



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
Faculdade de Engenharia Química

VICTOR SALDANHA DE CARVALHO

**DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DE ELETRODOS DE NANOTUBO DE
CARBONO RADIALMENTE ALINHADOS PARA BATERIAS LI-O2**

**Campinas
2019**

VICTOR SALDANHA DE CARVALHO

**DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DE ELETRODOS DE NANOTUBO DE
CARBONO RADIALMENTE ALINHADOS PARA BATERIAS LI-O2**

Dissertação de mestrado apresentada à
Faculdade de Engenharia Química, como parte
dos requisitos exigidos para a obtenção do
título de Mestre em Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Gustavo Doubek

ESTE TRABALHO CORRESPONDE À VERSÃO
FINAL DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELO
ALUNO VICTOR SALDANHA DE CARVALHO,
E ORIENTADA PELO PROF. DR. GUSTAVO
DOUBEK

Campinas

2019

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Elizângela Aparecida dos Santos Souza - CRB 8/8098

C253d Carvalho, Victor Saldanha, 1994-
Desenvolvimento e avaliação de eletrodos de nanotubo de carbono radialmente orientados para aplicação em baterias de Li-O₂ / Victor Saldanha de Carvalho. – Campinas, SP : [s.n.], 2019.

Orientador: Gustavo Doubek.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Nanotubo de carbono. 2. Bateria de lítio. 3. Cátodo. 4. Ácido. I. Doubek, Gustavo, 1984-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Development and evaluation of radially oriented carbon nanotube electrodes for application of Li-O₂ batteries

Palavras-chave em inglês:

Carbon nanotube

Lithium battery

Cathode

Acid

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora:

Gustavo Doubek [Orientador]

Ambrósio Florêncio de Almeida Neto

Hudson Giovani Zanin

Data de defesa: 13-03-2019

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Folha de Aprovação da Dissertação de Mestrado defendida por Victor Saldanhade Carvalho aprovada em 12 de março de 2019 pela banca examinadora constituída pelos seguintes doutores:

Prof. Dr. Gustavo Doubek
FEQ / UNICAMP

Prof. Dr. Hudson Giovani Zanin
FEEC / UNICAMP

Prof. Dr. Ambrosio Florêncio de Almeida Neto
FEQ / UNICAMP

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

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por me acompanhar todo esse tempo, me dando força, coragem e saúde para enfrentar cada desafio que surgiu pelo caminho.

Ao Professor Doutor Gustavo Doubek pela paciência, disponibilidade e apoio. Pelos ensinamentos e orientação crítica e inteligente, que não me ajudou somente a construir esse trabalho, mas também me incentivou a sempre aprender coisas novas e me tornar um ser humano melhor.

A minha mãe, Mirley Regina, pelo apoiado incondicional nas minhas escolhas. Pelas orações, jejuns e orações que me impulsionaram a cada passo do caminho. A certeza do amor, confiança e companhia que você me deu a força para concluir esse trabalho. Você é o meu alicerce e minha inspiração de vida.

À minha tia Myrlene, aos meus avôs, Moacir, Maria e Maria Célia, ao meu pai, Ruberth, a todos os meus tios e tias, e para os meus irmãos, Guilherme e Luis Fernando, pelas palavras de incentivo que chegavam no momento perfeito, sempre que eu precisava.

Aos meus amigos, Oscar, Vanize, Isnardo, Thiago, Bruna, Renan, Licarion Higor, João, Aninha, Raissa, pela amizade, parceria, força e incentivo. A vida nos aproximou e sou grato por isso e espero que o destino continue me presenteando com você no meu caminho.

Aos colegas do LAB, Juliane, Letícia, Lorrane, Júlia, Bruno, André, Rafael e Jean, pela paciência e por compartilharem seus conhecimentos que tanto me auxiliaram nesta trajetória.

Aos colegas do LabPEA e ao Prof. Dr. Ambrósio Florêncio de Almeida Neto por compartilharem seu ambiente de trabalho e muitas vezes seu conhecimento que me ajudaram muito. Aos colegas do Carbon Sci-Tech da engenharia elétrica e ao Prof. Dr. Hudson Zanin, por compartilhar seu conhecimento e me ajudarem a realizar este trabalho.

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

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Só existem dois dias no ano que nada pode ser feito. Um se chama ontem e o outro se chama amanhã, portanto hoje é o dia certo para amar, acreditar, fazer e principalmente viver.

(Dalai Lama)

RESUMO

Motivados pela necessidade da diminuição de emissões de gases do efeito estufa, a substituição do sistema de combustão interna por baterias, tem recebido cada vez mais atenção. Nesse sentido, as baterias de íons de lítio têm se mostrado uma alternativa a melhor atrativa para a construção do motor elétrico, entretanto os bancos de baterias em veículos elétricos atuais ainda conferem uma autonomia limitada. No entanto, as baterias lítio-oxigênio vêm atraindo atenção da comunidade científica por apresentar em teoria uma densidade energética específica cerca de dez vezes maior do que as atuais baterias lítio-íon, chegando a ser comparável até à densidade energética dos combustíveis fósseis. Nesse cenário o presente trabalho de pesquisa visa avaliar o desempenho com e sem a funcionalização do plasma oxigênio em baterias de Li-O₂, utilizando novos materiais baseado em nanotubos de carbono como cátodo. Nós relatamos que o tratamento ácido no eletrodo de nanotubo de carbono não degradou o cátodo e ainda melhorou a molhabilidade e a fase tripla reacional. Foi estudado o sistema bateria Li-O₂ com DMSO/LiClO₄ como eletrólito e o lítio metálico como o referência. O eletrodo com o tratamento ácido apresentou o melhor resultado de capacidade de descarga (2804 mAh g⁻¹) quase 3 vezes maior que o material sem o tratamento (1062 mAhg⁻¹). O ácido criou defeitos na estrutura do nanotubo, criando regiões mais reativas, com isso aumentando o valor de capacidade, porém o sistema provou ser não reversível. Ao limitar a capacidade de descarga para 500 mAh g⁻¹, foi observada uma melhora na ciclagem, no entanto, o dispositivo não atingiu um número satisfatório de ciclos, e o sobrepotencial da carga aumentou ao longo dos ciclos. Com o intuito de investigar as razões para tais respostas várias caracterizações *ex-situ* foram realizadas, sendo notória a grande formação de Li₂CO₃, o que está de acordo com a baixa ciclabilidade do dispositivo. Esta formação de Li₂CO₃ também foi observada ao realizar um estudo *ex-situ*, variando o tempo de descarga. Nesta análise final foi possível verificar que o carbonato de lítio é continuamente formado ao longo da descarga, formando-se também entre os nanotubos de carbono que resultou na formação de uma camada sólida e contínua de produto de descarga, impossibilitando a ciclabilidade do dispositivo.

Palavras-chaves: Nanotubo de carbono; Tratamento ácido no cátodo; Formação do produto Li₂CO₃; Nanotubo defeitos.

ABSTRACT

Driven by the need for the reduction of greenhouse effect gas emissions, the replacement of the supply system of automotive vehicles of internal combustion by electric or hybrid has recently received considerable attention. On these terms the lithium-ion batteries arose as the best alternative, however the current technologies still grant limited autonomy to these vehicles. In the research field, the lithium-air batteries have been drawing efforts for showing a specific energy density around three times greater than the current batteries in such a way that it can be compared even to the fossil fuels energy density. In this scenario, the present work aims to evaluate the performance with and without the functionalization of oxygen plasma in Li-O₂ batteries using new materials based on carbon nanotubes as cathode. We report a pretreatment with acid on the carbon nanotube that not degrade the cathode and improve the wettability and the reactional triple phase. This cathode perform in Li-O₂ battery with DMSO/LiClO₄ as the electrolyte, present the best discharge capacity result (2804 mAh g⁻¹) almost 3x higher than as-grow (1062 mAhg⁻¹). The acid created defects in the structure of the nanotube, creating more reactive regions, but the system proved to be non-reversible. By limiting the discharge capacity to 500mAh g⁻¹, an improvement in the cycling was observed, however, the device did not reach a satisfactory number of cycles, and the charge overpotential increased over the cycles. In order to investigate several characterizations analyzes *ex situ* were performed, and it was notice a large formation of Li₂CO₃, which is in accordance with the low cyclability for the device. This Li₂CO₃ formation was also observed when performing an *ex-situ* study following the discharge of the battery for different times. In this final analysis it was possible to verify that the lithium carbonate is continuously formed along the discharge, forming also between the CNTs which resulted in the formation of a solid and continuous layer of the discharge product.

Keywords: Vertically oriented carbon nanotube; Acid treatment cathode; Formation of the product Li₂CO₃; Nanotube defects.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 - Densidades energética em Wh kg ⁻¹ para diferentes tecnologias de armazenamento em comparação com a obtida pela gasolina. Adaptado de BRUCE <i>et al.</i> , 2011. | 17 |
| Figura 2 - Esquema da configuração de operação do sistema lítio-ar | 17 |
| Figura 3- Esquema de formação do peróxido de lítio durante a descarga..... | 20 |
| Figura 4- Ciclo de descarga-carga de uma célula lítio-O ₂ com solvente aprótico, adaptado do trabalho GIRISHKUMAR <i>et al.</i> , 2010..... | 24 |
| Figura 5 - Curvas de descarga para uma célula aprótica de Li-O ₂ em quatro correntes i: 0,05 mA, 0,1 mA, 0,5 mA e 1 mA. Adaptado de VISWANATHAN <i>et al.</i> , 2013 | 26 |
| Figura 6 - Corrente vs. capacidade de eletrodos de CNT descarregados potenciostaticamente em uma faixa de 2,0 – 2,76 V. Adaptado de GALLANT <i>et al.</i> , 2013. | 27 |
| Figura 8- Forno Caseiro para o crescimento do nanotubos de carbono..... | 36 |
| Figura 9 - Célula Eletroquímica. Adaptado de Cremasco, 2017 | 37 |
| Figura 10 – Caracterização da síntese dos ROMWCNTs:AISI: (a-b) as imagens de MEV obtidas em diferentes ampliações; (c-d) Imagens de TEM obtidas para os ROMWCNTs; (e-f) Análises de BET e BJH provenientes das isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio obtidas; (e) volume de N ₂ adsorvido em função da pressão relativa e (f) área de superfície cumulativa e distribuição de tamanho de poro. 44 | 44 |
| Figura 11- Espectros Raman obtidos para os ROMWCNTs:AISI usando diferentes pré- tratamentos | 47 |
| Figura 12- Resultados dos pré-testes da ciclagem com e sem a funcionalização do plasma oxigênio a uma densidade de corrente de 20 μA.g ⁻¹ | 48 |
| Figura 13- Resultados dos pré-testes da ciclagem com e sem a funcionalização do plasma oxigênio a uma densidade de corrente de 50 μA.g ⁻¹ | 49 |
| Figura 14 - As curvas da descarga profunda com ROMWCNTs com diferentes tratamentos no cátodo numa corrente de 50 μA.g ⁻¹ de uma baterias de Li-O ₂ | 51 |
| Figura 15 – Imagens de MEV dos eletrodos ROMWCNT em três diferentes magnitudes (a - c) antes da descarga profunda. Eletrodos depois da descarga profunda (d – l) (d – f) sem tratamento; (g - i) eletrodos tratados com plasma; (j - l) eletrodos tratados com ácido. | 52 |

| | |
|--|----|
| Figura 16 - Resultados das caracterizações ex situ após a ciclagem da descarga longa dos eletrodos de ROMWCNTs (a) FTIR, (b) Síncrotron Difração de Raios X (c) Espectroscopia RAMAN. | 55 |
| Figura 17 - Variação do tempo de descarga com o eletrodo ácido como cátodo (a) Difração de raios X (b) Imagens de MEV (i) 0 horas, (ii) 5 horas, (iii) 24 horas e (iv) 50 horas . | 58 |
| Figura 18 - Perfis de carga / descarga de baterias Li – O ₂ com ácido ROMWCNT como catalisadores catódicos na densidade de corrente de 50 mA g ⁻¹ | 59 |

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

| | |
|------------------|--|
| CNT | Em inglês, <i>carbon nanotubes</i> . Em português, nanotubos de carbono |
| CNF | Em inglês, <i>carbon nanofibers</i> . Em português, nanofibras de carbono |
| ROMWCNT | Em inglês <i>Radially Oriented Multi-Walled Carbon Nanotube</i> . Em português, nanotubo de carbono de paredes múltiplas radialmente alinhadas |
| MEV | Microscopia eletrônica de varredura |
| MET | Microscopia eletrônica de transmissão |
| RRO | Reação de redução de oxigênio |
| REO | Reação de evolução de oxigênio |
| DME | Dimetoxietano |
| DMSO | Dimetilsulfóxido |
| XPS | Espectrômetro de fotoelétrons excitados por raios-X |
| FTIR | Espectroscopia de Infravermelho |
| XRD | Difração de raios X |
| EDS | Espectroscopia por dispersão de energia de raios X |
| U | Potencial elétrico (V) |
| U ₀ | Potencial padrão (V) |
| η_{car} | Sobrepotencial de carga (V) |
| η_{des} | Sobrepotencial de descarga (V) |
| N | Valência da espécie química |
| F | Constante de Faraday (C/mol) |
| T | Temperatura (K) |
| i | Corrente (mA cm ⁻²) |
| Q _{max} | Capacidade máxima (mAh g ⁻¹) |

1. INTRODUÇÃO

O consumo de energia no mundo está crescendo e deverá triplicar até o ano de 2050, neste contexto, a produção de energia é de extrema importância. Atualmente o Brasil depende do petróleo como principal fonte de energia para transporte, porém o petróleo é uma fonte não-renovável e também é responsável por 40% da emissão total de gás carbônico na atmosfera e o aumento de CO₂ é uma das principais causas da instabilidade da temperatura no planeta. Dentro deste contexto o setor de transporte é o que mais depende do petróleo para suprir sua demanda de energia, tornando-se um grande desafio a substituição desse petróleo por outra fonte de energia neste setor. Além desses fatores, esforços políticos combinados para a mudança no sistema energético mundial também estão acontecendo, porém a substituição ou mesmo a redução da utilização do petróleo como fonte de energia é um processo bastante moroso (EDENHOFER *et al.*, 2014).

O setor de transporte está buscando novas fontes de demanda de energia, para não depender somente do petróleo, neste cenário, o desenvolvimento e a popularização dos veículos com tração elétrica, assume papel de destaque. A grande e renomada marca de veículos Mercedes-Benz® anunciou que todos os seus modelos de automóveis terão versão elétrica ou híbrida até 2022 e toda a sua linha Smart terá versões completamente elétricas até 2030 (FUTURE TRANSPORTE, 2018).

Para que o setor de transporte possa ter essa autonomia elétrica, ele tem procurado por baterias que ofereçam uma alta capacidade energética com uma massa reduzida (BRUCE *et al.*, 2011). As baterias de íons de lítio têm se mostrado a melhor alternativa, entretanto mesmo após décadas de contínuos avanços e sua ampla utilização em dispositivos portáteis, as baterias ainda são apontadas como a principal barreira tecnológica para a adoção em larga escala da propulsão elétrica (GIRISHKUMAR *et al.*, 2010; PARK *et al.*, 2012). Os atuais veículos elétricos e híbridos possuem autonomia limitada. Para modelos mais acessíveis como o Prius e o Leaf, a autonomia varia de 25 km a 250 km (NISSAN, 2016; TOYOTA, 2016).

Para que a densidade energética de uma bateria se compare ao obtido em motores a combustão interna, seria necessária uma capacidade gravimétrica real de aproximadamente 700 Wh/kg, mas as mais modernas baterias de íons de lítio resultaram na capacidade gravimétrica real de 250 Wh/kg. Porém, estudos teóricos mostraram que as baterias de Li-O₂ apresentaram valores de capacidade gravimétrica em torno de 700

Wh/kg, tornando-se uma opção de estudo mais interessante que Li-íon (BRUCE *et al.*, 2011; IMANISHI; LUNTZ; BRUCE, 2014; WAGNER; LAKSHMANAN; WANG, 1999).

De acordo com Girisgumar *et al* (2010); Bruce, (2014) os principais desafios das baterias Li-O₂ são: desenvolver uma estrutura para o cátodo com poros suficientemente pequenos, para adquirir uma elevada área superficial e minimizar os efeitos do entupimento devido à deposição de peróxido de lítio; melhorar a difusão de oxigênio, para aumentar a densidade de energia; desenvolver um sistema capaz de manter a densidade de energia, para uma quantidade elevada de ciclos de carga e descarga; encontrar um eletrólito que conduza bem os elétrons e não sofra degradação pelos íons de O₂⁻.

Para tentar solucionar esses desafios, muitos esforços já estão sendo realizados como o uso de catalisadores, como metais nobres (Au, Ag), óxidos de manganês (MnO₂) e cobalto (Co₃O₄), ou mesmo o uso de superfícies mais porosas como nanotubos de carbono (CNT) e nanofibra (CNF) de carbono, e combinação desses catalisadores, como metais nobres ou óxidos suportado em nanotubo de carbono, nanofibra e outros (LU *et al.*, 2010c; MITCHELL *et al.*, 2011; ISHIHARA *et al.*, 2012; KRAYTSBERG; EIN-ELI, 2013; SOAVI; MONACO; MASTRAGOSTINO, 2013; YANG *et al.*, 2013; DING *et al.*, 2014).

Quando estudamos as baterias Li-O₂ observamos que o principal desafio é a elaboração de um cátodo poroso, que seja ativo para a reação de oxidação/redução do lítio além de boa afinidade com eletrólito (TAN *et al.*, 2017), neste contexto Lobo *et al*, (2012) e Edwards *et al* (2011) estudaram tratamentos em nanotubo de carbono de parede múltipla. Os dois trabalhos observaram que esses tratamentos causaram defeitos na estrutura do nanotubo, Lobo *et al*, observaram que em apenas dois minutos de plasma oxigênio tratamento mudou a superfície do eletrodo de hidrofóbica para hidrofílica, já o trabalho de Edwards tratou com ácido sulfúrico e nítrico (3:1) e observou que o ácido ajudou a remover o resíduo de ferro e ainda conseguiu causar defeitos na superfície do nanotubo (EDWARDS *et al.*, 2011; LOBO *et al.*, 2012).

Nesse cenário o presente trabalho de pesquisa visa avaliar o desempenho com e sem a funcionalização do plasma oxigênio e da mistura ácida em baterias de Li-O₂, utilizando novos materiais baseado em nanotubos de carbono como cátodo.

2. OBJETIVOS E ESTRATÉGIAS

O objetivo principal deste trabalho foi avaliar a eficiência de eletrodos compostos por nanotubos de carbono radialmente alinhados, com e sem funcionalização em baterias de Li-O₂, para o armazenamento de energia elétrica de alta capacidade gravimétrica.

