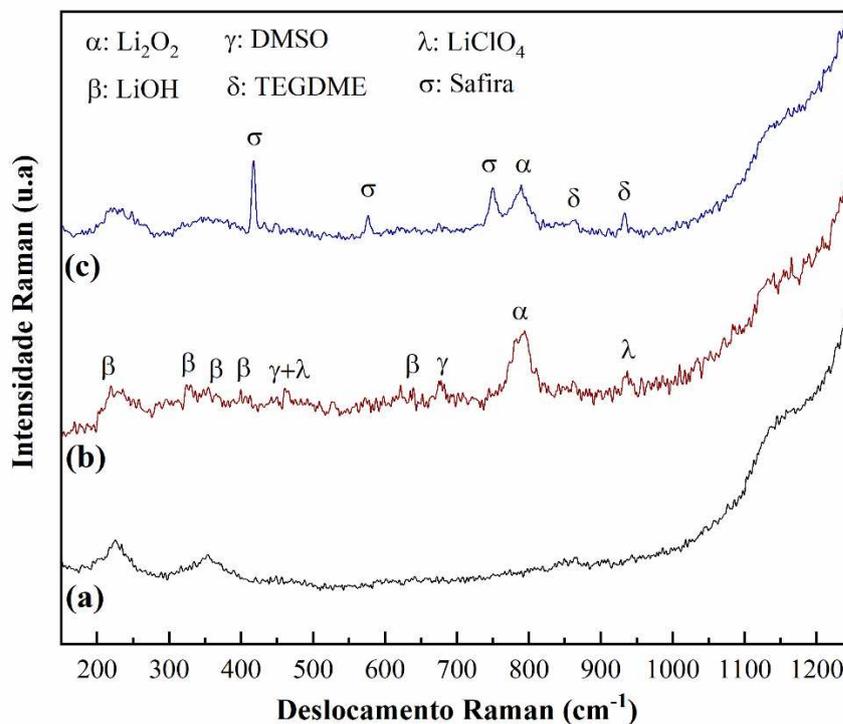
O sobrepotencial do sistema aberto para o DMSO (Figura 23a) foram de 0,191, 0,206, 0,160 e 0,188 V vs. Li/Li⁺, e para o TEGDME (Figura 23b) foram de 0,317, 0,320, 0,296

e 0,309 V vs. Li/Li⁺, para as condições de 1,0 bar e 0,2 L.min⁻¹, 1,0 bar e 0,4 L.min⁻¹, 3,0 bar e 0,2 L.min⁻¹, 3,0 bar e 0,4 L.min⁻¹, respectivamente. A partir disso, pode-se notar que para ambos os eletrólitos, não houve mudança significativa do sobrepotencial com a mudança de condição de operação, pois todos os valores estão dentro do desvio padrão experimental, no caso do TEGDME, ou muito próximos do desvio, no caso do DMSO. Além disso, como foi observado para o ponto central, nesses testes o sobrepotencial de descarga do DMSO é menor que o do TEGDME, pelos mesmos motivos já apresentados.

5.2.3. Caracterização do Eletrodo de Ar

Os eletrodos de ar de um dos pontos centrais e o melhor resultado do sistema aberto foram caracterizados para analisar sua morfologia, através da MEV, quanto identificar os produtos de descarga formados, através da espectroscopia Raman. Com isso, primeiramente foi analisado o espectro Raman do ponto central para o DMSO e TEGDME, conforme mostrado na Figura 24.

Figura 24 - Espectro Raman do eletrodo de ar virgem (a) e do ponto central do sistema aberto para o DMSO/LiClO₄ (b) e TEGDME/LiClO₄ (c)

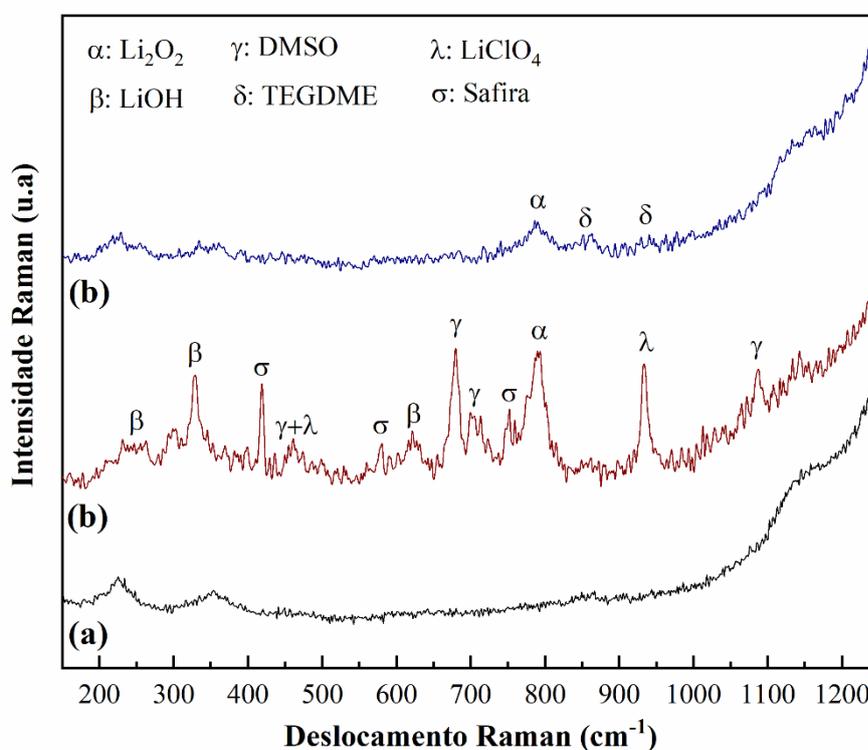


Fonte: Do Autor.

Analisando o espectro do eletrodo descarregado do DMSO (Figura 24b) os picos identificados mostram a presença do LiOH em 217, 329, 395 e 625 cm^{-1} , Li_2O_2 em 789 cm^{-1} , DMSO em 676 cm^{-1} , LiClO_4 em 933 cm^{-1} e DMSO/ LiClO_4 em 460 cm^{-1} . No caso do espectro do eletrodo descarregado do TEGDME (Figura 24c) os picos identificados mostram a presença do Li_2O_2 em 789 cm^{-1} , TEGDME em 855 e 935 cm^{-1} , janela de safira em 418, 575 e 747 cm^{-1} (GITTLESON; RYU; TAYLOR, 2014; GITTLESON et al., 2015; YANG et al., 2019).