A meta final foi avaliar as funcionalizações dos eletrodos e seu impacto na capacidade das células, para isso foi abordado o problema com as seguintes estratégias:

- Foram sintetizados os eletrodos de nanotubos de carbono radialmente alinhados
- Avaliou-se a longa descarga de dois tratamentos no cátodo, o tratamento plasma e o ácido a uma densidade de corrente de 50 $\mu\text{A.g}^{-1}$ por meio da técnica de Cronopotenciometria.
- Caracterizou-se os eletrodos após uma longa descarga pelas técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDX), Espectroscopia Raman, Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e Difração de Raios X (DRX) por luz Síncrotron.
- Avaliou-se *ex-situ* a formação dos produtos da reação de redução do oxigênio, variando o tempo de descarga por meio da Difração de Raios X (DRX) por luz Síncrotron e MEV.
- Avaliou-se a ciclabilidade do eletrodo limitando a capacidade.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Baterias lítio-ar

Uma bateria é um dispositivo que permite o armazenamento de energia na forma de energia química, a qual pode ser transformada em energia elétrica através de reações eletroquímicas (oxirredução). A invenção da bateria é obra de inúmeros pesquisadores. A ideia de armazenar a corrente elétrica por meio de uma transformação química surgiu no ano de 1800, com o físico Alessandro Volta, criador da pilha galvânica (PESQUERO *et al.*; FALLIS, 2013). O modelo de bateria mais utilizado na atualidade são as baterias lítio-ion, elas são baseadas em reações de intercalação as quais necessitam do uso de grafite no ânodo para conter os íons Li^+ de um composto de intercalação no cátodo que apresentam elevado número de ciclos e alta eficiência de carga e descarga (PESQUERO *et al.*, 2008).

Nesse campo, as baterias de íons de lítio têm se mostrado a melhor alternativa, entretanto mesmo após décadas de avanços não se observou avanços científicos relevantes em relação à capacidade gravimétrica da célula. As baterias Li-íon ainda são apontadas como a principal barreira tecnológica para a adoção em uma escala maior da propulsão elétrica (GIRISHKUMAR *et al.*, 2010; PARK *et al.*, 2012).

Para que a densidade energética de uma bateria se compare ao obtido em motores a combustão interna seria necessária uma capacidade gravimétrica real de aproximadamente 700 Wh/kg, porém as mais modernas baterias de íons de lítio resultaram na capacidade gravimétrica real de 250 Wh/kg. Portanto as baterias lítio-ion mesmo sendo as mais modernas e avançadas, elas limitam o avanço da tecnologia de motores elétricos. Entretanto, estudos mostram que as baterias Li-ar apresentam valores capacidade gravimétrica em torno de 700 Wh/kg (Figura 1), com isso se equivalendo aos motores de combustão, tornando-se uma opção mais interessante de estudo que as baterias Li-ion (BRUCE *et al.*, 2011; IMANISHI; LUNTZ; BRUCE, 2014; WAGNER; LAKSHMANAN; WANG, 1999).

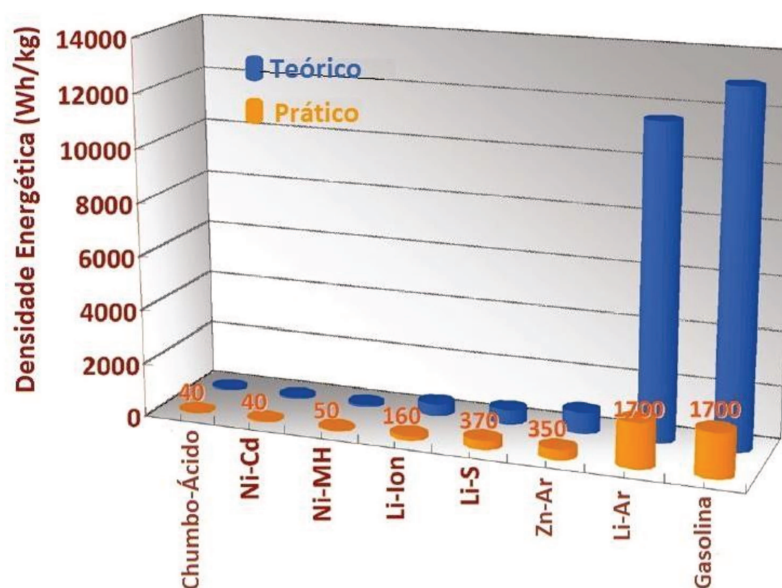


Figura 1-Densidades energética em Wh kg⁻¹ para diferentes tecnologias de armazenamento em comparação com a obtida pela gasolina. Adaptado de BRUCE *et al.*, 2011.

Baterias de Li-ar ou Li-O₂ são dispositivos que armazenam energia elétrica por meio da reação eletroquímica de oxirredução entre o lítio e o oxigênio. Ela consiste em uma folha de lítio metálico sendo o eletrodo negativo (ânodo-durante a descarga), e o oxigênio no eletrodo positivo (cátodo durante a descarga). Para que o oxigênio tenha acesso ao cátodo usa-se um eletrodo poroso. No processo de descarga, o lítio metálico é oxidado para Li⁺ que por sua vez são conduzidos através do eletrólito até o cátodo onde a reação com o oxigênio ocorre. O processo é revertido durante a carga liberando oxigênio e formando o lítio metálico, como mostrado na Figura 2 (ABRAHAM, 1996; BRUCE *et al.*, 2011; IMANISHI; LUNTZ; BRUCE, 2014).

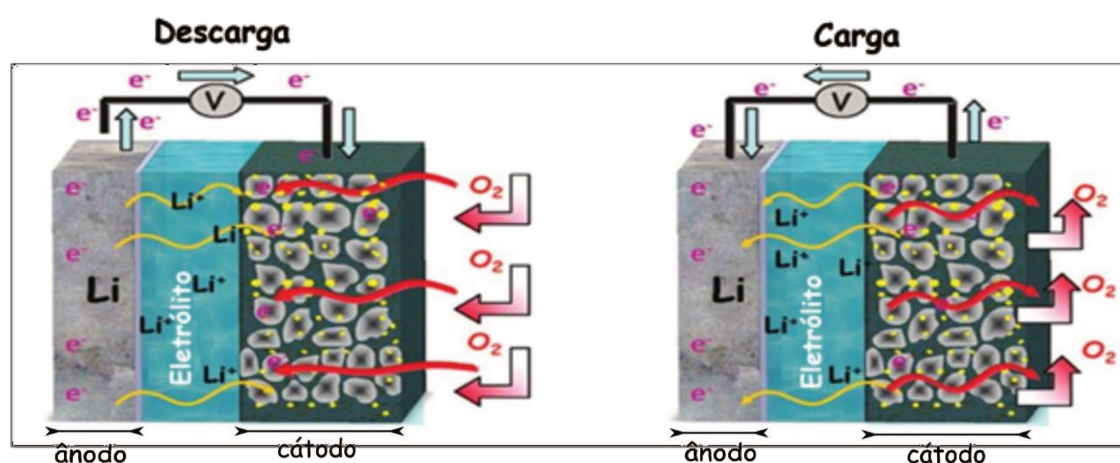


Figura 2 - Esquema da configuração de operação do sistema lítio-O₂

Fonte: GIRISHKUMAR *et al.*, 2010.

Por causa do sistema de armazenamento de energia dos componentes da bateria Li-ar, elas podem teoricamente fornecer mais densidade energética que as baterias Li-ion. Isso se deve principalmente ao lítio metálico ser mais eficiente do que o LiCoO_2 utilizado nos cátodos das Li-íons (CHRISTENSEN *et al.*, 2012). O mesmo vale para o cátodo, em que o Li_2O_2 pode armazenar mais energia em relação ao LiCoO_2 . Além do cátodo e do ânodo poder armazenar mais energia, nas baterias Li- O_2 o oxigênio não precisa ser armazenado na célula diferentemente das baterias Li-ion, pois pode ser recuperado do ambiente externo, com isso diminuindo a massa do eletrodo (LAOIRE *et al.*, 2010).

Os primeiros a estudarem esse sistema promissor de baterias Li-ar foram Littauer e Tsai (1976), eles começaram a estudar os eletrólitos e utilizaram como eletrólito uma solução alcalina aquosa, porém eles perceberam que foi difícil alcançar a estabilidade do sistema eletroquímico. Eles concluíram que o eletrólito formava um filme de óxido/hidróxido no ânodo de lítio que retarda a oxidação, para que esta camada não fosse formada uma maior proteção do ânodo seria necessária, e sugeriu trabalhar com eletrólitos não-aquosos.

Mas somente após duas décadas foram testados os primeiros eletrólitos não-aquosos, Abraham (1996) empregou um eletrólito que consistia de um gel orgânico condutivo de lítio estável. O eletrólito era envolto por duas camadas do ânodo, folhas de lítio metálico, e um fino eletrodo de carbono, com cobalto como o catalisador. Por esse eletrodo, o oxigênio do ambiente era reduzido durante o processo de descarga, produzindo energia elétrica. A célula era recarregável e apresentava uma boa eficiência coulômbica.

Depois de Abraham (1996) o uso de eletrólitos não-aquosos foi reportado mais vezes, utilizando outros materiais, dentre eles os carbonatos orgânicos e mais recentemente, éteres, líquidos iônicos e polímeros, sempre com o objetivo de encontrar um eletrólito que não sofresse decomposição durante o processo de descarga e carga da bateria (IMANISHI; LUNTZ; BRUCE, 2014). Porém em 2011, Mizuno e colaboradores observaram a decomposição dos eletrólitos na presença das cargas positivas na molécula do solvente, promovendo um ataque nucleofílico do radical O^{2-} i.e, uma espécie química carregada negativamente (O^{2-}) que ataca regiões positivas, como o núcleo. Eles observaram que o oxigênio dissolvido em um meio aprótico é reduzido por um processo de transferência de um elétron para formar o radical superóxido (O^{2-}).

Essas espécies nucleofílicas podem ser formadas em meio ao solvente e posteriormente decompõem o solvente formando espécies como subprodutos da descarga da célula, diminuindo a eficiência do solvente e reduzindo a capacidade da célula.

Além do eletrólito empregado, o tipo de eletrodo utilizado tem bastante influência na dinâmica de operação da célula. A capacidade de uma bateria lítio-oxigênio depende diretamente da massa do eletrodo, entretanto a tecnologia para desenvolver este eletrodo ainda não está totalmente estudada, e nenhum protótipo foi desenvolvido, portanto para determinar a densidade prática desse sistema ainda não é possível. (THOTIYL *et al.*, 2013a). Por este motivo estima-se a densidade energética teórica das células lítio-ar, e não a densidade prática. A razão para esse sistema apresentar uma densidade energética tão alta comparada às demais células de lítio está no fato de que o ânodo (lítio metálico) é leve e o oxigênio do eletrodo de oxigênio pode ser retirado do ar para a oxirredução. Considerando uma operação com potenciais entre 2,9 V e 3,1 V, a densidade energética teórica máxima calculada está entre 1300 e 2600 Wh kg⁻¹, dependendo do tipo de eletrólito empregado (ZHENG *et al.*, 2011).

A química que envolve as baterias Li-O₂ ainda não foi totalmente desvendada. Os pontos a serem abordados são: o eletrodo que recebe a adsorção do oxigênio, anodo, eletrólito e a recarga da bateria. Tal eletrodo que recebe o O₂ deve ser poroso e apresentar uma boa interação com o eletrólito e o O₂, a fim de otimizar a tripla fase reacional, otimizando as reações de redução e evolução do oxigênio. No ânodo deve entender e procurar evitar a formação de dendritos de lítio metálico, melhorar o isolamento do lítio metálico e aumentar a eficiência energética durante o ciclo de descarga. O eletrólito deve aumentar a estabilidade na presença do O₂, aumentar a estabilidade da interface sólido/líquido entre o eletrólito e eletrodo e melhorar a solubilidade e difusividade do Li⁺ e O₂. E por fim, a recarga da bateria que deve considerar a perda de potencial entre a recarga e a descarga, o que resulta na perda de eficiência, aumentar a vida útil do dispositivo, acelerar a reação de oxidação do peróxido de oxigênio, reduzindo o tempo gasto durante a recarga da bateria (BRUCE *et al.*, 2012).

Outro fator a ser aprimorado é a alta polarização do eletrodo. A perda energética durante os processos de descarga e carga levam a uma eficiência que atualmente é da ordem de 60-70% (GIRISHKUMAR *et al.*, 2010). O desenvolvimento de um bom catalisador para as reações de redução e evolução de oxigênio tem se mostrado como um caminho para solucionar esse problema uma vez que já foram reportadas

significativas reduções nos sobrepotenciais de carga e descarga quando utilizados catalisadores, como metais nobres (Au e Pd) e Óxidos (MnO_2), por exemplo (LU *et al.*, 2010a).

Por ser uma nova tecnologia há ainda muitos desafios a serem superados, conforme mencionados anteriormente. O entendimento das células lítio-oxigênio depende de um profundo conhecimento dos fenômenos e reações que ocorrem no sistema e os mecanismos neles envolvidos. Na seção seguinte, foram revisados os fenômenos em que se fundamenta esse sistema.

3.2 Eletroquímica

Durante a descarga as moléculas de oxigênio entram no sistema pelo cátodo de carbono poroso, são adsorvidas pelo material ativo onde reagem com os íons lítio dispersos no eletrólito e sofrem redução para peróxido de lítio. Após descarregar começa o processo de carga onde o peróxido de lítio é decomposto para lítio metálico e oxigênio. A reação de redução do oxigênio é uma reação de adsorção, o produto esperado em maior quantidade nas células apróticas é o Li_2O_2 formado nos poros do cátodo, o peróxido de lítio é termodinamicamente estável e degradá-lo no processo de carga é muito difícil (Figura 3) (ABRAHAM, 1996).

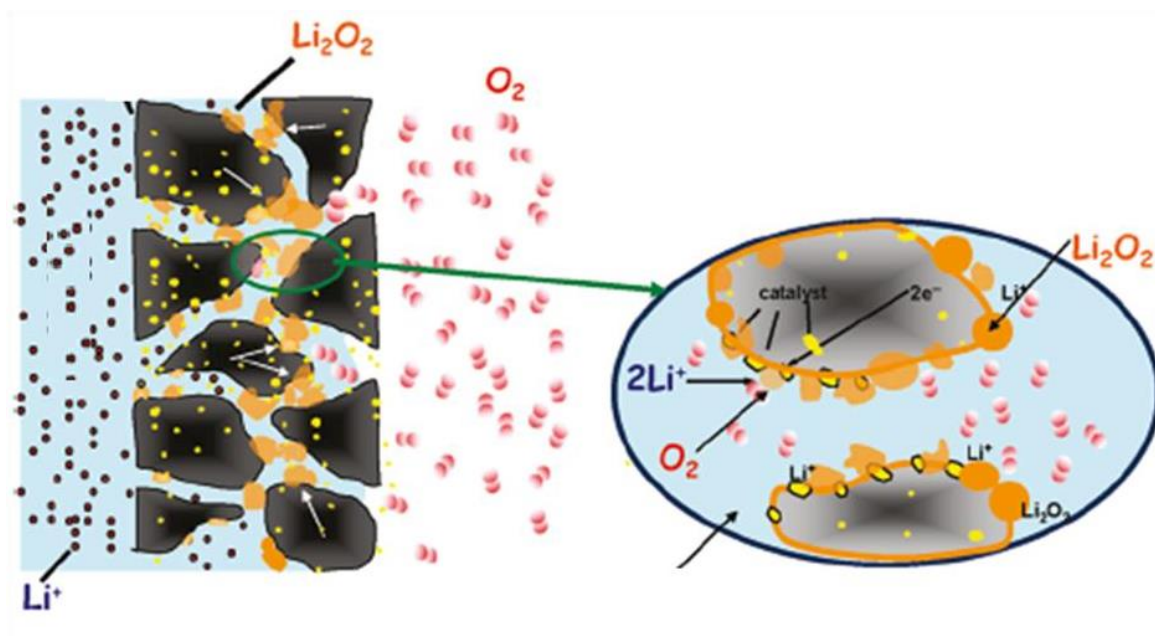


Figura 3- Esquema de formação do peróxido de lítio durante a descarga.
Fonte: PLICHTA; HENDRICKSON; MUKERJEE, 2009.

Um dos principais mecanismos propostos para o entendimento da eletroquímica fundamental do sistema Li-O₂, baseia-se nos princípios termodinâmicos (Tabela 1). Na descarga a reação ocorre em duas etapas, na primeira é formado um radical instável, o superóxido (LiO₂), o lítio que foi para o eletrólito reage com o oxigênio que adsorveu na superfície do cátodo (Equação 3). Na segunda parte estudos propõem dois caminhos de reação, o primeiro o radical aniônico LiO_2_{ads} reagiria com outro superóxido adsorvido para formar peróxido de lítio mais oxigênio (Equação 4), e/ou o superóxido reage com o $Li^+ + e^-$ produzindo peróxido de lítio (Equação 5). O peróxido de lítio pode se soltar da superfície (Equação 6), ou ele pode se acumular em um aglomerado (Figura 3). (PLICHTA; HENDRICKSON; MUKERJEE, 2009; GIRISHKUMAR *et al.*, 2010; LU *et al.*, 2010a; MCCLOSKEY *et al.*, 2012a)

Tabela 1- Possíveis Mecanismos de reação de carga e descarga para baterias de Li-O₂

| | | |
|----------|-------------------------------------|--|
| Descarga | Ânodo | $2Li \rightarrow 2Li^+ + 2e^-$ (1) |
| | Cátodo | $SC + O_2 \leftrightarrow SC - O_{2(ads)}$ (2) |
| | | $SC - O_{2_{ads}} + Li^+ + e^- \rightarrow SC - LiO_{2(ads)}$ (3) |
| | | $2SC - LiO_{2_{ads}} \leftrightarrow SC - Li_2O_{2_{ads}} + O_2$ (4) |
| | | $SC - LiO_{2_{ads}} + Li^+ + e^- \rightarrow SC - Li_2O_{2_{ads}}$ (5) |
| | | $SC - Li_2O_{2_{ads}} \leftrightarrow SC + Li_2O_2$ (6) |
| Carga | $Li_2O_2 \rightarrow 2Li + O_2$ (7) | |

SC - Superfície porosa do carbono; (ads) - Identifica espécies adsorvidas

Depois do processo de descarga, aplica-se um potencial externo a reação de formação do peróxido de lítio é revertida, como mostrado na equação 7. Então acredita-se que a carga ocorra por uma reação direta, em que o peróxido de lítio com mais 2e⁻ formam o lítio metálico e oxigênio. Porém alguns autores discordam que aconteça em apenas uma etapa e propõem em duas etapas como Francia *et al*, 2016 (Equações 8 e 9).



Entretanto até o momento não existe um consenso em relação ao mecanismo de funcionamento das baterias. Os mecanismos relatados são formulados por meio de

estudos teóricos ou cálculos, baseados em caracterizações *ex situ*, as quais não revelam exatamente o caminho das reações (MA *et al.*, 2015).