O espectro Raman da melhor condição do sistema pressurizado aberto, que foi a mesma para ambos os eletrólitos, 1,0 bar e 0,2 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$, é mostrado na Figura 25.

Figura 25 - Espectro Raman do eletrodo de ar virgem (a) e da condição de 1,0 bar e 0,2 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ do sistema aberto para o DMSO/ LiClO_4 (b) e TEGDME/ LiClO_4 (c).



Fonte: Do Autor.

Da mesma maneira que foi feito para o ponto central, foi analisado o espectro do eletrodo descarregado do DMSO para a melhor condição do sistema aberto (Figura 25b) no qual os picos identificados mostram a presença do LiOH em 217, 329 e 625 cm^{-1} , Li_2O_2 em 789 cm^{-1} , janela de safira em 418, 578 e 752 cm^{-1} , DMSO em 676, 700 e 1087 cm^{-1} , LiClO_4 em 933 cm^{-1} , DMSO/ LiClO_4 em 460 cm^{-1} e janela de safira em 418, 575 e 747 cm^{-1} . No caso do eletrodo descarregado contendo TEGDME, Figura 25c, os picos identificados mostram a presença do

Li_2O_2 em 789 cm^{-1} e TEGDME em 855 e 935 cm^{-1} (GITTLESON; RYU; TAYLOR, 2014; GITTLESON et al., 2015; YANG et al., 2019).

Logo, para o sistema aberto de ambos os eletrólitos nota-se a presença dos produtos de descarga Li_2O_2 , no caso do DMSO também foi identificado a presença do LiOH , além dos compostos que formam o eletrólito, DMSO e LiClO_4 , e no caso do TEGDME, o solvente foi identificado, e os picos da safira apareceram ou não em algumas análises dependendo da maneira que foi feito o foco no microscópio do Raman durante a análise.

O produto de descarga LiOH em baterias apróticas, que é o caso deste estudo, foi observado apenas em trabalhos que estudavam atmosfera úmida (GUO et al., 2014; WU et al., 2016) ou quando o eletrólito tinha a presença de água (KWABI et al., 2016; ZHU et al., 2017), e como nesse estudo o oxigênio usado é puro, o que pode explicar a presença da água é o eletrólito, tanto no DMSO, o qual a pureza é elevada ($>99,9\%$), que mesmo com o uso da zeólita, ainda pode ter restado uma pequena quantidade, que foi suficiente para permitir a reação com o lítio e formação desse composto, ou pode ser ainda devido à presença de água adsorvida no eletrodo de ar, indicando que o mesmo deve ser seco na estufa antes de ser utilizado nos testes. No caso do TEGDME não houve a presença desse produto, o que pode ter ocorrido pela reação desse composto com a água possivelmente presente no eletrólito sobre a superfície do ânodo. Já o Li_2O_2 é o principal produto de baterias Li-O_2 apróticas, por isso sua presença era esperado pela literatura (KRAYTSBERG; EIN-ELI, 2011; TAN et al., 2017).

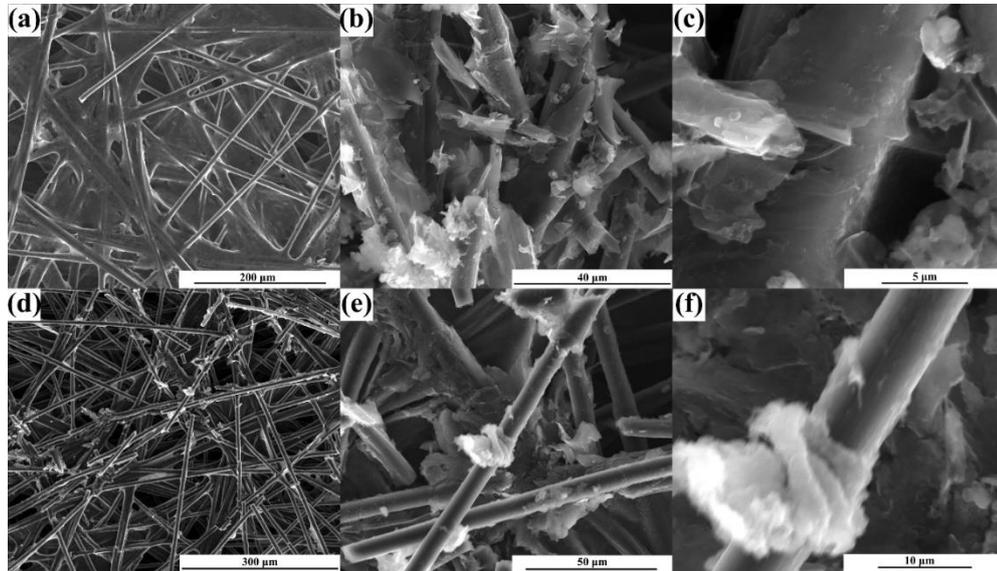
A morfologia dos eletrodos foi verificada através da análise da MEV, como mostrado na Figura 26 que apresenta as imagens em diferentes ampliações para o eletrodo do ponto central do DMSO, Figura 26 (a, b, c), e do TEGDME, Figura 26 (d, e, f).

Analisando as imagens do MEV para o ponto central, condição de operação $2,0\text{ bar}$ e $0,3\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, tanto para o DMSO (Figura 26a, b, c) quando para o TEGME (Figura 26d, e, f) pode-se observar que a superfície eletrodo de ar ficou recoberta com produtos de descarga, em mais intensidade para o DMSO, Figura 26a, do que para o TEGDME, Figura 26d. Quando são analisadas as imagens com maior ampliação, tanto para o DMSO, Figura 26 (b, c), quanto para o TEGDME, Figura 26 (e, f) nota-se a presença de estruturas sobre as fibras do papel carbono que não possuem uma estrutura definida, com base no que é reportado pela literatura (MA et al., 2015).

Os eletrodos dos melhores resultados do sistema aberto, condição de $1,0\text{ bar}$ e $0,2\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, também tiveram sua morfologia analisada através da MEV para cada um dos

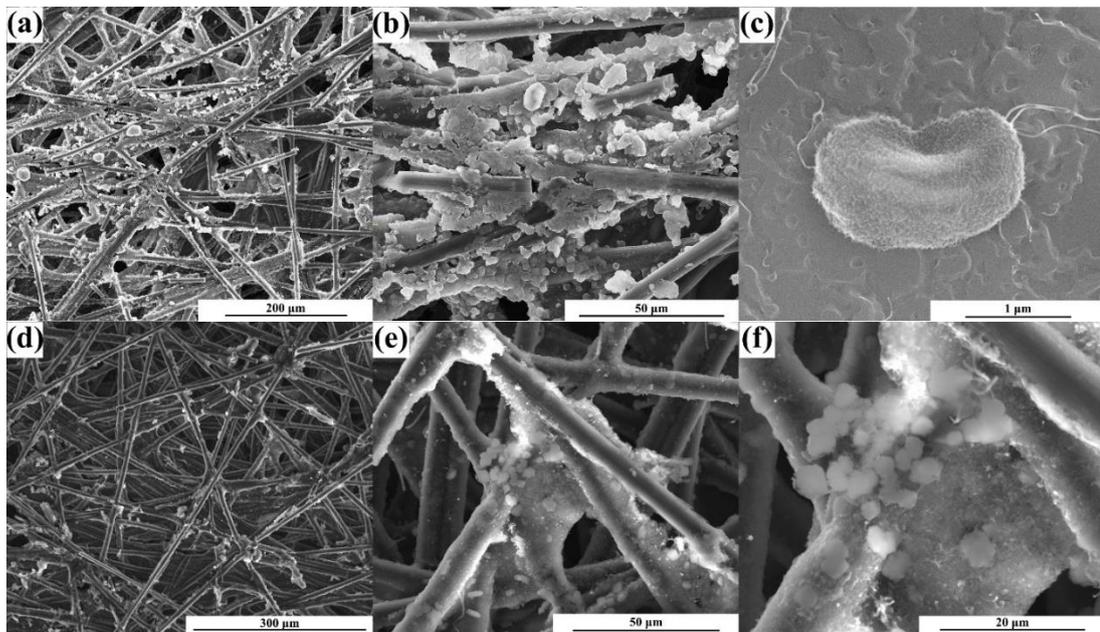
eletrólitos, e os resultados em diferentes ampliações são mostrados na Figura 27 (a, b, c) para o DMSO, e Figura 27 (d, e, f) para o TEGDME.

Figura 26 - Imagens MEV em diferentes ampliações do eletrodo do ponto central do sistema aberto para o DMSO/LiClO₄ (a, b, c) e TEGDME/LiClO₄ (d, e, f).



Fonte: Do Autor.

Figura 27 - Imagens MEV em diferentes ampliações do eletrodo da condição 1,0 bar e 0,2 L.min⁻¹ do sistema aberto para o DMSO/LiClO₄ (a, b, c) e TEGDME/LiClO₄ (d, e, f).



Fonte: Do Autor.

Da mesma maneira que ocorreu para o ponto central, as morfologias dos eletrodos mostram que as fibras do papel carbono ficaram cobertas de produtos de descarga (Figura 27a, d) e esses produtos de acordo com o espectro Raman são LiOH, Li₂O₂ para o DMSO, e Li₂O₂ para o TEGDME. E para esses resultados, é possível notar a presença de pequenas partículas esféricas aglomeradas características de Li₂O₂ (MA et al., 2015; LUO et al., 2017), principalmente na ampliação das imagens, mostradas nas (Figuras 27b, c, e, f) Nesse caso, foi possível identificar o tipo de morfologia formada sobre o eletrodo, principalmente para o DMSO, o qual a Figura 27c mostra a presença de um toróide, que é uma morfologia típica e atribuída a produtos de descarga de baterias de Li-O₂, principalmente o Li₂O₂.

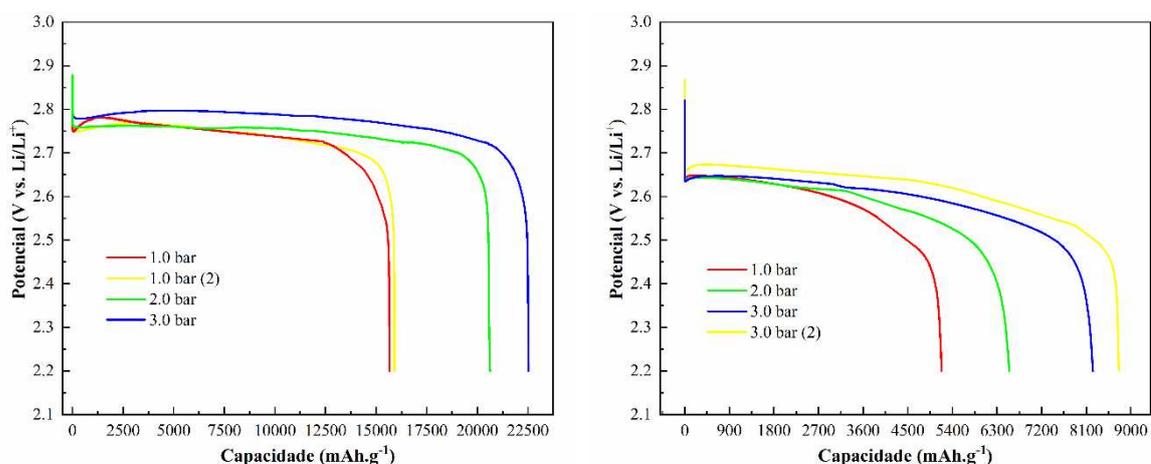
5.3. SISTEMA FECHADO

Nesta seção são mostrados os resultados referentes aos testes eletroquímicos do sistema fechado para ambos os eletrólitos, DMSO/LiClO₄ e TEGDME/LiClO₄, incluindo a capacidade gravimétrica, sobrepotencial de descarga e caracterização dos eletrodos.

5.3.1. Capacidade Gravimétrica

Os resultados de perfil de descarga do sistema fechado são mostrados na Figura 28, no qual a Figura 28a refere-se ao DMSO e a Figura 28b ao TEGDME.

Figura 28 - Perfis de descarga do sistema fechado para o DMSO/LiClO₄ (a) e TEGDME/LiClO₄ (b).