De acordo com a tabela termodinâmica NIST-JANAF, a reação de redução de oxigênio (RRO) apresenta um potencial padrão de 2,96 V, que é próximo da formação do peróxido (3,1V) (Equação 5 e 6) e do superóxido (2,91V) (equação 3) (IMANISHI; LUNTZ; BRUCE, 2014). A RRO é dependente de vários fatores como a aplicação efetiva da densidade de corrente, formação de sobrepotencial e se o intermediário formado, LiO_2 , é dissolvido em solução ou adsorvido na superfície do eletrodo. Em altos valores de sobrepotencial, considera-se que o Li_2O_2 cresce como um filme na superfície do cátodo, em baixos, considera-se que o Li_2O_2 é formado como um filme no cátodo ou é formado como uma partícula proveniente da solução (BRUCE *et al.*, 2012).

Estudos com eletrodos de nanotubos de carbono estão apontando não somente a formação de peróxido de lítio, mas também a formação de carbonato de lítio como produto da reação de redução do oxigênio (FREUNBERGER *et al.*, 2011; XIAO *et al.*, 2011; MCCLOSKEY *et al.*, 2012b; VEITH *et al.*, 2012). O peróxido de lítio formado pode reagir com o carbono do nanotubo durante a descarga para formar o carbonato de lítio, ou mesmo o eletrólito pode se decompor para produzir produtos secundários de reação (FREUNBERGER *et al.*, 2011). Eles também constataram por dados de espectrometria diferencial de massa eletroquímica (DEMS), que os eletrodos de nanotubo de carbono, mostrou que o nanotubo de carbono pode reagir quimicamente com Li_2O_2 para formar carbonatos durante a descarga da bateria na interface do carbono- Li_2O_2 .

Além de entender os mecanismos de funcionamento das baterias, é necessário entender quando o potencial de equilíbrio na dupla camada é deslocado, ou seja, quando este processo sofre ação de um potencial externo alterando o equilíbrio do sistema, diz então que o eletrodo sofreu polarização. A extensão desta polarização, medida com relação ao potencial de equilíbrio, é chamada de sobretensão ou sobrepotencial. No caso das baterias Li- O_2 a polarização acontece quando o deslocamento do potencial do eletrodo Li/Li^+ de seus valores de equilíbrio, e a magnitude do deslocamento é sobrepotencial. O sobrepotencial é normalmente designada por η , assim, se o potencial resultante da polarização for E e o potencial de equilíbrio for E_e , então $\eta = E - E_e$, se o resultado for positivo tem-se uma polarização anódica e se η for negativo uma polarização catódica (Figura 4) (TICIANELLI E GONZALEZ, 2005; IMANISHI; LUNTZ; BRUCE, 2014).

Girishkumar *et al.*, 2010 fez um estudo da célula de lítio-O₂ com cátodo poroso carbono *Super P* com nano hastes de α -MnO₂ distribuídos uniformemente pela superfície atuando como catalisadores da reação, o eletrólito utilizado foi o propileno carbonato. Eles observaram que o potencial de circuito aberto (sigla do inglês, *open circuit voltage*, OCV) da célula é ~3,3V, que é significativamente superior ao potencial padrão (U_0). Essa diferença pode ser decorrente das concentrações das espécies presentes no sistema, uma vez que esse potencial é dado pela equação de Nernst (Equação 10).

$$U = U_0 - \frac{RT}{nF} \ln K \quad (10)$$

Sendo R a constante dos gases, T a temperatura, n a valência da espécie química, F a constante de Faraday e K a constante de equilíbrio da reação.

Em baterias Li-O₂ Girishkumar *et al.*, 2010 observaram que o potencial de trabalho da célula durante a descarga é de aproximadamente 2,6-2,7 V, que é significativamente inferior a 2,96 (Figura 4). Essa diferença é o sobrepotencial da descarga, η_{des} . Esse η_{des} é o resultado das perdas e energéticas da polarização, que são causadas pela energia de ativação para as reações de formação dos produtos da descarga, assim como perdas energéticas devido ao transporte iônico e difusão do O₂. Durante a recarga da célula pela aplicação de um potencial externo a voltagem aumenta até cerca de 4,0V. Baseado nesses valores verifica-se que o sobrepotencial de carga, η_{car} , é bastante superior ao da descarga, uma vez que a barreira de ativação para a decomposição do peróxido de lítio é bastante superior a sua formação, resultando em uma polarização mais acentuada (GIRISHKUMAR *et al.*, 2010).

Eles obtiveram uma eficiência energética para um ciclo de descarga/carga de = 65% (2,6V / 4V). Esse valor é próximo ao encontrado na área de baterias de Li-O₂ (CHRISTENSEN *et al.*, 2012). Entretanto, com o emprego de catalisadores espera-se poder reduzir esses sobrepotenciais (η_{des} e η_{car}), com isso aumentar a eficiência elétrica e termodinâmica.

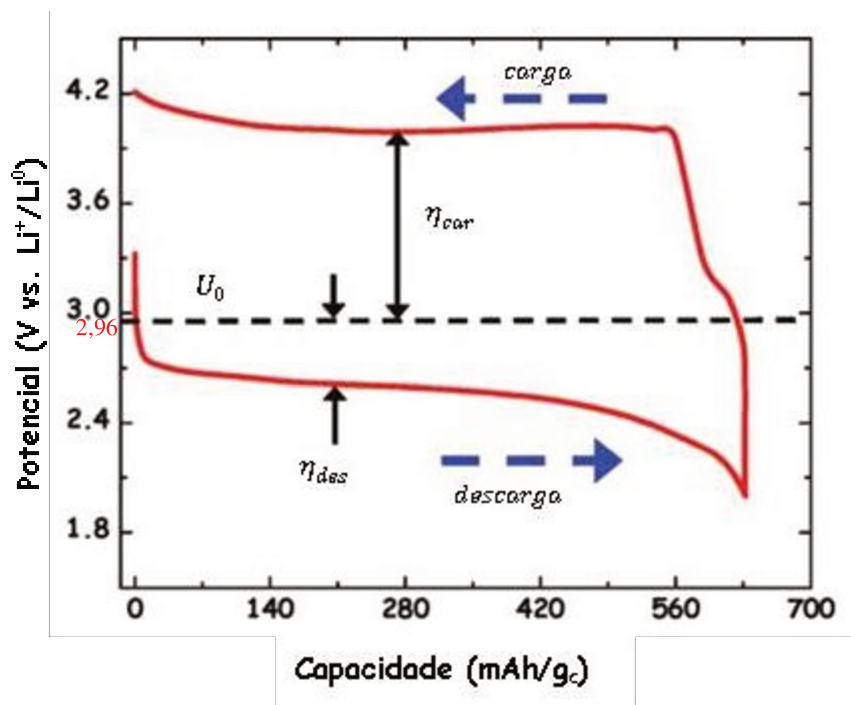


Figura 4- Ciclo de descarga-carga de uma célula lítio-O₂ com solvente aprótico, adaptado do trabalho GIRISHKUMAR *et al.*, 2010.

Existem três tipos de deslocamentos de potenciais, mais conhecidos como, polarização por ativação, por queda ôhmica e por transporte de massa, dependendo das condições de operação da célula, o efeito de uma dessas etapas pode sobrepor à outra, ou mesmo se juntar deslocando mais o sobrepotencial e reduzindo a eficiência (TICIANELLI E GONZALEZ, 2005).

A primeira é a polarização por ativação é quando a concentração do reagente for elevada e/ou a corrente for baixa, a barreira para a reação de transferência de elétrons limita a velocidade do processo, tornando essa reação, a etapa determinante. Caso a condutividade do eletrólito seja baixa e/ou a concentração dos íons responsáveis pelo transporte de carga for pequena, ou ainda se a corrente for muito elevada, a eletroneutralidade da solução é dificultada, retardando o processo global. Esse fenômeno é governado pela lei de Ohm que afasta o potencial do eletrodo do de equilíbrio, dado como desvio de polarização por queda ôhmica que é a segunda polarização possível. (TICIANELLI E GONZALEZ, 2005).

A terceira é quando a velocidade de chegada da espécie reagente à superfície torna-se a etapa determinante da velocidade do processo quando as condições de operação levam a um esgotamento da espécie reagente na superfície do eletrodo. Isso acontece quando a concentração do reagente for pequena e/ou a corrente elevada. Esse

desvio é denominado polarização por transporte de massa (TICIANELLI E GONZALEZ, 2005).

Geralmente, os sistemas de bateria Li-O₂ utilizam elevadas concentrações de reagentes e densidade de corrente baixa, com isso, a polarização por ativação se sobrepõe sobre a polarização por transporte de massa e por queda ôhmica. No entanto a medida que a corrente aumenta a polarização de transporte de massa também apresenta um efeito relevante juntamente com a polarização por ativação. Os sistemas de baterias de Li-O₂ empregam uma densidade de corrente que varia entre 0,1- 0,5 mA/cm², as quais são muito baixas quando comparadas as células comerciais de Li-íon que empregam uma densidade de corrente maior que 10 mA/cm² (GIRISHKUMAR *et al.*, 2010;TICIANELLI E GONZALEZ, 2005). Portanto na próxima seção será revisado mais sobre a cinética das RRO e REO nas baterias Li-O₂.

3.3 Cinética da reação das baterias de Li-O₂.

O sobrepotencial das reações que acontecem no cátodo (Equações 2-6) é mais elevado que o sobrepotencial da reação do ânodo (Equação 1), pois a reação de redução do oxigênio é mais lenta que a reação de oxidação que acontece no ânodo. Com isso, o cátodo apresenta maior influência sobre as taxas de carga/descarga da célula. Além disso, a composição do cátodo somado a composição do eletrólito, incluindo o tipo de solvente e sal de lítio, estão intimamente relacionados ao produto de reação e conseqüentemente a ciclagem da célula (MA *et al.*, 2015).

Para compreender a cinética da reação que acontece no cátodo, é necessário analisar a corrente de trabalho e o cátodo que está trabalhando. Viswanathan *et al.* (2013) observaram que com o aumento da corrente ocorreu uma redução da capacidade (Figura 5), o que é explicado pela incapacidade da redução do peróxido de lítio, que limita o transporte do oxigênio, no qual a difusão de O₂ por meio do cátodo inundado com eletrólito não pode sustentar a taxa de reação eletroquímica. À medida que a corrente aumenta, a reação eletroquímica vai ocorrendo em regiões progressivamente mais afastadas tripla fase reacional, levando ao entupimento dos poros da reação de redução/oxidação do lítio e oxigênio, fazendo que não seja formado o “platô”. Girishkumar e colaboradores perceberam que quando a densidade de corrente estava em 0,1 mA g⁻¹, a capacidade da bateria era de 2000 mAh g⁻¹. Ao aumentar a densidade de

corrente para 1 mA, a capacidade foi reduzida para 250 mAh/g (GIRISHKUMAR *et al.*, 2010).

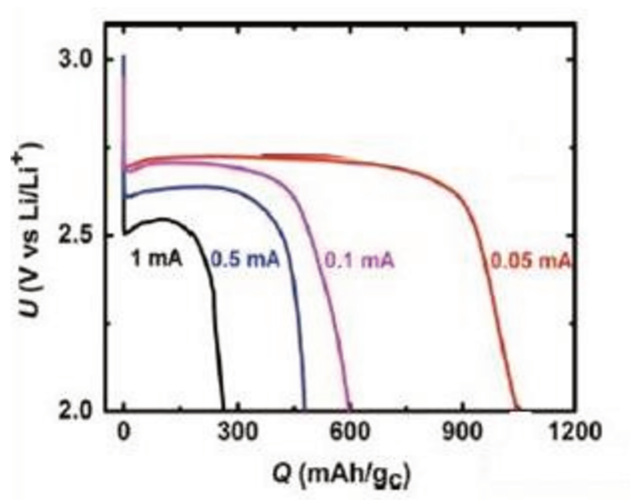


Figura 5 - Curvas de descarga para uma célula aprótica de Li-O₂ em quatro correntes i: 0,05 mA, 0,1 mA, 0,5 mA e 1 mA. Adaptado de VISWANATHAN *et al.*, 2013

Xiao *et al* (2010) também constaram que em baixas densidades de correntes a superfície do cátodo encontra-se mais disponível para a redução/oxidação do lítio com o oxigênio, devido a menor formação de produtos de reação, o que permite que o oxigênio ainda consiga se difundir na célula. Diferentemente do que ocorre em altas densidades de correntes, no qual se verifica um bloqueio quase completo. Para este estudo quando a densidade de corrente estava em 0,05 mA.cm⁻², apresentou uma capacidade de 228 mAh.g⁻¹, ao aumentar a densidade de corrente para 0,2 mA.cm⁻², a capacidade foi reduzida para 13 mAh g⁻¹.

Além da densidade de corrente, a porosidade do catodo também é um dos fatores que afetam a cinética das baterias de Li-O₂. De acordo com Johnson e colaboradores contataram que um cátodo que apresenta maior quantidade de poros mesoporosos apresentou uma melhor área para reação de redução do oxigênio. Além de apresentar uma matriz mesoporosa o cátodo deve combinar uma alta condutividade e de preferência apresentar um baixo custo e ser fácil de fabricação (JOHNSON *et al.*, 2014).

Portanto, para suprir esse modelo de cátodo os nanomateriais de carbono vêm sendo muito estudado para ser o eletrodo de oxigênio, pois o mesmo possui baixa densidade, baixo custo, alta condutividade e fácil síntese de estruturas mesoporosas (OTTAKAM THOTIYL *et al.*, 2013a). Gallant *et al.* (2013) investigaram a reação de redução de oxigênio em eletrodos de nanotubos de carbono (CNT) sob condições de descarga potencioestática. Conforme pode ser observado na Figura 6, a corrente

aumentou em magnitude com o decréscimo do potencial de 2,76 a 2,6 V. Ao reduzir ainda mais o potencial para 2,4 e 2,0 V, a corrente encontra-se em seu máximo mediante a polarização inicial, e decresce com a continuidade da descarga. Os autores afirmam que o decréscimo pode estar associado as limitações eletrônicas que ocorreriam com o aumento do Li_2O_2 durante a descarga bem como a nucleação adicional, comportamento que é consistente com um processo controlado pela cinética de reação.

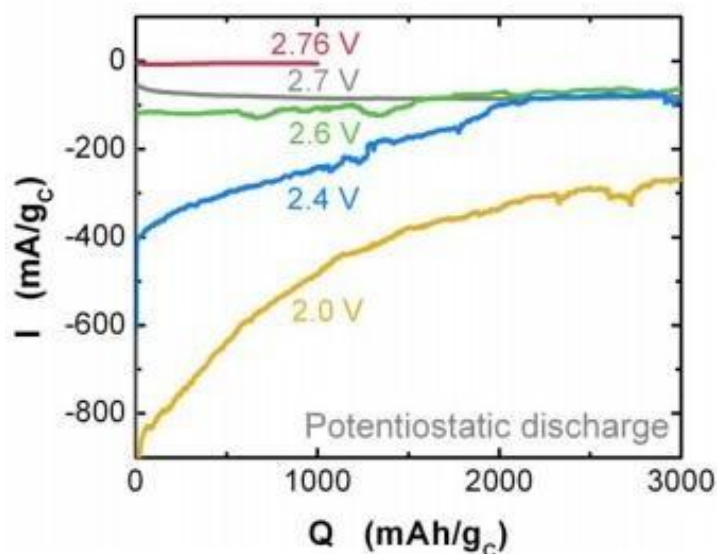


Figura 6 - Corrente vs. capacidade de eletrodos de CNT descarregados potencioestaticamente em uma faixa de 2,0 – 2,76 V. Adaptado de GALLANT *et al.*, 2013.

Galiote *et al* (2016) estudaram a cinética das reações que acontecem no cátodo (Equação 2-6) para um sistema de Li-O₂, utilizando como eletrodo de trabalho o carbono vítreo e como eletrólito (PYR14TFSI, líquido iônico) e DME. A reação de formação do radical superóxido de lítio (Equação 3) apresentou o menor valor da constante cinética (k), sendo portanto, a etapa determinante. Ao diminuir o potencial de trabalho, o valor da constante k aumenta (reações mais lentas), eles justificaram essa observação pela degradação do eletrólito, e constataram que a melhor condição de trabalho foi como eletrólito líquido iônico com potencial de 2,8V.

Tabela 2—Constantes de equilíbrio (K) para RRO em função do potencial de corrente contínua com líquido iônico e DME como eletrólito. Adaptado de Galioete *et al.* 2016.

| (K) | Equação 2 | Equação 3 | Equação 4 (direta) | Equação 4 (inversa) | Equação 5 | Equação 6 |
|--------------------------|-----------|-----------|--------------------|---------------------|-----------|-----------|
| Solvente (Potencial (V)) | | | | | | |
| DME (2,81) | 54,8700 | 0,00001 | 40,700 | 0,00280 | 2,44000 | 20,000 |
| Pyr14TFSI (2,88) | 0,00005 | 0,00221 | 0,7000 | 0,00007 | 0,00018 | 1,7800 |
| Pyr14TFSI (2,62) | 0,00200 | 0,00230 | 0,8000 | 0,00019 | 0,00228 | 2,2300 |
| Pyr14TFSI (2,42) | 0,20900 | 0,00132 | 0,0600 | 0,00016 | 0,02210 | 1,7800 |

Mitchell *et al.* (2011) avaliaram o potencial de descarga, as capacidades gravimétricas de células Li-O₂, bem como os diferentes estágios de crescimento das partículas de Li₂O₂ quando sob baixas correntes gravimétricas. Os eletrodos eram do tipo nanofibras de carbono (CNF) e o eletrólito o dimetoxietano (DME). A uma taxa de 43 mA g_c⁻¹, células com CNF descarregaram a um potencial médio de ~2,61 V durante todo o processo, resultado comparável ao estudo do (GALLANT *et al.*, 2013). Para correntes gravimétricas mais altas de 261, 578 e 1000 mA g_c⁻¹, a voltagem de descarga foi inferior e a capacidade diminuiu rapidamente com o aumento da densidade de corrente aplicada.

Segundo Mitchell *et al.* (2011) o estudo com as CNF as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) revelaram que o Li₂O₂ começa a aparecer como partículas esféricas discretas nas paredes da CNF com um diâmetro médio de ~100 nm em 350 mAh g_c⁻¹ e evoluem para partículas toroidais com diâmetro médio de ~400 nm em 1880 mAh g_c⁻¹, indicando essa estrutura como uma característica do Li₂O₂ formado eletroquimicamente, não dependendo do eletrólito ou do eletrodo empregado.

Conforme já foi proposto anteriormente é formado LiO₂, um radical anódico e insolúvel. Acredita-se que quando as partículas são formadas sob altas densidades de corrente, regiões de altas concentrações desses intermediários são formadas próximo à superfície do eletrodo (LAOIRE *et al.*, 2010). Com isso, a desproporção do LiO₂ à Li₂O₂ pode acontecer antes que o intermediário se difunda, para encontrar a superfície mais energeticamente favorável para a deposição do Li₂O₂, com isso conduzindo menos ao crescimento preferencial do Li₂O₂ sobre o próprio Li₂O₂ e mais a um recobrimento distribuído do Li₂O₂ sobre o eletrodo de carbono. Elevando as limitações ao transporte de carga através da superfície e do volume das nanopartículas de Li₂O₂ (MITCHELL *et al.*, 2013; VISWANATHAN *et al.*, 2013).

Gallant *et al.* (2012) estudou a morfologia dos produtos de reação após uma longa descarga, e constatou que as partículas cresciam ao longo das paredes laterais dos nanotubos de carbonos verticalmente alinhados e que as partículas aumentam e se aglomeram com o aumento do tempo de descarga sobre o cátodo (GALLANT *et al.*, 2012). Como falado o catodo desenvolve um papel fundamental no sistema operacional das baterias de lítio-oxigênio, então na próxima seção será revisado mais sobre esses eletrodos de oxigênio.

3.4 Eletrodo de Oxigênio

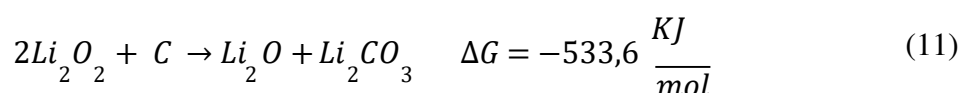
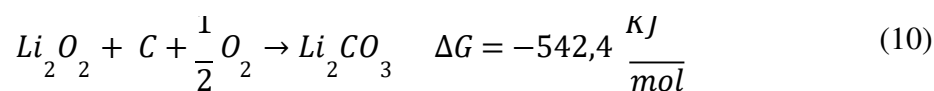
A fim de produzir um eletrodo eficiente, uma quantidade suficiente de gás oxigênio deve atingir o filme de eletrólito disperso na superfície do eletrodo poroso, promovendo o contato da tripla fase reacional no cátodo. O carbono é um material amplamente empregado, devido a sua elevada área superficial e condutividade elétrica, e baixo custo. Recentemente, a aplicação de nanomateriais a base de carbono esta sendo amplamente utilizado, pois além de funcionar como o suporte para a reação, o nanomaterial também catalisa a tripla fase reacional (MA *et al.*, 2015a).

De todos os fatores que influenciam o desempenho das células lítio-oxigênio, a estrutura dos poros do carbono utilizado tem ganhado bastante destaque nas pesquisas da área. A capacidade que uma célula Li-O₂ pode atingir depende da estrutura do carbono, isto é, da sua área superficial, da distribuição de tamanho dos poros e do volume. Uma microestrutura ótima não só aumenta os sítios acessíveis eletroquimicamente como também fornece um caminho de difusão curto para a transferência de oxigênio (PARK *et al.*, 2012).

Já foram utilizados diversos tipos de carbonos como: Super P, Ketjen Black, Vulcan XC – 72 dentre outros. Eles apresentam baixa tensão de descarga, alta tensão de carga, conseqüentemente proporcionam baixa eficiência cíclica que compromete o desempenho da célula. Já os materiais funcionais de carbono representados pelo grafeno, nanotubos, nanofibras e microfibras de carbono apresentam funções únicas nas reações catódicas devido a sua estrutura singular, que apresenta um maior número de poros (LU *et al.*, 2010c; MITCHELL *et al.*, 2011; YOO; ZHOU, 2011; ISHIHARA *et al.*, 2012; SOAVI; MONACO; MASTRAGOSTINO, 2013; DING *et al.*, 2014; MA *et al.*, 2015a).

Li *et al* (2011) comparam a capacidade de carbonos comerciais como BP - 2.000 e Vulcan XC – 72 com o grafeno, que é um material funcional, em uma célula Li-O₂. O grafeno atingiu capacidade de descarga de 8.705,9 mAh g⁻¹ a uma densidade de corrente de 75 mA g⁻¹, que foi aproximadamente o dobro da capacidade apresentada pelos carbonos comerciais. A maior capacidade de descarga registrada na literatura é de 15.000 mAh g⁻¹ a uma densidade de corrente de 0,1 mA g⁻¹, cujo sistema também foi a base de grafeno (XIAO *et al.*, 2011).

Mesmo sendo o carbono o material mais empregado na produção do cátodo poroso, estudos investigam a reatividade desse carbono, o carbono pode reagir com Li₂O₂ formado durante a reação de redução de oxigênio, formando o carbonato de lítio como proposto pelas reações altamente exotérmicas, representadas pelas Equações 10 e 11 onde ΔG é a mudança de energia livre a 300 K.



Para esta reação prosseguir o Li₂O₂ tem que estar em contato com cátodo de carbono, o Li₂CO₃ pode-se formar na interface C-Li₂O₂, ou acima, formando uma camada de carbonato de lítio com peróxido de lítio. A fonte do carbono pode ser tanta do cátodo de carbono ou vindo da decomposição do eletrólito, alguns estudos apontam para uma significativa decomposição do eletrodo para a formação de Li₂CO₃ durante o processo de carga, quando os potenciais aplicados são relativamente altos em torno de 4 volts (OTTAKAM THOTIYL *et al.*, 2013a)

Em células utilizando dimetilsulfóxido (DMSO) e tetraglyme, o carbono se mostrou relativamente estável abaixo dos 3,5V durante a descarga. Porém, no processo de carga sob potencial acima desse valor o material se tornou instável. A oxidação do Li₂CO₃ (que derivou tanto do eletrólito quanto do eletrodo) durante a carga aos ~4 V é incompleta, de modo que esse composto se acumula durante a ciclagem, resultando na passivação do eletrodo e na perda de sua capacidade (OTTAKAM THOTIYL *et al.*, 2013b).

Para um cátodo ser considerado bem-sucedido é necessário atender a uma combinação de exigências, como (a) rápida difusão do oxigênio, (b) boa condutividade

elétrica, (c) alta área superficial, (d) eletrodo estável e (e) rápida condutividade iônica. Baseados nessas condições estudos apontam que nanomateriais a base de carbono apresentaram elevada capacidade, eficiência, alta área superficial e estabilidade, atendendo (a), (b), (c) e (d), mencionados anteriormente, para obter o (e) é necessário o uso de eletrólito apróticos, onde na próxima seção será discutido melhor qual o papel dos eletrólitos nas baterias Li-O₂ (MITCHELL *et al.*, 2011; XIAO *et al.*, 2011; YOO; ZHOU, 2011; KRAYTSBERG; EIN-ELI, 2013).

3.5 Eletrólito.

Os eletrólitos apróticos que são utilizados nas baterias Li-O₂ são soluções compostas de solventes orgânicos e um sal de lítio. Praticamente todos os solventes apróticos e sais de lítio se decompõem e formam uma película passivadora na superfície do ânodo, a qual protege o eletrodo durante a vida útil da bateria (BRUCE *et al.*, 2012).

Uma das principais preocupações e desafios durante a carga e a descarga, tanto no cátodo quanto no ânodo é a decomposição do eletrólito. As interações entre diferentes catalisadores e eletrólitos nos sistemas Lítio-O₂ influenciam nas reações que acontecem no sistema e, portanto, em toda a operação de carga e descarga da célula. O conhecimento acerca dessas interações é um importante fator para o aprimoramento da eficiência, capacidade e ciclo de vida dos sistemas Lítio-Oxigênio, por isso estudos *in situ* são necessários para entender o funcionamento do eletrólito (IMANISHI; LUNTZ; BRUCE, 2014).

Um eletrólito ideal deveria apresentar as características, que segue (IMANISHI; LUNTZ; BRUCE, 2014):

- Apresentar uma boa condutividade para que a taxa de capacidade seja atingida;
- Alta estabilidade para que não se degrade e formem compostos secundários de reação atrapalhando a reação principal;
- Apresente volatilidade baixa a fim de diminuir sua evaporação no cátodo com a passagem de oxigênio;
- Tenha solubilidade e difusividade com o oxigênio e com os produtos de reação (superóxido de lítio e peróxido de lítio) que garantem um transporte de massa no cátodo poroso e desprendimento dos produtos para reação inversa.

- Apresente baixa periculosidade e toxicidade, e custo moderado.

A utilização do solvente a base de éter também se tornou comum, principalmente devido a sua resistência em relação à nucleação com o superóxido e baixo custo. Contudo, foram muitos problemas relatados pelo seu uso, relacionado à formação de produtos em reações secundárias, degradação na presença de Li_2O_2 e também a sua auto-oxidação na presença do O_2 (ZHU *et al.*, 2013).

O DMSO, é um solvente polar que fornece alta solubilidade aos sais, para então produzir boas soluções condutoras com uma longa janela eletroquímica (LAOIRE *et al.*, 2010). Além disso, oferece boa difusividade para o oxigênio, tem baixas viscosidade e volatilidade, alta condutividade para sais de Li^+ e, especialmente, uma boa estabilidade em relação aos superóxidos (XU *et al.*, 2012). Estudos recentes empregando DMSO demonstram melhoras importantes na capacidade e ciclo de vida da célula Lítio- O_2 (PENG *et al.*, 2012, XU *et al.*, 2012, THOTIYL *et al.*, 2013).

Como os produtos de descarga são altamente polares (LiO_2 , Li_2O_2 e Li_2O), para evitar sua precipitação e acúmulo no cátodo é apropriado à utilização de eletrólitos também polares, como o DMSO. No entanto, ele também apresenta problemas relacionado ao seu uso, como a instabilidade do solvente na presença de superóxido e do produto de reação, formando respectivamente DMSO_2 e LiOH (KWABI *et al.*, 2014; CREMASCO, 2017).

Os líquidos iônicos também vêm sendo bastante empregados como eletrólitos, acredita-se que eles foram os principais solventes apróticos das baterias de $\text{Li}-\text{O}_2$, em decorrência de suas propriedades superiores aos melhores solventes empregados atualmente, como baixa inflamabilidade, pressão de vapor desprezível, alta condutividade iônica e térmica. Galiote *et al.*, (2016), compararam (PYR14TFSI, líquido iônico) e 1,2-Dimetoxietano (DME), utilizando o carbono vítreo como eletrodo de trabalho. O líquido iônico diminui em três ordens de grandeza a cinética da reação determinante (Equação 3). Porém os líquidos iônicos apresentam elevado custo, e ainda são muito complexos de se sintetizar (ABRAHAM *et al.*, 2010 e SUN *et al.*, 2013).

Peng *et al.*, (2012) mostrou a capacidade da célula de manter a ciclagem, restando 95% de sua capacidade após 100 ciclos e atingindo mais de 99% de pureza na formação de Li_2O_2 no cátodo com um eletrodo de ouro nanoporoso e DMSO, até mesmo no centésimo ciclo e na completa oxidação durante a carga, e que o meio DMSO facilita a reversibilidade dos processos de redução e oxidação. O potencial de descarga dessa

célula de Lítio-O₂ reportado é mais alto do que o obtido em células que utilizavam outros tipos de eletrólitos orgânicos não-aquosos. Esse resultado pode ser atribuído à estabilidade em relação ao superóxido (O₂⁻) (TRAHAN *et al.*, 2013). Por esse motivo, o DMSO foi o eletrólito empregado nesse trabalho.

3.6 Funcionalização

Por ser uma tecnologia recente, as baterias de Li-O₂ tem enfrentado muitos desafios, como curtos ciclos de vida e baixa eficiência energética. Estes desafios estão relacionados às reações no eletrodo de oxigênio; por exemplo, cinética lenta da reação de redução de oxigênio (RRO), baixa capacidade de recarga dos produtos depositados no cátodo e pobre estabilidade do eletrólito (solvente) (XIAO *et al.*, 2011; OTTAKAM THOTIYL *et al.*, 2013b). Para contornar esses problemas citados, tem-se procurado alternativas de funcionalização do cátodo ou o uso de catalisadores nos mesmo. (SHAO *et al.*, 2012).

Acredita-se que a funcionalização melhora a interação do eletrodo com o eletrólito, pois cria regiões mais ativas com isso favorecendo as reações de oxidação e redução. Outra alternativa de favorecer as reações de redução de oxigênio (RRO) e evolução de oxigênio (REO) é o uso de catalisadores, como metais nobres ou óxidos de metais de transição. Eles são as classes de compostos mais empregados para atuar como catalisadores em sistemas catalíticos de baterias Li-ar, pois eles favorecem os processos de carga e descarga das baterias (GITTLESON *et al.*, 2015).

Lu, Gasteiger e Shao-Horn, (2011) estudaram a RRO, incorporadas com quatro diferentes catalisadores de metal policristalino, paládio (Pd), platina (Pt), rutênio (Ru) e ouro (Au), bem como carbono vítreo (GC) em 0,1 mol/L perclorato de lítio (LiClO₄) 1,2-dimetoxietano (DME) via eletrodo de disco rotativo (RDE). Pesquisadores mostraram que a atividade da RRO está na ordem de Pd>Pt> Ru ≈ Au> GC na maior parte das superfícies essa tendência se traduziu bem para eletrodos de GC que continham suportada uma fina camada de catalisador. A energia de adsorção do oxigênio na superfície pode influenciar significativamente as atividades RRO, porque formam uma região ativa, que pode ser usada para produzir superfícies de RRO altamente reativas e eletrodos com altas tensões de descarga para baterias Li-O₂.

Contudo, o uso de metais nobres como catalisadores confere um custo maior ao sistema, porém, os nanomateriais a base de carbono (nanotubos / nanofibra de carbono e

grafeno) apresentam menor custo e elevados valores de capacidade (MITCHELL *et al.*, 2011; XIAO *et al.*, 2011; SOAVI; MONACO; MASTRAGOSTINO, 2013). Como apresentado no tópico 3.4 o carbono é o material mais utilizado para elaboração do eletrodo de Oxigênio. Os nanomateriais de carbono apresentam elevada porosidade e uma massa pequena, apresentando altos valores da capacidade e preços mais acessíveis quando comparados a metais nobres. Além disso, nanotubos de carbono podem ser crescidos diretamente sobre substratos eliminando a necessidade de ligantes (*binders*) para fixação do material ativo diferentemente do *SuperP* (KRAYTSBERG; EIN-ELI, 2013).

Estudos têm sido feitos a fim de se melhorar a molhabilidade pelo eletrólito com o nanotubo de carbono e assim melhorar a tripla-fase reacional, Lobo *et al* (2011) estudou o tratamento com plasma oxigênio, em diferentes tempos de tratamneto nos nanotudos de carbono de parede múltipla verticalmente alinhado utilizando a técnica de plasma de descarga pulsada. As superfícies crescidas foram de super hidrofóbicas para obter um comportamento superhidrofílico num curto período de funcionalização. Medições de ângulo de contato, energia de superfície pelo método de gota séssil e espectroscopia fotoeletrônica de raios X mostraram que existe a adesão dos grupos de oxigênio nas superfícies do nanotubo após o plasma, melhorando a molhabilidade do material. Os resultados mostraram a grande influência dos grupos polares no comportamento de umedecimento, com forte correlação entre a parte polar da energia superficial e o teor de oxigênio nas superfícies dos nanotubos de carbono.

Esses resultados indicam que o tratamento aumenta a afinidade entre a interface eletrólito e eletrodo, quando o eletrólito é polar, com o tratamento ácido implicou em uma forte funcionalização, o ácido conseguiu remover todo o ferro livre dos nanotubos de carbono crescidos com ferrocina como o catalisador do crescimento, sem danificar a estrutura do nanotubo. Eles ainda identificaram que o tratamento ácido criou defeitos na superfície do nanotubo com e incorporou grupos funcionais em cima dos nanotubos, esses grupos funcioanis podem melhorar o contato com o eletrólito e assim ampliar a área ativa para as reações para o sistema de baterias Li-O₂ (EDWARDS *et al.*, 2011).

4 MATERIAL E MÉTODOS

O preparo dos eletrodos de nanotubo de carbono e as análises de RAMAN e FTIR foram realizadas no laboratório de ciência e tecnologia de Carbono (CarbonSci- Tech) - Faculdade de Engenharia Elétrica e Computação (FEEC). A montagem das células e os testes de carga e descarga foram executadas no laboratório de processos eletroquímicos e anticorrosão (LabPEA) - Faculdade de Engenharia Química (FEQ). A análise de adsorção de nitrogênio (BET e BHJ) foi realizada no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração da Faculdade de Engenharia Química (LRAC /FEQ). O MEV e o EDX foram realizados no Centro de Componentes Semicondutores e Nanotecnologias – CCS nano. O TEM foi realizado no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), e as análises de difração de raio-X (XRD) foram realizadas no Laboratório nacional de Luz Síncrotron na linha XPD.

4.1 Preparo dos eletrodos de nanotubos de carbono

Para o preparo do eletrodo de trabalho de nanotubos de carbono foi seguido a metodologia proposta por Nunes *et al* (2018). Neste trabalho os nanotubos cresceram radialmente alinhados na malha de aço inox.

Os CNTs foram crescidos no substrato de malha fina AISI 304L M100 (0,1 mm de diâmetro de malha e 0,15 mm x 0,15 mm de tamanho de poro) usando um forno desenvolvido para o método de deposição de vapor químico baseado em catalisador flutuante (FCCVD) (Figura 7). Antes da deposição de CNTs, as malhas AISI foram cortadas em forma de discos ($d = 16,5$ mm) e, em seguida, passam por limpeza ultrassônica em isopropanol. As amostras secas foram inseridas no forno, que é purgado com 1000 sccm de N_2 por 5 min para mitigar o conteúdo de oxigênio de dentro. Com a atmosfera inerte de N_2 , a temperatura do forno foi aumentada a uma taxa de $65^\circ C/min$ até $750^\circ C$. Esta temperatura foi mantida durante todo o processo de crescimento (NUNES *et al.*, 2018).

Para crescer os nanotubos de carbono na malha 15.000 sccm de N_2 carrega o vapor químico composto por 43,6% em peso de Canfora ($C_{10}H_{16}O$) e 2% em peso de $Ni(NO_3)_2$ em etanol (C_2H_5OH) durante 20 min. Neste processo o nitrato de níquel foi constantemente pirolisado naquela região ativa, formando nanopartículas de níquel

(NPs), que são catalizadoras para a formação dos nanotubos de carbono. O ferro e o cromo também desempenham um papel importante, mas vieram do substrato AISI por difusão, especialmente no estágio inicial do processo de crescimento, onde o substrato é mantido a 750°C por 10 min. Posteriormente, a região ativa do reator é resfriada sob fluxo exclusivo do gás N₂ e aberta para o ambiente a 150°C. No final do processo FCCVD.



Figura 7- Forno montado para o crescimento do nanotubos de carbono.

4.2 Funcionalização

4.2.1 Plasma-Oxigenio

O tratamento nos nanotubos de carbono radialmente alinhados foi realizado por 30 segundos com plasma-oxigênio, pelo seguinte procedimento; Os eletrodos foram colocados no reator, mantendo uma pressão de 30 Torr durante todo o processo. Essa técnica foi adaptada de Lobo e colaboradores. A funcionalização foi realizada em um reator de plasma pulsado com fluxo de oxigênio de 1sccm, ~ 700V, a uma taxa de repetição de 20kHz, e armazenado em uma *glovebox* de argônio (Mbrown)(LOBO et al., 2012).

4.2.2 Mistura Ácida

O tratamento com a mistura ácida foi baseada na metodologia de Edwards et al, onde foram pipetados 10 μl de H_2SO_4 : HNO_3 concentrado (3: 1) nos dois lados do eletrodo da marca Synth. Depois de 30 minutos, o eletrodo nanotubo de carbono foi lavado com água desionizada até pH neutro. Eles foram secos em um forno a uma temperatura de 100 °C por 12 h sob vácuo para remover a umidade, e os armazenados em uma *glovebox* de argônio (Mbrown) (EDWARDS et al., 2011)

4.3 Montagem da célula de lítio- O_2

A célula de ensaio eletroquímico foi a mesma utilizada por Cremasco (2017), e está representada pela Figura 8.