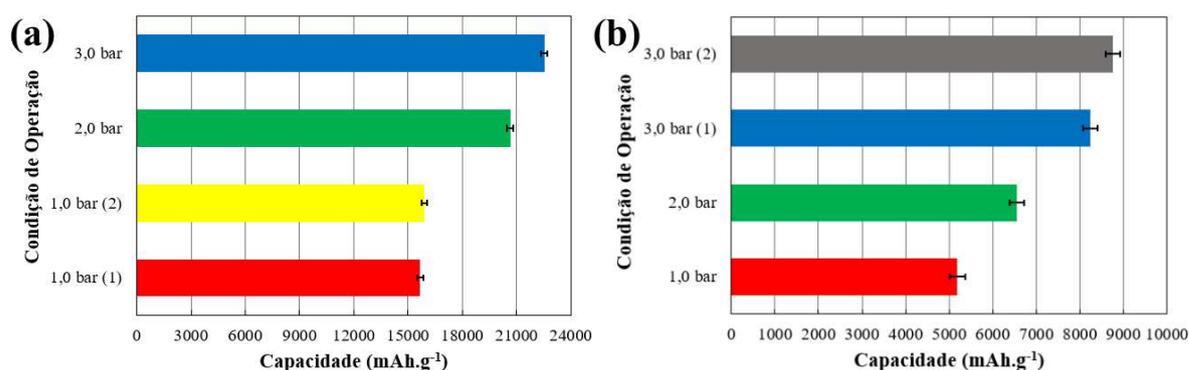


Fonte: Do Autor.

Com o objetivo de analisar a variabilidade dos resultados, foi realizada a repetição de um dos testes para cada eletrólito, sendo que para o DMSO Figura 28a, foi pressão de 1,0 bar, com capacidade média de $15783 \pm 170 \text{ mAh.g}^{-1}$, e valores de 15662 e 15903 mAh.g^{-1} . E no caso do TEGDME (Figura 28b) foi a pressão de 3,0 bar, com capacidade média de $8503 \text{ mAh.g}^{-1} \pm 370 \text{ mAh.g}^{-1}$, es valores de 8241 e 8764 mAh.g^{-1} . A partir disso, nota-se que o desvio padrão das capacidades foi pequeno, principalmente comparando com o sistema aberto, indicando que possivelmente o controle da vazão de oxigênio durante o experimento foi o fator mais influenciou na variabilidade dos resultados, pois quando essa variável foi eliminada, os resultados foram mais reprodutíveis.

A tendência das capacidades do sistema fechado foi feita através da análise do gráfico de barras, conforme mostrado na Figura 29.

Figura 29 - Capacidade gravimétrica do sistema fechado para o DMSO/LiClO₄ (a) e TEGDME/LiClO₄ (b).



Fonte: Do Autor.

Através da análise dos resultados, nota-se que as capacidades para o DMSO (Figura 29a) foram 15783, 20642 e 22537 mAh.g^{-1} , e para o TEGDME (Figura 29b) foram 15662, 15903, 20642 e 22537 mAh.g^{-1} , para as pressões de 1,0 bar, 2,0 bar e 3,0 bar. E como resultado, o aumento da pressão levou ao aumento da capacidade, como é reportado pela literatura (GENG et al., 2016; KWON et al., 2017), e isso ocorreu pelo aumento do oxigênio difundido no eletrólito e no cátodo, com isso, quantidade de oxigênio disponível para reagir foi maior, o que favoreceu as reações eletroquímicas, e por consequência, aumentou a capacidade. Dessa maneira, o melhor resultado de capacidade para ambos eletrólitos foi para a pressão de 3,0 bar.

Comparando os resultados para ambos os eletrólitos, ocorreu a mesma tendência do sistema aberto, as capacidades com o eletrólito DMSO/LiClO₄, foram muito superiores as do

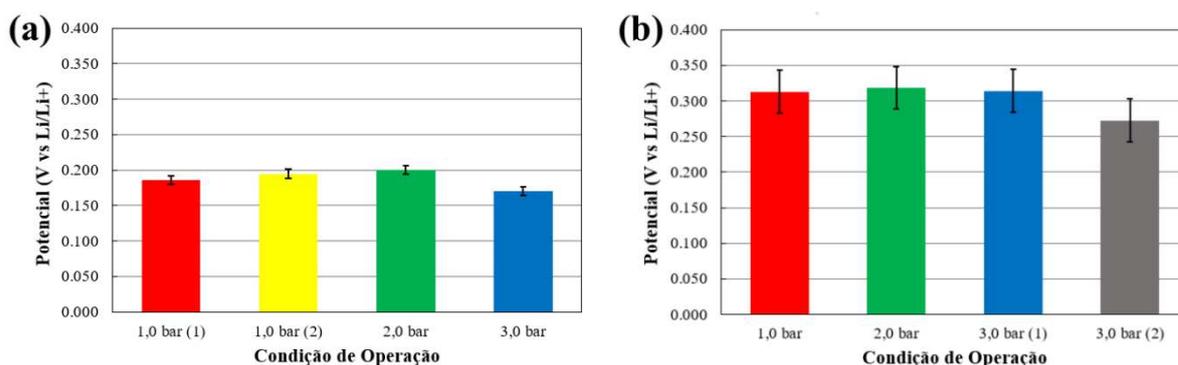
TEGDME/LiClO₄, para as mesmas condições. Além disso, comparando o sistema aberto, considerando as vazões mais baixas, com o sistema fechado, no caso do DMSO, =uase todos os resultados do sistema fechado, exceto para de 1,0 bar, a capacidade foi superior as pressões equivalentes do sistema aberto, o que mostra que a vazão prejudicou a bateria em termos de capacidade, provavelmente devido ao arraste do eletrólito, o que explica também o motivo da pressão de 1,0 bar e 0,2 L.min⁻¹ ser o único resultado do sistema aberto que foi melhor que o equivalente do fechado, já que a baixa pressão aliada com a baixa vazão ajudou na disponibilidade do oxigênio do sistema e com isso houve o aumento da capacidade.

Já para o TEGDME, o comportamento foi diferente do observado no DMSO, quando comparado o sistema aberto com o fechado, pois todos os resultados do sistema fechado tiveram resultados inferiores aos do aberto, o que mostra que nesse caso a presença da vazão, mais baixa, beneficiou a capacidade dos dispositivos, e isso pode ter ser explicado por conta do ataque desse eletrólito ao lítio na presença do oxigênio, e a constante adição do oxigênio à célula eletroquímica pode ter diminuído a velocidade com que esse ataque ocorria e com isso as capacidades foram maiores.

5.3.2. Sobrepotencial de Descarga

Os sobrepotenciais de descarga do sistema fechado são mostrados na Figura 30

Figura 30 - Sobrepotencial de descarga do sistema fechado para o DMSO/LiClO₄ (a) e TEGDME/LiClO₄ (b).