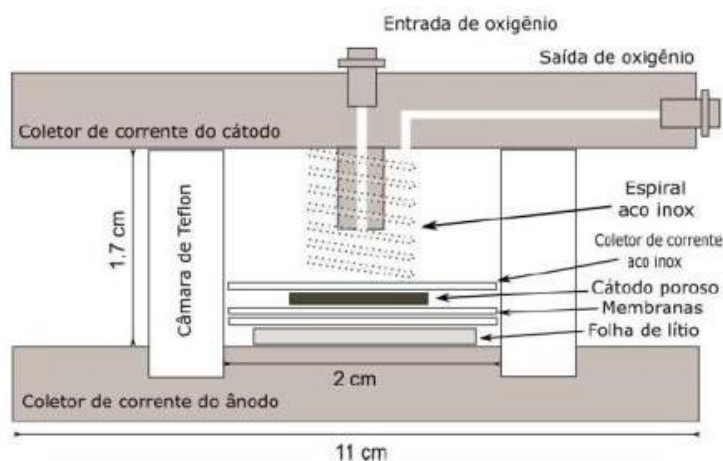


Figura 8 - Célula Eletroquímica. Adaptado de Cremasco, 2017.

Esta célula em aço inox foi utilizada na construção de todas as células da etapa experimental. Ela apresenta duas placas de aço inox usinadas, sendo o ânodo a parte inferior e o cátodo a superior. Ambas as placas possuem vedações do tipo *o-ring* para manter a célula hermética. Entre as placas há um cilindro de politetrafluoretileno (PTFE), para o isolamento elétrico entre os pólos e, internamente, uma mola em inox para garantir o contato elétrico e a pressão para o conjunto ânodo – membrana - cátodo. A placa superior também conta com conexões auto-vedantes *swagelok* para permitir o fluxo de oxigênio e isolar a célula antes e após os experimentos.

A montagem da bateria foi realizada em uma *glovebox* (MBraun Modelo Starlab), equipamento que possui atmosfera de argônio e é responsável pelo controle dos níveis de oxigênio e água para valores inferiores a 10 ppm, do mesmo modo como foi empregado por (CREMASCO, 2017).

Inicialmente foi adicionado a célula de inox, o lítio metálico (1.6 cm de diâmetro e 0,5mm de espessura) como o ânodo, metade do eletrólito (50 μ L), o separador de membrana de vidro (2 cm de diâmetro), a outra metade do eletrólito e posteriormente o cátodo, composto pelo eletrodo de nanotubos de carbono. Logo em seguida, foram adicionadas uma tela porosa e uma mola de aço inox, e então a célula foi vedada. Para estabilização da célula, a mesma ficou em repouso na *glovebox* por 72 horas, seguindo para ciclos de carga e descarga com auxílio do potenciostato (CREMASCO, 2017).

4.4 Teste de Carga e Descarga

Os testes de Ciclagem de Carga e Descargas foram realizados no potenciostato/galvanostato Versa STAT3® da marca Princeton Applied Research®, em uma configuração de dois eletrodos, na qual o contra eletrodo (folha de lítio metálico) foi conectado ao eletrodo de referência e o conjunto foi ligado à célula. O outro terminal do potenciostato foi formado pelo sensor e o eletrodo de trabalho (nanotubos) que também foram conectados a célula. Como resposta foi obtido o potencial em função do tempo, com estes dados mais os dados de corrente elétrica (mA) e da massa de catalisador (gc), foram calculados os dados de capacidade da célula (mAh/gc) (Equação 13).

$$\text{Capacidade} = \frac{\text{corrente} \times \text{tempo}}{\text{massa do catalisador}} \quad (13)$$

4.3 .1 Ensaio Eletroquímico

O desempenho eletroquímico das baterias de Li-O₂ foi avaliado por uma descarga profunda do potencial de descarga inicial (voltagem de circuito aberto - OCV) até 2,5 V variando o uso da funcionalização do plasma oxigênio e ácido, a uma densidade de corrente de 50 mA g⁻¹. E depois foi avaliado a ciclabilidade do eletrodo

limitando a capacidade em 500 mA g^{-1} em um intervalo de potencial de 2,5 V (descarga) a 4,5V (carga).

4.4 Caracterização

Foram avaliados os nanotubos crescidos pelas técnicas de caracterização estrutural como a adsorção de nitrogênio, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). Para o teste de longa descarga os eletrodos foram caracterizados ex situ pelas análises MEV e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDX), Espectroscopia Raman, Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e Difração de Raio X por luz Síncrotron (DRX). Em seguida foi avaliado a formação dos produtos pelo tempo de descarga pelas técnicas ex situ Síncrotron DRX e MEV.

441 Adsorção de Nitrogênio

Para estudar a área disponível e o volume dos poros dos CNTs sintetizados utilizou-se a análise de adsorção física do gás inerte N_2 a 77 K. A área superficial específica foi calculada pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), e a distribuição do tamanho dos poros foi obtida a partir da isoterma de adsorção usando o método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH). Para estas medições, a amostra foi cortada em vários pedaços de $0,5 \times 0,5 \text{ mm}$ e deixada por 12 horas a 110°C para remover quaisquer gases adsorvidos. Finalmente, a amostra foi levada a 200°C para obter uma pressão constante de $0,02 \text{ } \mu\text{m Hg}$.

442 MEV, EDX e MET

Para caracterizar a morfologia da superfície da síntese CNTs e dos produtos de descarga foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (FEI High Speed Inspector F50) e um sistema EDS de sensibilidade da *Oxford Instruments* com 80 mm^2 SDD. Para as imagens de transmissão foi utilizado microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução 2100 MSC da JEOL.

O MEV é um microscópio eletrônico capaz de produzir imagens de alta resolução da superfície de uma amostra. Devido a maneira com que as imagens são

criadas, as imagens de MEV tem uma aparência tridimensional característica e são úteis para avaliar a estrutura superficial de uma dada amostra. O MEV é um dos mais versáteis instrumentos disponíveis para a observação e análise das características microestruturais de materiais sólidos. O EDX é uma técnica de caracterização capaz de identificar e quantificar cada elemento da amostra. Além disso, permite o mapeamento dos elementos químicos na amostra, por meio da geração de espectros de gráficos composicionais semi-quantitativos (DEDAVID, 2007).

O MET é uma técnica de microscopia qual um feixe de elétrons emitido em direção a uma amostra ultra fina, interagindo com a amostra enquanto a atravessa. A interação dos elétrons transmitidos através da amostra forma uma imagem que é ampliada e focada em um dispositivo de imagem, como uma tela fluorescente em uma camada de filme fotográfico, ou detectada por um sensor como uma câmara CDD. É composto por uma fonte geradora de elétrons que caminha por um sistema de lentes eletromagnéticas dispostas em coluna (DEDAVID, 2007).

443 Espectroscopia Raman

Para as análises de Espectroscopia Raman foi realizado em um equipamento de Raman da marca Renishaw, que trabalha nas linhas de laser 325nm; 488nm; 514nm; 633nm e 785nm. Para estudos de Li-O₂ o comprimento de onda padrão são de 633 ou 755 nm, porém esses valores são muitos variados, pois depende do tipo de eletrólito que está trabalhando (GITTLESON *et al.*, 2015). Os espectros de Raman foram medidos com um laser He Ne a 633 nm, os espectros foram medidos ao longo de 120 segundos e calculados a média de 3 acumulações para melhorar a resolução. Os espectros T foram medidos à temperatura ambiente usando uma lente objetiva de 100× para outros comprimentos de onda. O deslocamento Raman foi calibrado usando a posição do pico do diamante em 1332 cm⁻¹. As análises espectrais foram realizadas por subtração da linha de base, e a deconvolução, usando funções de distribuição de Lorentzian, e normalização pela intensidade da banda G obtida para cada espectro.

A Espectroscopia Raman é uma técnica fotônica de alta resolução que proporciona, em poucos segundos, informação química e estrutural de quase qualquer material, composto orgânico ou inorgânico permitindo assim sua identificação. Sua análise se baseia na luz, monocromática e de determinada frequência, dispersada ao incidir sobre o material a ser estudado, cuja maior parte da luz dispersada também

apresenta a mesma frequência daquela incidente. Somente uma pequena porção da luz é dispersada inelasticamente frente as rápidas mudanças de frequência, devido à interação da luz com a matéria, e é uma característica intrínseca do material analisado e independe da frequência da luz incidente. A luz que manteve a mesma frequência da incidente não revela qualquer informação sobre o material e é chamada de dispersão Rayleigh, mas aquela que mudou revela a composição molecular deste mesmo e é conhecido como dispersão Raman (FARIA, 2011).

Embora as técnicas de caracterização como XRD, XPS e FTIR tenham tem sido usado para observar muitas espécies de Li-O₂, esses métodos são pouco adequados para a detecção de superóxido. Espectroscopia Raman, no entanto, pode identificar exclusivamente superóxidos das vibrações O-O. A capacidade de tirar impressões digitais de produtos Li – O₂ *in-situ* ou *ex-situ*, mesmo em concentrações muito baixas, faz com que o Raman seja uma ferramenta essencial para a caracterização desses sistemas (GITTLESON *et al.*, 2015).

444 FTIR

Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram registrados usando um espectrômetro da marca Bruker, e foram registradas de 400 cm⁻¹ ate 2000 cm⁻¹. Para a análise *ex-situ* FTIR, os eletrodos foram raspados e misturados com o sal de KBr da Sigma-Aldrich para formar uma pastilha do KBr com a amostra de nanotubo.

A espectroscopia no infravermelho é uma espectroscopia de absorção, em que a energia absorvida se encontra na região do infravermelho do espectro eletromagnético, ela se baseia no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração, as quais correspondem a níveis de energia da molécula (chamados nesse caso de *níveis vibracionais*). Tais frequências dependem da forma da superfície de energia potencial da molécula, da geometria molecular e da massa dos átomos. A técnica de FTIR é comumente utilizada para identificar um composto ou investigar a composição de uma amostra.

4.3.1 Difração de Raio X por luz Síncrotron

O DRX é uma técnica usada para determinar a estrutura atômica e molecular de um cristal, ou mesmo identificar qual o elemento que o feixe de raios X incide. O fenômeno de difração de raios X resulta de um processo de espalhamento no qual os raios X são dispersos pelos elétrons dos átomos sem alteração no comprimento de onda. Um feixe difratado é produzido por tal dispersão somente quando certas condições geométricas são satisfeitas, o que pode ser expresso pela equação de *Bragg*. O padrão de difração resultante de um cristal, que compreende tanto as posições como as intensidades dos efeitos de difração, é uma propriedade física fundamental da substância, servindo não apenas para sua rápida identificação, mas também para a elucidação completa de sua estrutura. A análise das posições do efeito de difração leva imediatamente a um conhecimento do tamanho, forma e orientação da célula unitária (BUNACIU; UDRISTIOIU; ABOUL-ENEIN, 2015).

Para a análise *ex-situ* de DRX por luz Síncrotron os CNTs descarregados foram medidos na linha de luz XPD, LNLS, em uma geometria de Bragg-Brentano com um difratômetro Huber 5020 (4 + 2 círculos DXAS, LNLS, com uma intensidade de equivalente de CoK (7.7089 keV), com um 2θ variando de 25 a 45°. Para o teste variando o tempo de descarga foram utilizadas as mesmas condições do experimento anterior, porém, os eletrodos de CNT funcionalizados foram ciclados com tempos diferentes (0, 5, 24 e 50 horas) *ex-situ*, para posterior leitura no equipamento.

5 RESULTADOS e DISCUSSÃO

5.1 Síntese e Caracterização dos ROMWCNT

Nós podemos verificar por meio das análises de MEV, MET, BET e BJH (Figura 9) a formação de uma estrutura composta por nanotubos de carbonos alinhados radialmente em relação ao substrato metálico. Considerando as imagens podemos argumentar que os nanotubos de carbono possuem comprimento médio (L) de ~ 40 μm e raio (r) variando de 7 a 40 nm. Uma análise adicional dessas imagens foi realizada utilizando o software Image-J para avaliação das dimensões características dos nanotubos de carbono. Verificou-se que o valor médio do raio é de ~ 20 nm, enquanto a

distância média é de ~ 45 nm. Nesse sentido, obteve-se uma área superficial específica de $72 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para os ROMWCNT.

Essas análises revelam que os ROMWCNT possuem alta área superficial específica, o que é consistente com o que foi obtido pelo método BET, onde foi verificado uma área superficial específica de $65 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (Figura 9). Nunes e colaboradores elaboraram a metodologia do crescimento dos RAMWCNT utilizada neste trabalho e obtiveram uma área superficial específica próxima de $56 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Esses resultados são consistentes com a natureza altamente porosa dos nanomateriais de carbono (NUNES *et al.*, 2018), .

Pela análise de MET e MEV é possível caracterizar os nanotubos de carbono como uma estrutura tubular multi-paredes que encapsula as partículas catalíticas (Ni) utilizadas no processo de fabricação de acordo com o método CVD, podendo-se caracterizar o eletrodo como nanotubo de carbono de paredes múltiplas radialmente alinhadas (ROMWCNT).

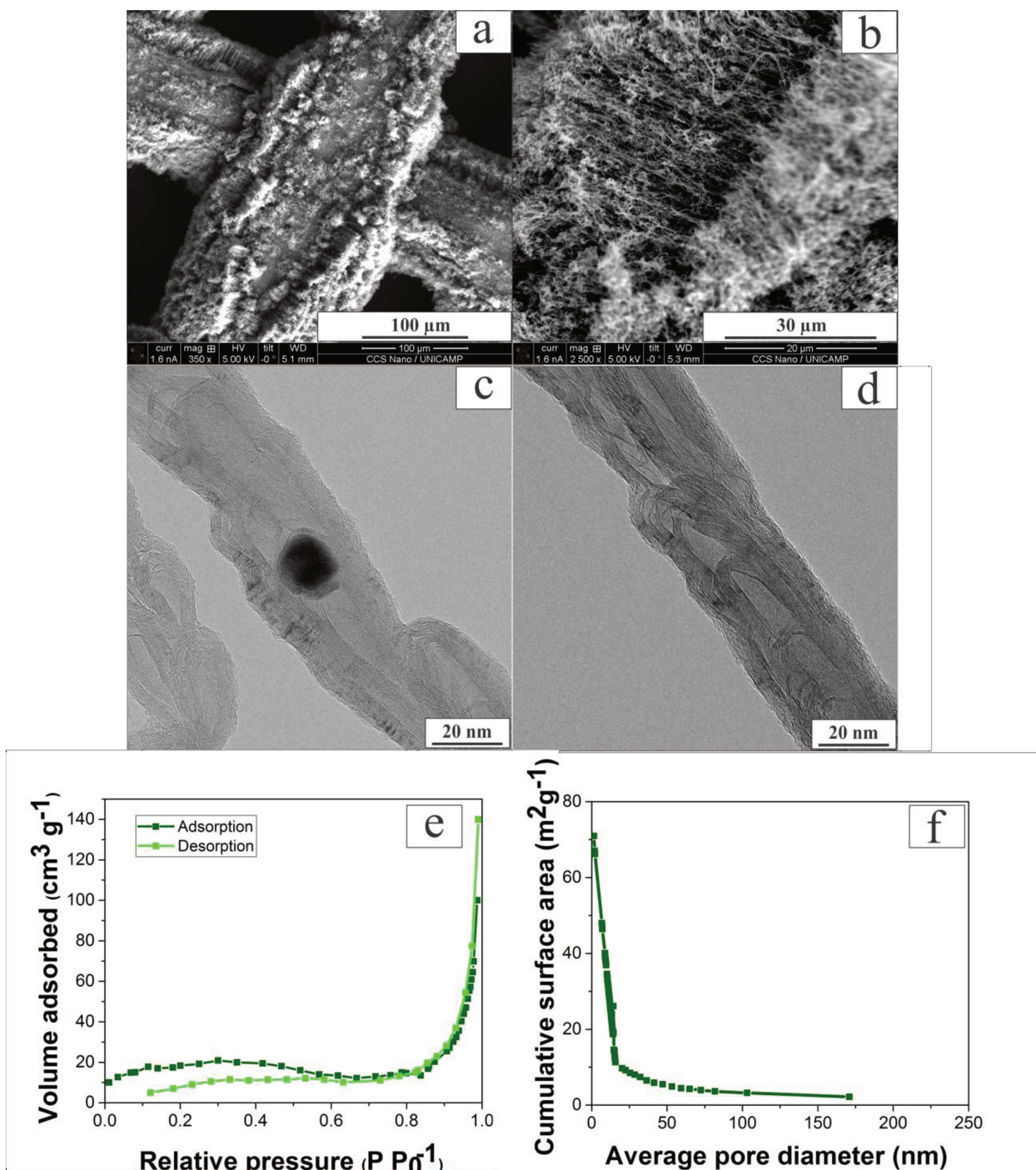


Figura 9 – Caracterização da síntese dos ROMWCNTs:AISI: (a-b) as imagens de MEV obtidas em diferentes ampliações; (c-d) Imagens de TEM obtidas para os ROMWCNTs; (e-f) Análises de BET e BJH provenientes das isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio obtidas; (e) volume de N₂ adsorvido em função da pressão relativa e (f) área de superfície cumulativa e distribuição de tamanho de poro.

Podemos observar na Figura 9 (e-f) as isotermas de nitrogênio de adsorção/dessorção obtidas para o ROMWCNT, bem como as análises de BET e BJH. Foi obtida a área superficial usando Brunauer-Emmett-Teller (BET) (Fig. 9e) e a distribuição do tamanho dos poros com Barrett-Joyner-Halenda (BJH) (Fig. 9f). A área superficial do ROMWCNT foi de $65,05 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, este valor está em concordância com o de $72 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ obtido da análise de MEV e com o eletrodos produzidos por Nunes *et al* (2018) ($56 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$). A análise de distribuição do tamanho dos poros obtida da área superficial acumulada (Fig. 9f) revela a presença de macroporos ($d > 50 \text{ nm}$), mesoporos ($d = 2-50 \text{ nm}$), e microporos ($d < 2 \text{ nm}$) na estrutura do ROMWCNT. No entanto, é importante mencionar que a maior contribuição para a área total da superfície é proveniente de mesoporos.

Com base na classificação IUPAC, a isoterma obtida para a adsorção/dessorção mostrada na Fig. 1e é classificada como tipo IV, e verifica-se uma região proeminente onde a pressão relativa varia pouco e o volume adsorvido aumenta. O perfil desta isoterma é uma impressão digital da geometria específica da estrutura porosa. Associado ao processo de condensação capilar, possui-se o loop de histerese, classificado pela IUPAC como tipo H3 que resulta no preenchimento completo dos mesoporos a pressões relativas menores que $1,0 P P_0^{-1}$.

A área superficial do carbono não deve ser considerada de maneira isolada, mas juntamente com a distribuição dos tamanhos dos poros e o volume do poro, conforme estudos que demonstraram que o volume dos mesoporos de carbono foi o parâmetro que mais afetou a capacidade de descarga da célula (KUBOKI *et al.*, 2005, XIAO *et al.*, 2010). Para Zheng *et al.*, (2011) poros na faixa dos microporos, tem suas entradas rapidamente obstruídas seja pelo eletrólito ou pelo Li_2O_2 , entervando acessos futuros ao interior da superfície do carbono, enquanto carbonos com poros na faixa dos macroporos são facilmente encharcados pelo eletrólito, reduzindo a formação das junções triplas (ZHENG *et al.*, 2011). Nesse contexto, os eletrodos de nanotubo de carbono apresentaram uma quantidade muito maior de mesoporos. De acordo com esses estudos, estes eletrodos são indicados para estudar em sistemas eletroquímicos de baterias Li- O_2 .

5.2 Funcionalização no ROMWCNT

Podemos observar na Figura 10 que as bandas D, G, D' e G' do material do nanotubos permanecem intactas, o Raman é muito sensível à variação estrutural dos materiais de carbono como os nanotubos de carbono e grafeno. Os espectros Raman do nanotubo de carbono são compostos por quatro bandas principais: D (1352 cm^{-1}), G ($\sim 1582\text{ cm}^{-1}$), D' ($\sim 1600\text{ cm}^{-1}$) e G' ($\sim 2700\text{ cm}^{-1}$) (FLAHAUT; LAURENT; PEIGNEY, 2005; OKAMOTO; SHINOHARA, 2005; ANTUNES *et al.*, 2006; EDWARDS *et al.*, 2011; LOBO *et al.*, 2012).

Podemos observar no espectro Raman (Fig. 10) que todos os picos se mostraram exatamente onde a literatura retrata, indicando que o produto sintetizado é o nanotubo de carbono. Outro fator muito importante de discutir é que os tratamentos não danificaram a estrutura dos nanotubos. A aplicação da mistura ácida $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3$ (3:1) nem o tempo de 30 segundos danificaram a estrutura dos VACNT's.

Pode-se também através intensidade da banda D verificar a existência de defeitos na estrutura dos nanotubos de carbono, e ainda relacionar esse aumento de defeitos a defeitos estruturais em qualquer material de carbono (LEE; PENG; LIU, 2008; COOPER; LUDWIG, 2009). De acordo com Ebbesen *et al* (1995) e Endo *et al* (1999) a razão entre as intensidades das bandas G e D (ID/IG) é usada para avaliar o grau de defeitos dos materiais de carbono. Um aumento da relação ID/IG corresponde a uma maior proporção de ligações sp^3 do carbono, este aumentado é geralmente atribuído à maior presença de defeitos estruturais.

Podemos então ver na Figura 10 que o tratamento ácido obteve o valor mais alto da relação ID/IG (1,01), ou seja, o tratamento ácido foi o que mais alterou a hibridização do carbono de sp^2 para sp^3 , essa mudança pode ser atribuída a uma substituição atômica do carbono do CNT, e/ou esse átomo pode ter sido posicionado em algum lugar no meio dos hexágonos, aumentando a polaridade e a instabilidade daquela região, tornando-a mais reativa para a reação de oxiredução acontecer. Para padronizar os resultados todas as leituras foram feitas na mesma posição no meio de eletrodo.

O tratamento com plasma oxigênio não foi significativo em comparação com o tratamento com ácido, possivelmente porque o tempo usado não foi suficiente para causar danos na estrutura do carbono. Lobo *et al*, 2011 observaram uma mudança na estrutura com 2 minutos de plasma oxigênio, portanto para aumentar a quantidade de defeitos é necessário um maior tempo de tratamento.

O nosso estudo foi somente de 30 segundos, isto se deu em função de estudos preliminares do nosso grupo de pesquisa e foi decidido trabalhar com esse tempo de tratamento, porém esses defeitos não foram significativos quando comparados no Raman. Portanto pode-se dizer que com 30 segundos de plasma oxigênio não foi suficiente para causar a mesma quantidade de defeitos que o tratamento ácido foi capaz de na estrutura do nanotubo de carbono.

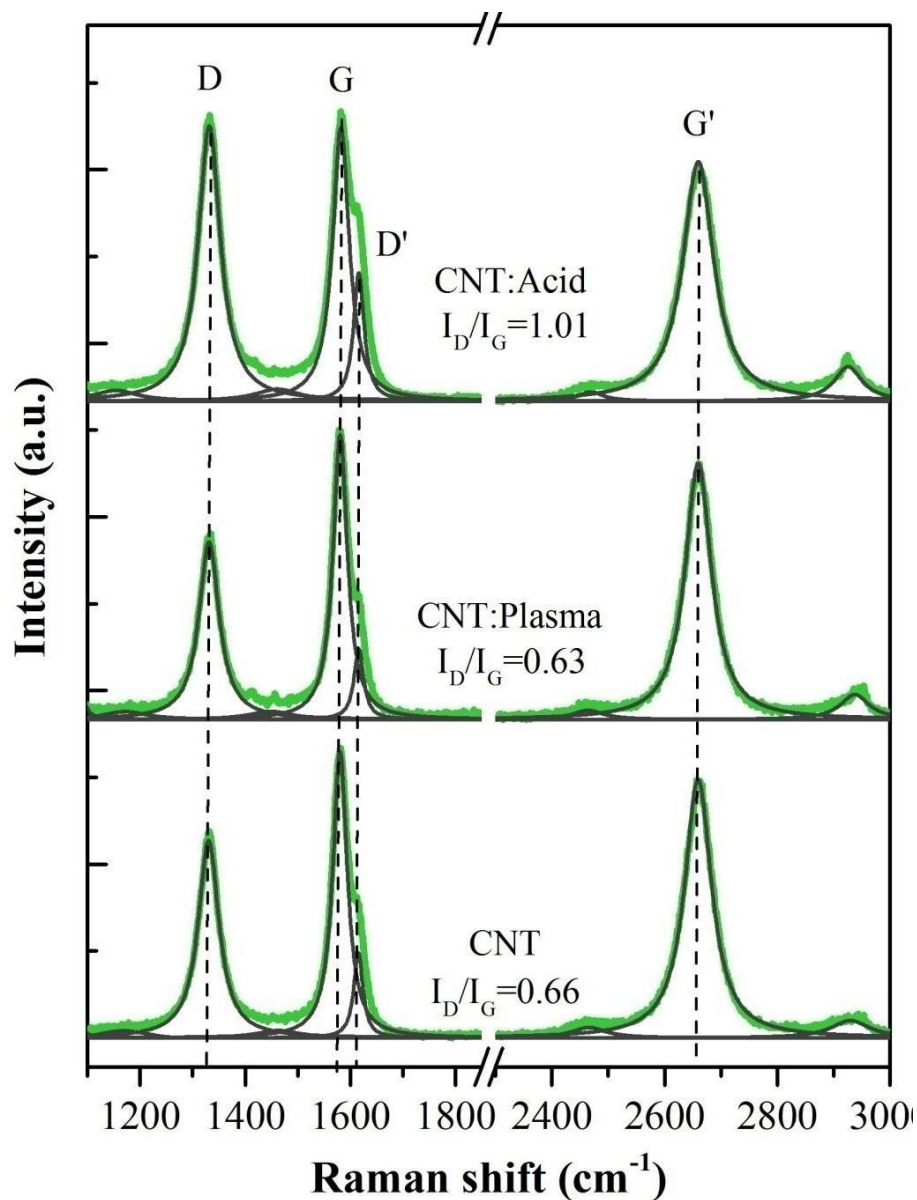


Figura 10- Espectros Raman obtidos para os ROMWCNTs:AISI usando diferentes pré-tratamentos.

5.3 Ensaio Eletroquímicos

5.3.1 Estudos preliminares

Foi realizado um estudo preliminar com os eletrodos ROMWCNTsem tratamento e com o tratamento plasmacomo o cátodo em duas densidades de correntes diferentes 20 mA g^{-1} e 50 mA g^{-1} . Podemos observar na Figura 11 que o efeito da funcionalização com o plasma sobre a capacidade do eletrodo testado a 20 mA g^{-1} não foi significativa, os valores de capacidade com o tratamento plasma (CP) quanto sem o plasma (SP) apresentaram valores próximos (140 mAh g_c^{-1}). Porém, quando comparamos na Figura 12 observamos uma pequena melhora no valor alcançando 350 mAh g_c^{-1} quando aumentamos a densidade de corrente para 50 mA.g^{-1} . Entretanto observamos uma falta de reprodutibilidade entre as repetições (Fig 11 e 12). Com estes resultados foi possível traçar os caminhos para o desenvolvimento deste trabalho, como trabalhar com a corrente de 50 mA g^{-1} e trabalhar também com mais de uma funcionalização no eletrodo de oxigênio. Inicialmente para avaliar o desempenho eletroquímico foi proposto trabalhar somente com o tratamento plasma oxigênio, porém foi incorporado o tratamento ácido como tratamento por ele ter apresentado um ótimo resultado de tratamento dentro do grupo de pesquisa.

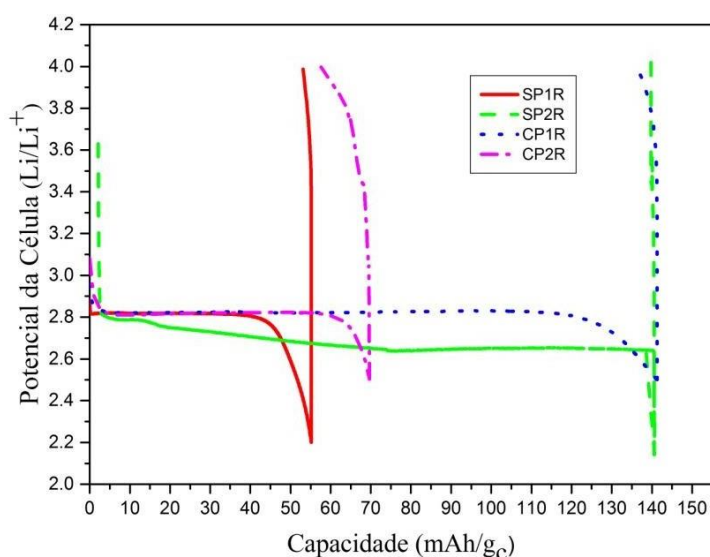


Figura 11- Resultados dos pré-testes da ciclagem com e sem a funcionalização do plasma oxigênio a uma densidade de corrente de $20 \mu\text{A.g}^{-1}$.

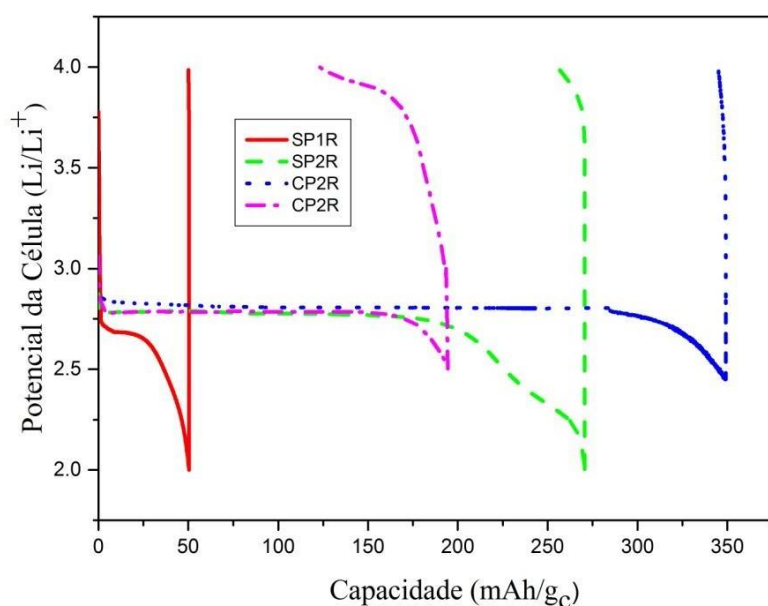


Figura 12- Resultados dos pré-testes da ciclagem com e sem a funcionalização do plasma oxigênio a uma densidade de corrente de $50 \mu\text{A.g}^{-1}$.

Além de ajudar a escolher a corrente e a funcionalização os estudos preliminares ajudaram a tomar algumas decisões como a redução do tempo de crescimento no forno CVD. A capacidade está em função da massa (equação 13), uma alternativa para aumentar a capacidade foi reduzir o tempo de crescimento de 20 minutos para 15 minutos. Somente com essa redução de 5 minutos no tempo foi possível obter eletrodos com massa três vezes menor.

A massa dos eletrodos foi pesada fazendo à média da massa de todos os eletrodos, e no ensaio eletroquímico as massas de cada eletrodo foi pesada separadamente. Realizando a pesagem de cada eletrodo foi possível observar que os eletrodos crescem com massas diferentes, dependendo da posição que eles se encontram no forno, e que quando pesamos separadamente o erro associado diminui, pois quando calculamos a capacidade estamos dividindo pelo valor real de massa e não uma média dos valores da massa (Figura 13).

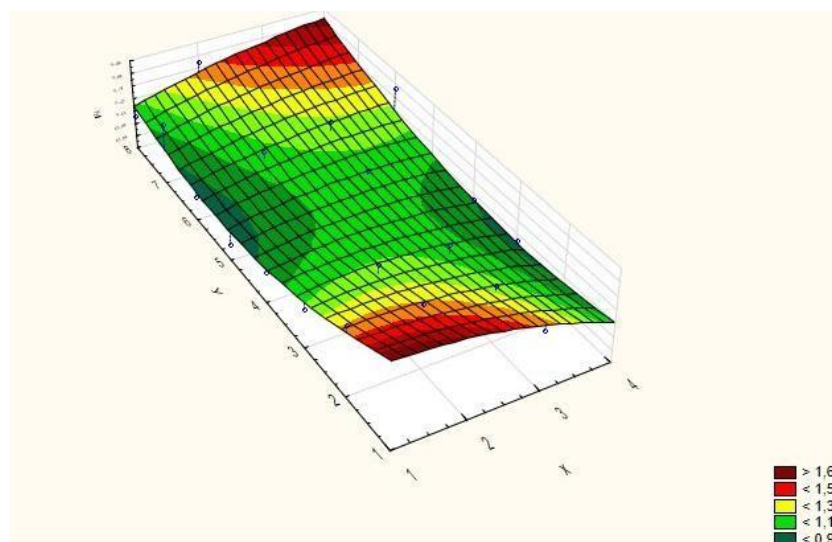


Figura 13 - Superfície de Resposta da massa (mg) para diferentes posições dentro do forno.

O tempo de espera para colocar a bateria para ciclar não foi uma variável de estudo, porém através de estudos preliminares foi visto que os nanotubos necessitavam de um tempo maior em contato com o eletrólito para estabilizar e para que o solvente pudesse penetrar em seu interior, nos estudos preliminares utilizou-se 4 horas e no trabalho aumentamos para 72 horas, para melhorar a penetração do solvente nos nanotubos de carbono.

5.3.2 Desempenho Eletroquímico

O desempenho eletroquímico das baterias de Li-O₂ foi avaliado por uma descarga profunda do potencial de descarga inicial (voltagem de circuito aberto - OCV) até o potencial de 2,5 V sob diferentes tratamentos no cátodo (Ácido e Plasma oxigênio) a uma densidade de corrente de 50 mA.g⁻¹. A Figura 14 apresenta os valores da capacidade de descarga do ROMWCNT com diferentes tratamentos. O ROMWCNT sem pré-tratamento atinge uma capacidade de descarga de 1062 mAh.g⁻¹ (primeira repetição) e 1180 mAh.g⁻¹ (segunda repetição), portanto o nanotubo de carbono sem nenhum tratamento já é um material muito interessante em células de Li-O₂. No entanto, os eletrodos tratados alcançaram valores mais elevados.

O tratamento por plasma alcançou uma capacidade de descarga de 1678 mAh.g⁻¹ (primeira repetição) e 1697 mAh.g⁻¹ (segunda repetição), enquanto o pré-tratamento ácido atingiu uma capacidade de descarga de 2804 mAh.g⁻¹ (primeira repetição) e 2661 mAh.g⁻¹ (segunda repetição), todas as descargas ocorreram a ~2,7 V versus Li⁺/Li. Estes resultados fornecem fortes evidências de que um cátodo funcionalizado pode

melhorar a interação eletrodo/eletrólito, resultando em uma maior capacidade de descarga.

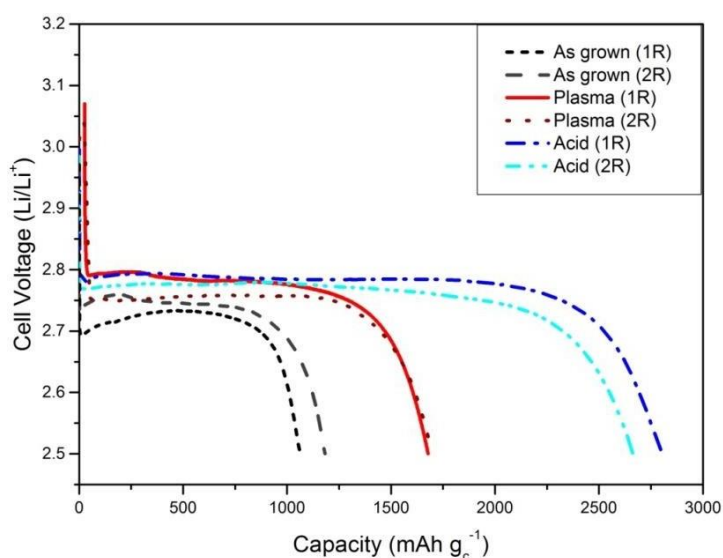


Figura 14 - As curvas da descarga profunda com ROMWCNTs com diferentes tratamentos no cátodo numa corrente de $50 \mu\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ de uma baterias de Li-O₂.

Os resultados encontrados neste trabalho foram muito maiores aos encontrados nos estudos preliminares dentro do grupo (quase 10 vezes maior), quando comparado os melhores resultados. Esta diferença esta associada às modificações realizadas, como trabalhar somente com a massa real em derimento a mormalizda, esperar um maior tempo, para queo eletrólito penetre melhor nos nanotubos de carbono e principalmente a redução do tempo de crescimento do nanotubo. Podemos observar também que as repetições estão muito próximas, indicando uma boa reprodutibilidade, esta reprodutibilidade pode indicar que os resultados estão consistentes.

O tratamento com ácido ocasionou uma quantidade maior de defeitos na estrutura do carbono do que o plasma oxigênio e o sem tratamento (maior relação IG/ID) (Fig. 11). Esses defeitos podem ter crido uma área mais reativa no cátodo, criando uma área preferida para os produtos de descarga nuclear e crescer, aumentando também a capacidade da bateria. Xiao *et al*, mostrou pelos resultados de teoria funcional da densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theory*) que a interação entre o produto de reação e o cátodo de carbono se tornou muito mais forte se o monômero Li₂O₂ se liga na vizinhança de um defeito na superfície do grafeno e ainda mais forte nos grupos COOH associados com os defeitos, indicando que as partículas de Li₂O₂

preferem nuclear e crescer em torno dos sítios defeituosos com grupos funcionais, o que concorda com os resultados que encontramos, o ácido foi o que apresentou maior número de defeitos e apresentou a maior quantidade de produto acumulado e aglomerado. (XIAO *et al.*, 2011).