Fonte: Do Autor.

Os sobrepotenciais de descarga do DMSO (Figura 30a) foram de 0,186, 0,195, 0,200 e 0,171 V vs. Li/Li⁺ para as condições de 1,0 bar (1), 1,0 bar (2), 2,0 bar, 3,0 bar, respectivamente. no qual a variabilidade foi calculada a partir da duplicata, pressão de 1,0 bar,

no qual a média foi de $0,294 \pm 0,006$ V vs. Li/Li^+ , com isso, houve uma variação muito pequena do sobrepotencial, na terceira casa decimal, indicando que os valores são praticamente os mesmos, e além disso, o sobrepotencial da pressão de 3,0 bar foi inferior as outras pressões, possivelmente devido a maior quantidade de oxigênio disponível para reagir.

Já para o TEGDME (Figura 30b) o sobrepotencial de descarga teve uma variabilidade um pouco maior no teste em duplicata, 3,0 bar, no qual o potencial de descarga médio foi de $0,234 \pm 0,030$ V vs. Li/Li^+ , com valores de 0,313, 0,319, 0,314 e 0,273 V vs. Li/Li^+ , para as condições de 1,0 bar, 2,0 bar, 3,0 bar (1) e 3,0 bar (2), respectivamente. Logo, a variabilidade foi de cerca de cinco vezes maior que a do DMSO e os valores de sobrepotencial são significativamente maiores, com diferença na segunda casa decimal, assim como ocorreu para o sistema aberto, e não houve diferença entre os resultados de cada pressão.

Além disso, a comparação dos solventes leva aos mesmos resultados do sistema aberto, o sobrepotencial de descarga do DMSO foi superior aos do TEGDME. E quando é feita a comparação entre os sistemas aberto e fechado, considerando os desvios padrões apresentados, não há diferença significativa quando comparadas as condições equivalentes de cada sistema, o que mostra que para o sobrepotencial, o tipo de sistema interferiu diretamente nesse parâmetro

5.3.3. Caracterização do Eletrodo de Ar

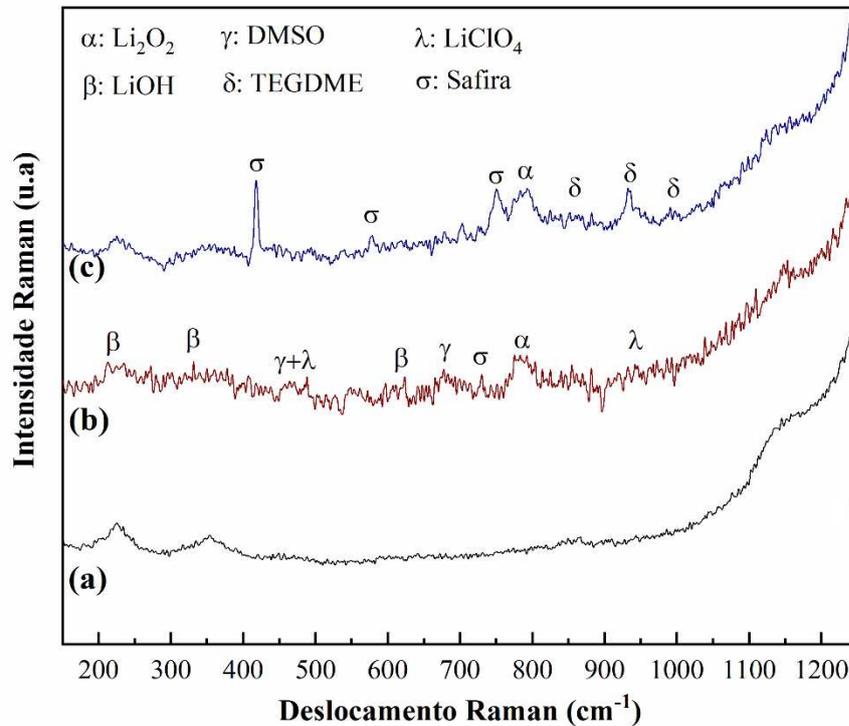
Os eletrodos de ar que apresentaram os melhores resultados do sistema fechado, no caso de ambos os eletrólitos, a pressão de 3,0 bar, foram caracterizados para analisar tanto a sua morfologia e quanto os produtos de descarga formados. Para isso, foi analisado o espectro Raman desses eletrodos para o DMSO e TEGDME, conforme mostrado na Figura 31.

A análise do Raman do eletrodo descarregado do DMSO (Figura 31a) identificou os picos que mostram a presença do LiOH em 217 , 329 e 625 cm^{-1} , Li_2O_2 em 789 cm^{-1} , DMSO em 676 cm^{-1} , LiClO_4 em 933 cm^{-1} , DMSO/ LiClO_4 em 460 cm^{-1} , além de um pico da safira em 724 cm^{-1} . e no eletrodo do TEGDME (Figura 31b) os picos identificados foram o Li_2O_2 em 789 cm^{-1} , TEGDME em 855 , 935 e 990 cm^{-1} , além dos picos da safira em 417 , 578 e 747 cm^{-1} (GITTLESON; RYU; TAYLOR, 2014; GITTLESON et al., 2015; YANG et al., 2019).

Logo, para o sistema fechado nota-se a presença dos produtos de descarga LiOH e Li_2O_2 para o DMSO, e Li_2O_2 para o TEGDME; dos compostos que formam o eletrólito, DMSO e TEGDME, no caso específico de cada eletrólito, e LiClO_4 , além do pico referente a janela de

safira, que pode aparecer ou não dependendo da análise, sendo esses resultados similares aos obtidos para o sistema aberto.

Figura 31 - Espectro Raman da condição de 3,0 bar do sistema fechado para o DMSO/LiClO₄ (a) e TEGDME/LiClO₄ (b).

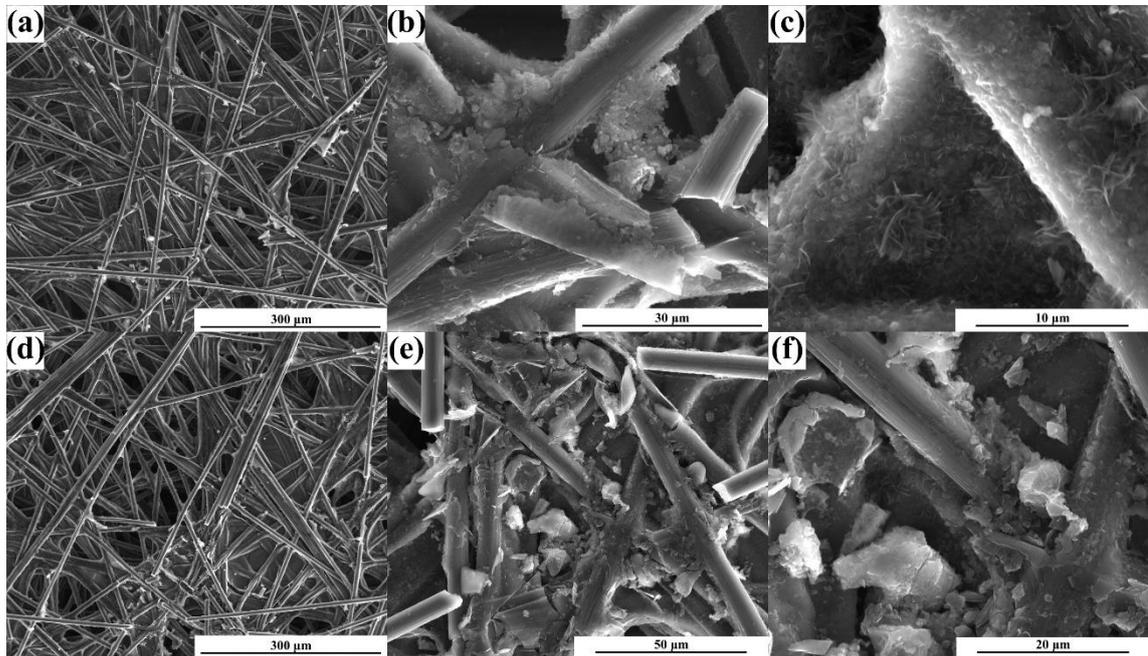


Fonte: Do Autor.

A morfologia desses eletrodos foi verificada através da análise da MEV, conforme mostrada na Figura 32, a qual apresenta as imagens de MEV em diferentes ampliações para o eletrodo do DMSO, Figura 32 (a, b, c), e do TEGDME, Figura 32 (d, e, f).

Analisando as imagens da MEV para o sistema fechado, condição de operação 3,0 bar, tanto para o DMSO (Figura 32a, b, c), quando para o TEGME (Figura 32d, e, f), pode-se observar que a superfície eletrodo de ar também ficou recoberta com produtos de descarga, sendo que para o DMSO pode-se notar a formação de pequenas placas e superfícies esféricas, que podem ser vistas na Figura 31b, e com mais clareza na Figura 32c, onde é possível notar a presença de esferas do tipo porosas, o qual é associada a presença do produto de descarga Li₂O₂. No caso do TEGDME, é possível notar a presença de estruturas não definidas na Figura 32e, assim como ocorreu no sistema aberto, condição de 2,0 bar e 0,3 L.min⁻¹, que são atribuídos a mistura dos produtos de descarga, e também há presença da estrutura de bolas porosas, Figura 32f, o mesmo visto para o DMSO (LIU et al., 2013; ZAKHARCHENKO et al., 2013).

Figura 32 - Imagens MEV em diferentes ampliações da condição de 3,0 bar do sistema fechado para o DMSO/LiClO₄ (a, b, c) e TEGDME/LiClO₄ (d, e, f).



Fonte: Do Autor.

Em resumo, para o sistema fechado, foi possível identificar o tipo de estrutura formada sobre os eletrodos através da morfologia da análise MEV, se aproximou mais da literatura, o que pode significar que esse sistema se aproxima mais dos que foram realizados por esses estudos.

6. CONCLUSÃO

Neste trabalho foi mostrada a influência das condições de operação, pressão e vazão de oxigênio, na capacidade da bateria de Li-O₂ utilizando o eletrodo de ar de CNT sobre papel carbono. A avaliação do eletrodo de ar usado através da espectroscopia Raman e MEV mostrou que o eletrodo de ar foi obtido de maneira satisfatória. No sistema aberto, a vazão foi a variável que mais influenciou na capacidade gravimétrica de ambos os eletrólitos, e o melhor resultado foi o da condição de 1,0 bar e 0,2 L.min⁻¹, no qual a capacidade para o DMSO foi de 17801 mAh.g⁻¹ e para o TEGDME foi de 10685 mAh.g⁻¹. No sistema fechado, a maior pressão foi a que obteve o melhor resultado de capacidade, no qual foi de 22537 mAh.g⁻¹ para o DMSO, e de 8503 mAh.g⁻¹ para o TEGDME. O sistema aberto propiciou o melhor para o TEGDME, e o fechado para o DMSO, isso influenciou apenas na morfologia do eletrodo, e os produtos de descarga foram sempre os mesmos, Li₂O₂ para o TEGDME, e Li₂O₂ e LiOH para o DMSO. Em relação aos eletrólitos, o sistema com DMSO foi o que sofreu maior influência do arraste do eletrólito, e o com TEGDME teve a influência do ataque deste ao lítio metálico, e de modo geral, os resultados de capacidade do DMSO foram superiores aos do TEGDME.

7. SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar a ciclabilidade de ambos os sistemas nas melhores condições estudadas do sistema aberto, 2,0 bar e 0,2 L.min⁻¹, e do fechado, 3,0 bar.
- Otimizar o estudo da influência da vazão na capacidade da bateria, diminuindo ainda mais a vazão estudada para tentar otimizar ainda mais o sistema aberto;
- Estudar a influência do solvente TEGDME no ataque ao lítio através de diversos testes e caracterizações;
- Aprimorar a metodologia de obtenção dos eletrodos de ar utilizando o substrato de papel carbono para que se obtenha resultados mais reprodutíveis.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BALASH, M.; KRAYTSBERG, A.; EIN-ELI, Y. A critical review on lithium-air battery electrolytes. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, n. 7, p. 2801–2822, 2014.

BARROS NETO, B., SCARMINIO, I. S., & BRUNS, R. E. (2001). **Como Fazer Experimentos: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria**. (1ª). Campinas: EDUNICAMP.

BRUCE, P. G. et al. LigO₂ and LigS batteries with high energy storage. **Nature Materials**, v. 11, n. 1, p. 19–29, 2012.

CARVALHO, V. S. et al. Radially ordered carbon nanotubes performance for Li-O₂ batteries: Pre-treatment influence on capacity and discharge products. **Catalysis Today**, n. May, p. 0–1, set. 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.09.030>>.