Para investigar os produtos de descarga, caracterizamos e analisamos a morfologia dos produtos de descarga após a descarga profunda usando MEV (Fig. 15) com detector de Espectroscopia de Raios X de Energia Dispersiva (EDS) (Tabela 3). As imagens MEV mostraram que a morfologia da superfície foi totalmente modificada, uma crosta de produto de descarga foi criada no topo dos ROMWCNTs, mudando de uma estrutura de nanotubo de carbono (Fig. 15 a-c) para uma superfície com aspecto rochoso (Fig. 15 d-l).

Quando as baterias de lítio-oxigênio descarregam, o O_2 é reduzido no cátodo para formar produtos sólidos; essa superfície com aspecto rochoso é resultante dos produtos de oxigênio reduzido que se aglomeram no cátodo. O ROMWCNT sem pré- tratamento (Fig. 15 d -f) revelam esta superfície rochosa e pequenas partículas ao longo das paredes laterais do nanotubo de carbono (Fig. 15f), este produto de reação tem um diâmetro de partícula em média de 10 nm. As imagens MEV da descarga de oxigênio no plasma (Fig.15 g - i) tiveram aumento no tempo de descarga, formando partículas maiores ao longo das paredes laterais do RAWMCNT (Fig. 15i) em média de ~500 nm de diâmetro.

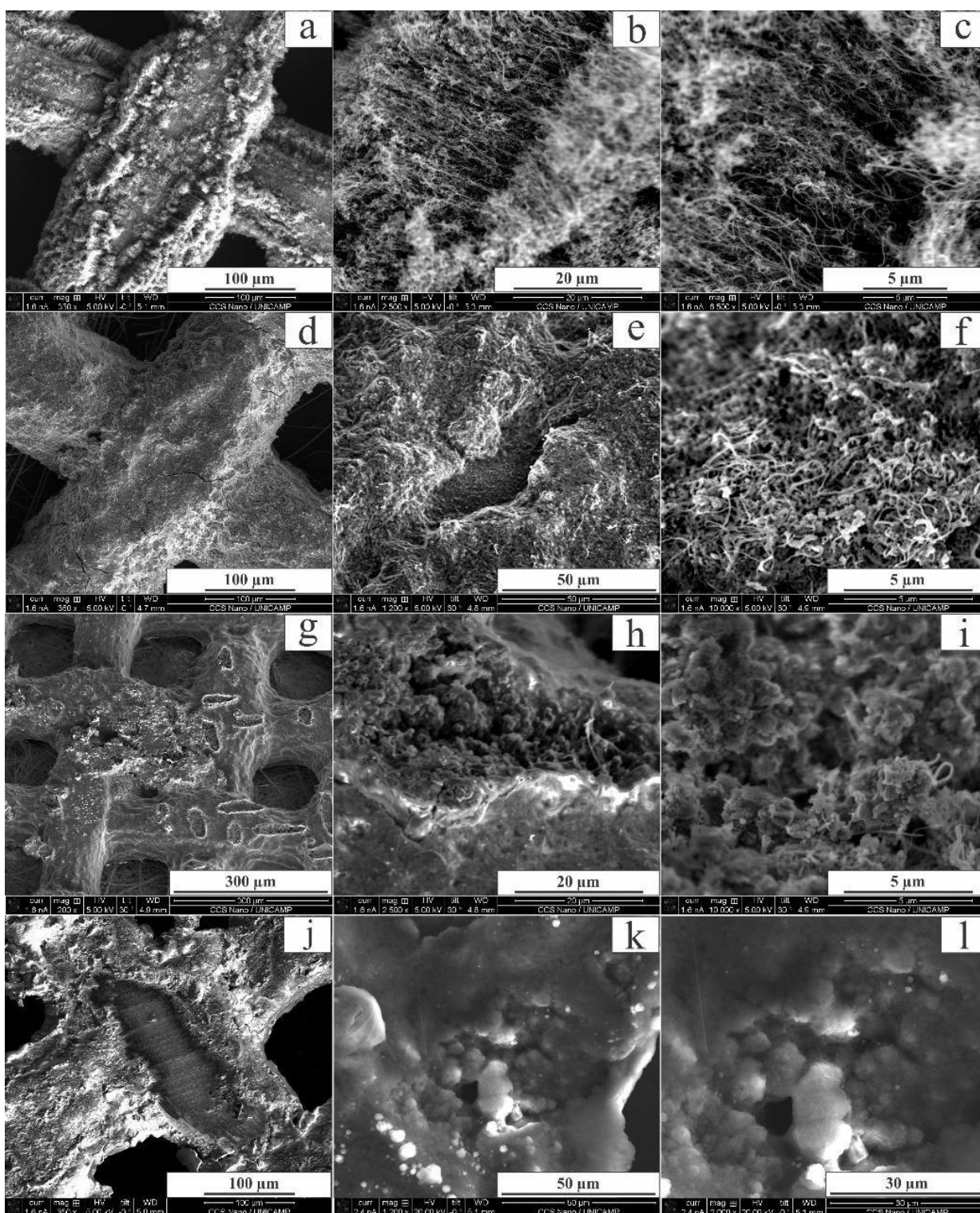


Figura 15 – Imagens de MEV dos eletrodos ROMWCNT em três diferentes magnitudes (a - c) antes da descarga profunda. Eletrodos depois da descarga profunda (d – l) (d – f) sem tratamento; (g - i) eletrodos tratados com plasma; (j - l) eletrodos tratados com ácido.

O tratamento ácido foi o que obteve o maior tempo de descarga neste estudo e as imagens de MEV (Fig. 15 j - l) mostraram os maiores produtos de reação aglomerados ao longo das paredes laterais do ROMWCNT, as partículas são tão bem aglomeradas que não é possível mais ver os nanotubos (Fig. 15l). Por essa razão, não conseguimos medir o tamanho dos produtos de descarga, mas pudemos perceber que apresentou a maior quantidade de produtos aglomerados. Também podemos observar que uma parte dos nanotubos de carbono foi removida da malha (Fig. 15j), indicando que o tratamento com ácido removeu alguns dos nanotubos, mas não danificou a estrutura do próprio nanotubo, como verificado pela análise RAMAN (Fig. 11).

A morfologia dos produtos de reação após a descarga profunda, podem ser descritas como, partículas de uma material com aspecto rochoso ao longo das paredes laterais dos ROMWCNTs, e a quantidade destas partículas aumentaram e se aglomeraram com o aumento do tempo de descarga sobre a superfície do ROMWCNT, estes resultados são semelhantes aos de Gallant *et al* (2012) quando encontraram a mesma morfologia da reação com o aumento do tempo de descarga, eles relataram que as partículas se aglomeraram e formaram partículas cada vez maiores (GALLANT *et al.*, 2012).

Essa morfologia pode ter ocorrido devido à característica do eletrólito e a baixas densidades de correntes de trabalho (50mA g^{-1}) (WANG *et al.*, 2017). O DMSO tem apresentado contribuições significativas para esta morfologia, em baixas tensões o LiO₂ é rapidamente transformado por uma segunda redução de elétrons para Li₂O₂ na superfície do eletrodo, e aglomerados (WANG *et al.*, 2017; GASTEIGER *et al.*, 2019). Devido a essa característica do eletrólito, os produtos de descarga ao longo do tempo vão se aglomeraram, formando partículas maiores e maiores, como podemos ver na Fig. 16.

Para identificar estes produtos formados, os eletrodos foram caracterizados usando técnicas analíticas *ex situ*, tais como espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier - FTIR (Figura 16a), Difração de Raios X - DRX (Figura 16b) e Espectroscopia RAMAN (Figura 16c). Os resultados destas análises para todos os eletrodos após a descarga permitem confirmar uma grande formação do carbonato de lítio (Li₂CO₃) e a presença de peróxido de lítio (Li₂O₂) (RAMAN, FTIR). De acordo com a literatura, nós esperávamos que o Li₂O₂ fosse o principal produto formado durante a descarga, porém, nós evidenciamos que o Li₂CO₃ foi o principal produto formado. A formação de Li₂CO₃ já foi reportada anteriormente em vários estudos em

baterias Li-O₂, entretanto até o momento não foi reportado o carbonato de lítio como o principal produto da reação de redução do oxigênio (FREUNBERGER *et al.*, 2011; XIAO *et al.*, 2011; MCCLOSKEY *et al.*, 2012c; VEITH *et al.*, 2012).

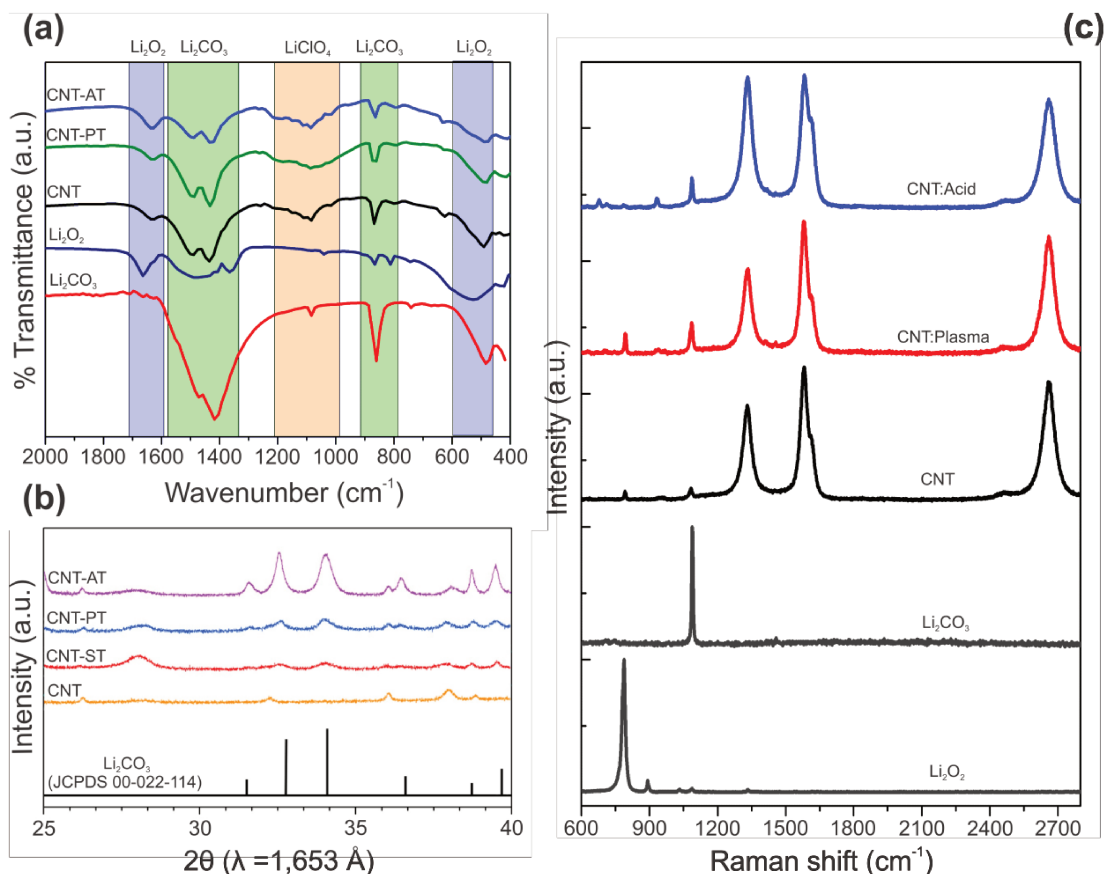


Figura 16 - Resultados das caracterizações ex situ após a ciclagem da descarga longa dos eletrodos de ROMWCNTs (a) FTIR, (b) Difração de Raios X com luz Síncrotron (c) Espectroscopia RAMAN.

Para auxiliar a identificação dos produtos de reação foram comprados padrões comerciais de carbonato de lítio e peróxido de lítio (Sigma-Aldrich), estes padrões foram submetidos à mesma técnica espectroscópica que o eletrodo para facilitar e validar a comparação (Fig. 16a e 16c). Na espectroscopia Raman nós podemos observar que o padrão de carbonato de lítio tem um pico em 1088 cm⁻¹ e o peróxido de lítio em 790 cm⁻¹, esses padrões estão de acordo com a literatura, onde identificaram Li₂CO₃ em 1088 e Li₂O₂ em 790 cm⁻¹ (PASIERB *et al.*, 2001; GITTLESON; RYU; TAYLOR, 2014), quando comparamos os resultados dos eletrodos após a descarga com os padrões, observamos um pico em todos os eletrodos em 1088 e 790 cm⁻¹ (Figura 16c), indicando a formação de carbonato de lítio e lítio peróxido. Em concordância com os resultados do

Raman, podemos também observar no FTIR a formação de carbonato de lítio e peróxido de lítio. Na Figura 16a podemos ver dois espectros nas bandas 1450 e 1503 cm^{-1} e um na banda de 800 cm^{-1} , estas três bandas são atribuídas ao carbonato de lítio. De acordo com a literatura, estas bandas são atribuídas ao Li_2CO_3 por apresentar a ligação ν (C = O) nessas regiões (FREUNBERGER *et al.*, 2011; SDBS, 2018), o que é comprovado quando olhamos para o espectro de FTIR e vemos essas três bandas principais do padrão de carbonato de lítio. A banda em 500 cm^{-1} é atribuída à ligação do oxigênio ao lítio ν (Li-O) (FREUNBERGER *et al.*, 2011). Este pico pode ser atribuído tanto ao peróxido de lítio, quanto para o carbonato, porém nós podemos notar um pico em 1660 cm^{-1} para o padrão Li_2O_2 , que também foi observado para todos os eletrodos, este pico pode ser um pico característico, porém este pico para o peróxido de lítio não foi reportado na literatura, mas ele foi observado neste nosso trabalho e ajudou a identificar a presença de peróxido de lítio nos eletrodos.

A análise de DRX revelou de forma clara a formação do carbonato de lítio (fig. 16b), principalmente no eletrodo com tratamento ácido, onde podemos observar que obteve o pico mais cristalino, indicando que obteve maior concentração de cristais de carbonato de lítio, porém nenhuma outra fase cristalina foi observada, possivelmente o peróxido de lítio não era tão cristalino para a DRX, ou estava presente em uma quantidade menor que a análise não era possível detectar.

Além dessas análises espectroscópicas, foi realizada espectroscopia de dispersão de energia por raios X (EDX) e os resultados estão apresentados na Tabela 3. A concentração de oxigênio na superfície aumentou com os diferentes pré-tratamentos, e o eletrodo com tratamento ácido apresentou a maior concentração de oxigênio (81,08%). O EDX fornece uma composição química interna e o eletrodo ácido apresentou a maior quantidade de produtos de reação acima dos ROMWCNT. Essa análise também sustenta que o eletrodo pré-tratado com ácido apresentou uma quantidade maior de produtos. O enxofre é proveniente do DMSO e o cloro veio do sal precursor de perclorato de lítio LiClO_4 (Tabela 3), que também foi observado na análise de FTIR (Fig. 16a).

Tabela 3 - Resultados do EDS obtidos para os ROMWCNTs:AISI após a longa descarga.

| Tratamento | Sem tratamento | Plasma | Ácido |
|------------|----------------|--------|-------|
| Elemento | Atomica% | | |
| Carbono | 36.19 | 20.69 | 13.68 |
| Oxigênio | 45.34 | 70.18 | 81.08 |
| Enxofre | 9.74 | 5.96 | 3.45 |
| Cloro | 8.73 | 3.17 | 1.79 |

A formação de carbonato de lítio foi relatada pela primeira vez usando eletrólitos de carbonatos orgânicos como carbonato de etileno (CE) e carbonato de propileno (PC), esses eletrólitos eram comumente usados nos estágios iniciais devido ao seu alto ponto de ebulição e considerável condutividade. No entanto, em 2013, Gallant e colaboradores confirmaram que os eletrólitos de carbonato poderiam ser atacados por radicais de oxigênio, conduzindo à formação de carbonato de lítio (Li_2CO_3) e outros carbonatos de lítio-alquilo ($\text{RO}-(\text{C}=\text{O})-\text{OLi}$), em vez do produto de descarga Li_2O_2 . Foi demonstrado que alguns carbonatos também são formados durante a descarga com DME (FREUNBERGER *et al.*, 2011) e dimetilformamida (JOHNSON *et al.*, 2014).

Eles atribuíram a formação de carbonato à degradação do eletrólito pelo ataque de radicais de oxigênio (O_2^-) nos solventes. Eles também indicaram que o Li_2CO_3 pode se formar inicialmente durante a descarga na interface do carbono- Li_2O_2 , devido à reatividade química do Li_2O_2 . McCloskey *et al* e Thotiyet *et al* também observaram a formação de Li_2CO_3 na descarga de eletrodos usando DME, tetraglima e DMSO como o eletrólito, e eles indicaram esta formação também pela decomposição do eletrólito (MCCLOSKEY *et al.*, 2012b; THOTIYL *et al.*, 2013).

No entanto, em nosso estudo nós trabalhamos com potencial entre 3 - 2,5V (descarga), neste potencial a decomposição eletrolítica para DMSO é muito improvável, então seria mais provável que o cátodo de carbono estivesse reagindo com Li_2O_2 formado durante a reação de redução de oxigênio, formando o carbonato de lítio como proposto pelas reações (Equações 10 e 11). Para esta reação prosseguir o Li_2O_2 tem que

estar em contato com o cátodo de carbono, o Li_2CO_3 pode ter se formado na interface C- Li_2O_2 ou acima, formando uma camada de carbonato de lítio com peróxido de lítio, como visto nas análises de espectroscopia.

Para estudar como estes produtos cresceram na superfície dos ROMWCNTs fizemos DRX e MEV variando o tempo de descarga, seguindo as mudanças sobre a composição e morfologia durante o ciclo de descarga (Figura 17), nota-se a partir do DRX que de 0 a 5 horas havia apenas picos relativos à malha de aço, porém quando olhamos para as imagens de MEV (Fig. 17b), podemos ver a formação de uma espécie de parede no topo dos nanotubos. Mas estes produtos não formaram uma estrutura cristalina grande o suficiente para ser detectada pelo DRX, no entanto, com 24 horas é possível observar os picos para o carbonato de lítio, e que estes picos se tornaram mais intensos quando o eletrodo completa 50 horas de descarga (Fig 17a), indicando que com a passagem do tempo de descarga o Li_2CO_3 se aglomerou e formou cristais maiores.

Este resultado é consistente com o que observamos anteriormente para as imagens de MEV (Fig. 15). Nas imagens de MEV, a morfologia estava se alterando com a passagem do tempo, onde podemos perceber que com 50 horas a superfície foi semelhante às estruturas encontradas no eletrodo ácido (Fig. 15I). No entanto, a estabilidade do carbonato de lítio inviabilizou o processo de carga.