CHAWLA, N. Recent advances in air-battery chemistries. **Materials Today Chemistry**, v. 12, p. 324–331, 2019.

CHRISTENSEN, J. et al. A critical review of Li/air batteries. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 159, n. 2, 2012.

CHRISTY, M. et al. Role of solvents on the oxygen reduction and evolution of rechargeable Li-O₂ battery. **Journal of Power Sources**, v. 342, p. 825–835, 2017.

CNT CO. LTD. **Material Safety Data Sheet**. 2010. Disponível em: <www.nwmissouri.edu/naturalsciences/sds/m/Multiwall%20Carbon%20Nanotubes.pdf>. Acesso em: 17 jan. 2020.

CREMASCO, L. F. **Desenvolvimento de Sistemas Catalíticos e Eletrodos para Baterias Lítio-Ar**. 2017. 72 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2017.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**, EDIPUCRS, Porto Alegre (2007).

DONG, Q. et al. Cathodically Stable Li-O₂ Battery Operations Using Water-in-Salt Electrolyte. **Chem**, v. 4, n. 6, p. 1345–1358, 2018.

DRESSELHAUS, M. S. et al. Raman spectroscopy of carbon nanotubes. **Physics Reports**, v. 409, n. 2, p. 47–99, 2005.

ELIA, G. A. et al. Role of the lithium salt in the performance of lithium- oxygen batteries: A comparative study. **ChemElectroChem**, v. 1, n. 1, p. 47–50, 2014.

FAROOQUI, U. R.; AHMAD, A. L.; HAMID, N. A. Challenges and potential advantages of membranes in lithium air batteries: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 77, n. July 2016, p. 1114–1129, 2017.

FREUNBERGER, S. A. et al. The Lithium-Oxygen Battery with Ether-Based Electrolytes. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 50, n. 37, p. 8609–8613, 2011. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/anie.201102357>>.

GANAPATHY, S. et al. Nature of Li₂O₂ oxidation in a Li-O₂ battery revealed by operando X-ray diffraction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 136, n. 46, p. 16335–16344, 2014.

GENG, D. et al. From Lithium-Oxygen to Lithium-Air Batteries: Challenges and Opportunities. **Advanced Energy Materials**, v. 6, n. 9, p. 1–14, 2016.

GIRISHKUMAR, G. et al. Lithium-air battery: Promise and challenges. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 1, n. 14, p. 2193–2203, 2010.

GITTLESON, F. S. et al. Raman Spectroscopy in Lithium-Oxygen Battery Systems. **ChemElectroChem**, v. 2, n. 10, p. 1446–1457, 2015.

GITTLESON, F. S.; RYU, W. H.; TAYLOR, A. D. Operando observation of the gold-electrolyte interface in Li-O₂ batteries. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 6, n. 21, p. 19017–19025, 2014.

GUO, Z. et al. Humidity effect on electrochemical performance of Li-O₂ batteries. **Journal of Power Sources**, v. 264, p. 1–7, 2014.

IMANISHI, N.; YAMAMOTO, O. Rechargeable lithium-air batteries: Characteristics and prospects. **Materials Today**, v. 17, n. 1, p. 24–30, 2014.

IMANISHI, N.; YAMAMOTO, O. Perspectives and challenges of rechargeable lithium–air batteries. **Materials Today Advances**, v. 4, p. 100031, 2019.

JACKSON, R. B. et al. Global energy growth is outpacing decarbonization. **Environmental Research Letters**, v. 13, n. 12, 2018.

JIANG, L. et al. Carbon materials for traffic power battery. **eTransportation**, v. 2, p. 100033, 2019.

JOSEPH NEMANICK, E.; HICKEY, R. P. The effects of O₂ pressure on Li-O₂ secondary battery discharge capacity and rate capability. **Journal of Power Sources**, v. 252, p. 248–251, 2014.

KESTENBAC, H. J.; BOTA FILHO W. J. **Microscopia eletrônica transmissão e varredura**. São Paulo: ABM, 1994.

KHOSRAVI, M.; AMINI, M. K. Carbon paper supported Pt/Au catalysts prepared via Cu underpotential deposition-redox replacement and investigation of their electrocatalytic activity for methanol oxidation and oxygen reduction reactions. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 19, p. 10527–10538, 2010.

KRAYTSBERG, A.; EIN-ELI, Y. Review on Li-air batteries - Opportunities, limitations and

perspective. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 3, p. 886–893, 2011.

KRAYTSBERG, A.; EIN-ELI, Y. The impact of nano-scaled materials on advanced metal-air battery systems. **Nano Energy**, v. 2, n. 4, p. 468–480, 2013.

KWABI, D. G. et al. The effect of water on discharge product growth and chemistry in Li-O₂ batteries. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 18, n. 36, p. 24944–24953, 2016.

KWON, H. J. et al. Effects of oxygen partial pressure on Li-air battery performance. **Journal of Power Sources**, v. 364, p. 280–287, 2017.

LAOIRE, C. O. et al. Influence of Nonaqueous Solvents on the Electrochemistry of Oxygen in the Rechargeable Lithium-Air Battery. **J. Phys. Chem. C**, n. 2, p. 9178–9186, 2010.

LI, C. et al. High surface area LaMnO₃ nanoparticles enhancing electrochemical catalytic activity for rechargeable lithium-air batteries. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 113, n. October 2017, p. 151–156, 2018.

LI, F.; CHEN, J. Mechanistic Evolution of Aprotic Lithium-Oxygen Batteries. **Advanced Energy Materials**, v. 7, n. 24, p. 1–12, 2017.

LI, L. et al. Low charge overpotentials and extended full cycling capability in lithium-oxygen batteries by controlling the nature of discharge products. **Electrochemistry Communications**, v. 79, n. April, p. 9–13, 2017.

LI, O. L.; ISHIZAKI, T. Development, Challenges, and Prospects of Carbon-Based Electrode for Lithium-Air Batteries. In: **Emerging Materials for Energy Conversion and Storage**. [s.l.] Elsevier Inc., 2018. p. 115–152.

LIU, W. M. et al. A hierarchical three-dimensional NiCo₂O₄ nanowire array/carbon cloth as an air electrode for nonaqueous Li-air batteries. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 38, p. 15806–15810, 2013.

LU, J. et al. Aprotic and aqueous Li-O₂ batteries. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 11, p. 5611–5640, 2014.

LUO, X. et al. Mass and charge transport relevant to the formation of toroidal lithium peroxide nanoparticles in an aprotic lithium-oxygen battery: An experimental and theoretical modeling study. **Nano Research**, v. 10, n. 12, p. 4327–4336, 2017.

MA, Z. et al. A review of cathode materials and structures for rechargeable lithium-air batteries. **Energy and Environmental Science**, v. 8, n. 8, p. 2144–2198, 2015.

MEINI, S. et al. The effect of water on the discharge capacity of a non-catalyzed carbon cathode for Li-O₂ batteries. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 15, n. 4, 2012.

MITCHELL, R. R. et al. All-carbon-nanofiber electrodes for high-energy rechargeable Li-O₂ batteries. **Energy and Environmental Science**, v. 4, n. 8, p. 2952–2958, 2011.

MOHAZABRAD, F.; WANG, F.; LI, X. Influence of the Oxygen Electrode Open Ratio and Electrolyte Evaporation on the Performance of Li-O₂ Batteries. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 9, n. 18, p. 15459–15469, 2017.

OLIVEIRA, Lo Cr Ca Bo. **Avaliação de Parâmetros para a Criação de Eletrodos de MnO₂ sobre Espuma de Ni Aplicados a Baterias de Li-O₂**. 2018. 85 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2018.

PADBURY, R.; ZHANG, X. Lithium-oxygen batteries - Limiting factors that affect performance. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 10, p. 4436–4444, 2011.

SALA, O. **Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho**. 2 ed. Araraquara: Editora UNESP, 2008

SCHWENKE, K. U. et al. The influence of water and protons on Li₂O₂ crystal growth in aprotic Li-O₂ cells. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 162, n. 4, p. A573–A584, 2015.

SHEN, X. et al. Beyond lithium ion batteries: Higher energy density battery systems based on lithium metal anodes. **Energy Storage Materials**, v. 12, n. November 2017, p. 161–175, 2018.

SHIN, S. J. et al. Effect of the catalytic ink preparation method on the performance of polymer electrolyte membrane fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 106, n. 1–2, p. 146–152, 2002.

SHU, C. et al. Understanding the Reaction Chemistry during Charging in Aprotic Lithium–Oxygen Batteries: Existing Problems and Solutions. **Advanced Materials**, v. 31, n. 15, p. 1804587, 2019.

SHUI, J. L. et al. Reversibility of anodic lithium in rechargeable lithium-oxygen batteries. **Nature Communications**, v. 4, p. 1–7, 2013.

SI, Q. et al. Carbon paper substrate for silicon-carbon composite anodes in lithium-ion batteries. **Journal of Power Sources**, v. 241, p. 744–750, 2013.

SUNDÉN, B. Battery technologies. In: **Hydrogen, Batteries and Fuel Cells**. [s.l.: s.n.]p. 57–79.

TAN, P. et al. Advances and challenges in lithium-air batteries. **Applied Energy**, v. 204, p. 780–806, 2017.

THERMOFISHER SCIENTIFIC (Estados Unidos). **Product Specification: 45356-Toray Carbon Paper TGP-H-60, 19x19cm.** 2020. Disponível em: <www.alfa.com/pt/prodspec/045356>. Acesso em: 17 jan. 2020.

TRAHAN, M. J. et al. Studies of li-air cells utilizing dimethyl sulfoxide-based electrolyte. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 160, n. 2, 2013.

VEITH, G. M. et al. Influence of lithium salts on the discharge chemistry of Li-air cells. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 3, n. 10, p. 1242–1247, 2012.

WAGNER, F. T.; LAKSHMANAN, B.; MATHIAS, M. F. Electrochemistry and the future of

the automobile. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 1, n. 14, p. 2204–2219, 2010.

WANG, Q. et al. Progress of enhancing the safety of lithium ion battery from the electrolyte aspect. **Nano Energy**, v. 55, n. October 2018, p. 93–114, 2019.

WANG, X.; WAJE, M.; YAN, Y. CNT-based electrodes with high efficiency for PEMFCs. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 8, n. 1, p. 2004–2006, 2005.

WU, S. et al. A Synergistic System for Lithium-Oxygen Batteries in Humid Atmosphere Integrating a Composite Cathode and a Hydrophobic Ionic Liquid-Based Electrolyte. **Advanced Functional Materials**, v. 26, n. 19, p. 3291–3298, 2016.

XU, D. et al. Novel DMSO-based electrolyte for high performance rechargeable Li-O₂ batteries. **Chemical Communications**, v. 48, n. 55, p. 6948–6950, 2012.

YANG, H. et al. Suppressing lithium dendrite formation by slowing its desolvation kinetics. **Chemical Communications**, v. 55, n. 88, p. 13211–13214, 2019.

YANG, X. H.; XIA, Y. Y. The effect of oxygen pressures on the electrochemical profile of lithium/oxygen battery. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 14, n. 1, p. 109–114, 2010.

YAO, X. et al. Why Do Lithium–Oxygen Batteries Fail: Parasitic Chemical Reactions and Their Synergistic Effect. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 55, n. 38, p. 11344–11353, 2016.

YOUNESI, R. et al. Lithium salts for advanced lithium batteries: Li-metal, Li-O₂, and Li-S. **Energy and Environmental Science**, v. 8, n. 7, p. 1905–1922, 2015.

ZAKHARCHENKO, T. K. et al. Lithium peroxide crystal clusters as a natural growth feature of discharge products in Li-O₂ cells. **Beilstein Journal of Nanotechnology**, v. 4, n. 1, p. 758–762, 2013.

ZDROJEK, M. et al. Studies of multiwall carbon nanotubes using raman spectroscopy and

atomic force microscopy. **Solid State Phenomena**, v. 99–100, p. 265–268, 2004.

ZHANG, S. S.; FOSTER, D.; READ, J. Discharge characteristic of a non-aqueous electrolyte Li/O₂ battery. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 4, p. 1235–1240, 2010.

ZHANG, X. Q. et al. Recent Advances in Energy Chemical Engineering of Next-Generation Lithium Batteries. **Engineering**, v. 4, n. 6, p. 831–847, 2018.

ZHAO, R. et al. Metal-Organic Frameworks for Batteries. **Joule**, v. 2, n. 11, p. 2235–2259, 2018.

ZHU, Y. G. et al. Proton enhanced dynamic battery chemistry for aprotic lithium-oxygen batteries. **Nature Communications**, v. 8, p. 4–11, 2017.