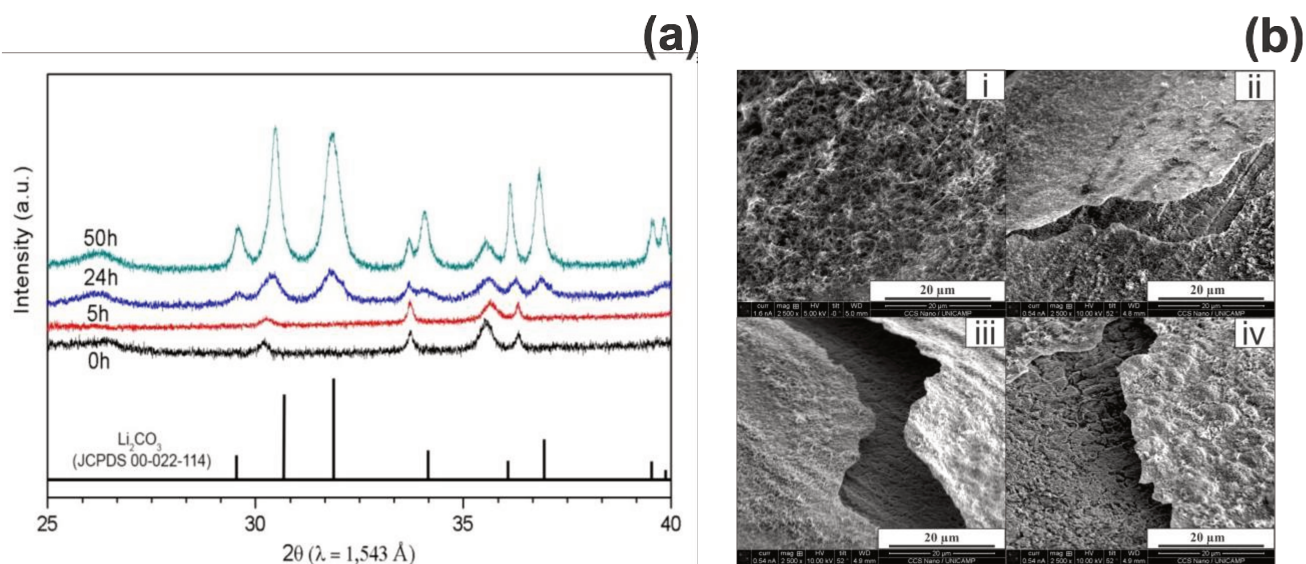


Figura 17 - Variação do tempo de descarga com o eletrodo ácido como cátodo (a) Difração de raios X (b) Imagens de MEV (i) 0 horas, (ii) 5 horas, (iii) 24 horas e (iv) 50 horas.

Para contornar este desafio da grande formação do carbonato de lítio no eletrodo, foi feito um teste limitado à capacidade da bateria, para tentar limitar esse crescimento do carbonato e tentar fazer com que a bateria fosse reversível. Muitos pesquisadores já limitaram a capacidade na célula (LU *et al.*, 2010b; XIAO *et al.*, 2011; XU *et al.*, 2013; THOTIYL *et al.*, 2013; LI *et al.*, 2014; SUN *et al.*, 2014; MA *et al.*, 2015b; SHANG *et al.*, 2015; HAN *et al.*, 2016; WU *et al.*, 2016; NOMURA; ITO; KUBO, 2017; YANG *et al.*, 2018; NUNES *et al.*, 2018). Portanto, em nosso estudo, decidimos limitar a capacidade da célula a 500 mAh.g^{-1} (Fig. 18), a célula foi capaz de realizar 4 ciclos de descarga e carga, onde percebemos que o potencial de carga estava aumentando consistentemente, possivelmente devido à quantidade de carbonato de lítio sendo formada no cátodo de nanotubos de carbono. Portanto, mesmo limitando a capacidade da bateria não foi possível diminuir nem degradar o carbonato durante a carga. Embora o ROMWCNT pré-tratado tenha uma estrutura promissora como eletrodos de oxigênio para baterias Li-O₂, a grande presença de Li₂CO₃ tem mostrado influenciar significativamente a sobretensão necessária para a carga, o que dificulta o desempenho da célula. Para trabalhos futuros muito é recomendado estudar como esse carbonato de lítio está sendo formado para se avançar no desenvolvimento do sistema.

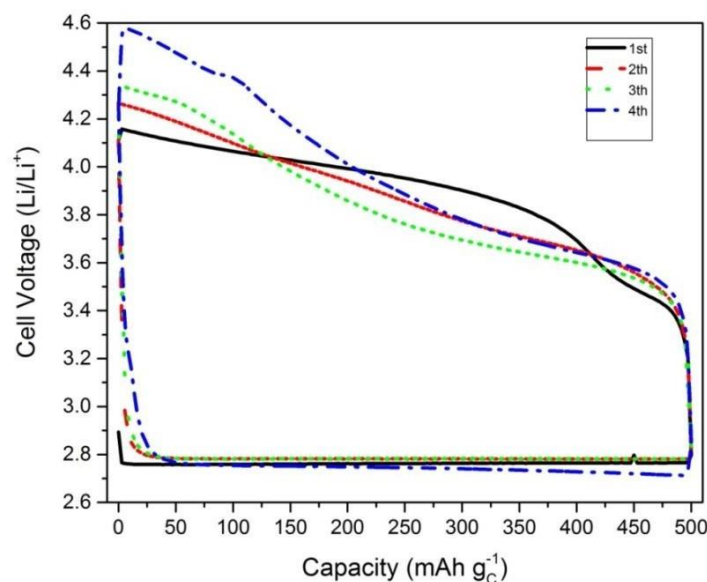


Figura 18 - Perfis de carga / descarga de baterias Li – O₂ com ácido ROMWCNT como catalisadores catódicos na densidade de corrente de 50 mA g^{-1} .

6 CONCLUSÃO

Neste trabalho, relatamos uma nova construção de eletrodo baseada em nanotubos de carbono de paredes múltiplas alinhados radialmente, que cresceram em uma malha de aço inoxidável. Estes eletrodos também foram tratados com plasma e ácido (que não degradaram os ROMWCNTs), para melhorar a molhabilidade pelo eletrólito e, portanto, pela fase tripla reacional. Ao utilizar este material em uma bateria Li-O₂(DMSO + LiCl₄) foi identificado um bom resultado para sua capacidade de descarga, onde foi estabelecida uma correlação entre defeitos do CNT e capacidade de descarga, mas o sistema mostrou-se irreversível devido a grande formação de Li₂CO₃. Este resultado inesperado foi confirmado por Raman, FTIR e DRX com luz Síncrotron. Para caracterizar as alterações morfológicas e composicionais na descarga, também demonstramos que o Li₂CO₃ pode ser visto após 24h de descarga e aumentado até 50h de descarga, indicando uma formação contínua. Ao limitar a capacidade de descarga para 500mAh.g⁻¹, foi observada uma clara melhora na ciclagem, porém, o dispositivo não atingiu um número satisfatório de ciclos, e o sobrepotencial aumentou para o processo de carregamento nos ciclos que também suportam o caminho Li₂CO₃.

REFERÊNCIAS.

- Abraham, K. M. 1996. “A Polymer Electrolyte-Based Rechargeable Lithium/Oxygen Battery.” *Journal of The Electrochemical Society* 143 (1): 1. <https://doi.org/10.1149/1.1836378>.
- Antunes, E. F., A. O. Lobo, E. J. Corat, V. J. Trava-Airoldi, A. A. Martin, and C. Veríssimo. 2006. “Comparative Study of First- and Second-Order Raman Spectra of MWCNT at Visible and Infrared Laser Excitation.” *Carbon* 44 (11): 2202–11. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.03.003>.
- Bruce, Peter G., Stefan A. Freunberger, Laurence J. Hardwick, and Jean-Marie Tarascon. 2012. “Li–O₂ and Li–S Batteries with High Energy Storage.” *Nature Materials* 11 (1): 19–29. <https://doi.org/10.1038/nmat3191>.
- Bunaciu, Andrei A., Elena gabriela Udriștioiu, and Hassan Y. Aboul-Enein. 2015. “X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications.” *Critical Reviews in Analytical Chemistry* 45 (4): 289–99. <https://doi.org/10.1080/10408347.2014.949616>.
- Christensen, Jake, Paul Albertus, Roel S. Sanchez-Carrera, Timm Lohmann, Boris Kozinsky, Ralf Liedtke, Jasim Ahmed, and Aleksandar Kojic. 2012. “A Critical Review of Li/Air Batteries.” *Journal of The Electrochemical Society* 159 (2): R1. <https://doi.org/10.1149/2.086202jes>.
- Cooper, V. K., and T. G. Ludwig. 2009. “Most Cited: Number 7 Effect of Fluoride and of Soil Trace Elements on the Morphology of the Permanent Molars in Man.” *New Zealand Dental Journal* 105 (4): 138–39. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.075414>.
- Cremasco, Leticia Frigerio. 2017. “Faculdade de Engenharia Química ELETRODOS PARA BATERIAS DE LÍTIU-AR ELETRODOS PARA BATERIAS DE LÍTIU-AR.”
- Dedavid, Berenice Anina. 2007. *Microscopia Eletrônica de Varredura : Aplicações e*

Preparação de Amostras : Materiais Poliméricos, Metálicos e Semicondutores.

- Ding, Ning, Sheau Wei Chien, T. S. Andy Hor, Regina Lum, Yun Zong, and Zhaolin Liu. 2014. "Influence of Carbon Pore Size on the Discharge Capacity of Li-O₂ Batteries." *J. Mater. Chem. A* 2 (31): 12433–41. <https://doi.org/10.1039/C4TA01745E>.
- Edwards, E. R., E. F. Antunes, E. C. Botelho, M. R. Baldan, and E. J. Corat. 2011. "Evaluation of Residual Iron in Carbon Nanotubes Purified by Acid Treatments." *Applied Surface Science* 258 (2): 641–48. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.07.032>.
- Fallis, A.G. 2013. "9P_No Title No Title." *Journal of Chemical Information and Modeling* 53 (9): 1689–99. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>.
- Faria, Dalva L. a. 2011. "Entenda o Que é Espectroscopia Raman." *Quimica Viva - CRQ-IV*, 4. http://www.crq4.org.br/default.php?p=texto.php&c=quimica_viva.
- Flahaut, E., Ch Laurent, and A. Peigney. 2005. "Catalytic CVD Synthesis of Double and Triple-Walled Carbon Nanotubes by the Control of the Catalyst Preparation." *Carbon* 43 (2): 375–83. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.09.021>.
- Freunberger, Stefan A., Yuhui Chen, Nicholas E. Drewett, Laurence J. Hardwick, Fanny Bardé, and Peter G. Bruce. 2011. "The Lithium-Oxygen Battery with Ether- Based Electrolytes." *Angewandte Chemie - International Edition* 50 (37): 8609–13. <https://doi.org/10.1002/anie.201102357>.
- Gallant, Betar M., Robert R. Mitchell, David G. Kwabi, Jigang Zhou, Lucia Zuin, Carl V. Thompson, and Yang Shao-Horn. 2012. "Chemical and Morphological Changes of Li-O₂ Battery Electrodes upon Cycling." *Journal of Physical Chemistry C* 116 (39): 20800–805. <https://doi.org/10.1021/jp308093b>.
- Gasteiger, Hubert A, Michael C Parent, Batteries Electrochemical, Solid-state Letters, Yi-chun Lu, Hubert A Gasteiger, Michael C Parent, and Vazrik Chiloyan. 2019. "The Influence of Catalysts on Discharge and Charge Voltages of Rechargeable Li

– Oxygen Batteries The MIT Faculty Has Made This Article Openly Available . Please Share How This Access Benefits You . Your Story Matters . Citation Chiloyan , and Yang Shao-H.” <https://doi.org/10.1149/1.3363047>.

Girishkumar, G., B. McCloskey, A. C. Luntz, S. Swanson, and W. Wilcke. 2010. “Lithium-Air Battery: Promise and Challenges.” *Journal of Physical Chemistry Letters* 1 (14): 2193–2203. <https://doi.org/10.1021/jz1005384>.

Gittleston, Forrest S., Koffi P.C. Yao, David G. Kwabi, Sayed Youssef Sayed, Won Hee Ryu, Yang Shao-Horn, and André D. Taylor. 2015. “Raman Spectroscopy in Lithium-Oxygen Battery Systems.” *ChemElectroChem* 2 (10): 1446–57. <https://doi.org/10.1002/celec.201500218>.

Gittleston, Forrest S, Won-hee Ryu, and Andre D Taylor. 2014. “Operando Observation of the Gold-Electrolyte Interface in Li-O Batteries.” <https://doi.org/10.1021/am504900k>.

Han, Jiuhui, Xianwei Guo, Yoshikazu Ito, Pan Liu, Daisuke Hojo, Tsutomu Aida, Akihiko Hirata, et al. 2016. “Effect of Chemical Doping on Cathodic Performance of Bicontinuous Nanoporous Graphene for Li-O₂Batteries.” *Advanced Energy Materials* 6 (3): 1–9. <https://doi.org/10.1002/aenm.201501870>.

ISHIHARA, Tatsumi, Arjun Kumar THAPA, Yuiko HIDAHA, and Shintaro IDA. 2012. “Rechargeable Lithium-Air Battery Using Mesoporous Co₃O₄ Modified with Pd for Air Electrode.” *Electrochemistry* 80 (10): 731–33. <https://doi.org/10.5796/electrochemistry.80.731>.

Johnson, Lee, Chunmei Li, Zheng Liu, Yuhui Chen, Stefan A. Freunberger, Praveen C. Ashok, Bavishna B. Praveen, Kishan Dholakia, Jean Marie Tarascon, and Peter G. Bruce. 2014. “The Role of LiO₂ Solubility in O₂ Reduction in Aprotic Solvents and Its Consequences for Li-O₂ Batteries.” *Nature Chemistry* 6 (12): 1091–99. <https://doi.org/10.1038/nchem.2101>.

- Kraytsberg, Alexander, and Yair Ein-Eli. 2013. "The Impact of Nano-Scaled Materials on Advanced Metal-Air Battery Systems." *Nano Energy* 2 (4): 468–80. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2012.11.016>.
- Kuboki, Takashi, Tetsuo Okuyama, Takahisa Ohsaki, and Norio Takami. 2005. "Lithium-Air Batteries Using Hydrophobic Room Temperature Ionic Liquid Electrolyte." *Journal of Power Sources* 146 (1–2): 766–69. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.03.082>.
- Laoire, Cormac O., Sanjeev Mukerjee, K. M. Abraham, Edward J. Plichta, and Mary A. Hendrickson. 2010. "Influence of Nonaqueous Solvents on the Electrochemistry of Oxygen in the Rechargeable Lithium-Air Battery." *Journal of Physical Chemistry C* 114 (19): 9178–86. <https://doi.org/10.1021/jp102019y>.
- Lee, Szetsen, Jr Wei Peng, and Chih Hung Liu. 2008. "Raman Study of Carbon Nanotube Purification Using Atmospheric Pressure Plasma." *Carbon* 46 (15): 2124–32. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.09.029>.
- Li, Fujun, Yong Chen, Dai Ming Tang, Zelang Jian, Chang Liu, Dmitri Golberg, Atsuo Yamada, and Haoshen Zhou. 2014. "Performance-Improved Li-O₂ Battery with Ru Nanoparticles Supported on Binder-Free Multi-Walled Carbon Nanotube Paper as Cathode." *Energy and Environmental Science* 7 (5): 1648–52. <https://doi.org/10.1039/c3ee44043e>.
- Lobo, Anderson Oliveira, Sandra Cristina Ramos, Erica Freire Antunes, Fernanda Roberta Marciano, Vladimir Jesus Trava-Airoldi, and Evaldo Jose Corat. 2012. "Fast Functionalization of Vertically Aligned Multiwalled Carbon Nanotubes Using Oxygen Plasma." *Materials Letters* 70: 89–93. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.11.071>.
- Lu, Yc, Z Xu, Hubert A Gasteiger, Shuo Chen, Kimberly Hamad-Schifferli, and Yang Shao-Horn. 2010. "Platinum–Gold Nanoparticles: A Highly Active Bifunctional Electrocatalyst for Rechargeable Lithium–Air Batteries." *Journal of the American Chemical Society* 132 (35): 12170–71. <https://doi.org/10.1021/nl0495256>.

- Lu, Yi-Chun, Hubert A. Gasteiger, Ethan Crumlin, Robert McGuire, and Yang Shao-Horn. 2010. "Electrocatalytic Activity Studies of Select Metal Surfaces and Implications in Li-Air Batteries." *Journal of The Electrochemical Society* 157 (9): A1016. <https://doi.org/10.1149/1.3462981>.
- Lu, Yi-Chun, Hubert A. Gasteiger, Michael C. Parent, Vazrik Chiloyan, and Yang Shao-Horn. 2010. "The Influence of Catalysts on Discharge and Charge Voltages of Rechargeable Li–Oxygen Batteries." *Electrochemical and Solid-State Letters* 13 (6): A69. <https://doi.org/10.1149/1.3363047>.
- Ma, Zhong, Xianxia Yuan, Lin Li, Zi-Feng Ma, David P. Wilkinson, Lei Zhang, and Jiujuun Zhang. 2015. "A Review of Cathode Materials and Structures for Rechargeable Lithium–air Batteries." *Energy Environ. Sci.* 8 (8): 2144–98. <https://doi.org/10.1039/C5EE00838G>.
- Ma, Zhong, Xianxia Yuan, Zhenlin Zhang, Delong Mei, Lin Li, Zi Feng Ma, Lei Zhang, Jun Yang, and Jiujuun Zhang. 2015. "Novel Flower-like Nickel Sulfide as an Efficient Electrocatalyst for Non-Aqueous Lithium-Air Batteries." *Scientific Reports* 5 (December): 1–9. <https://doi.org/10.1038/srep18199>.
- McCloskey, B. D., A. Speidel, R. Scheffler, D. C. Miller, V. Viswanathan, J. S. Hummelshøj, J. K. Nørskov, and A. C. Luntz. 2012. "Twin Problems of Interfacial Carbonate Formation in Nonaqueous Li-O₂ Batteries." *Journal of Physical Chemistry Letters* 3 (8): 997–1001. <https://doi.org/10.1021/jz300243r>.
- McCloskey, Bryan D., Rouven Scheffler, Angela Speidel, Girish Girishkumar, and Alan C. Luntz. 2012. "On the Mechanism of Nonaqueous Li-O₂ Electrochemistry on C and Its Kinetic Overpotentials: Some Implications for Li-Air Batteries." *Journal of Physical Chemistry C* 116 (45): 23897–905. <https://doi.org/10.1021/jp306680f>.
- McCloskey, Bryan D, Rouven Sche, Angela Speidel, Girish Girishkumar, and Alan C Luntz. 2012. "2012Luntz JPCC (IBM) On the Mechanism of Nonaqueous Li_O2 Electrochemistry on C and Its Kinetic Overpotentials Some Implications for Li_Air Batteries.Pdf."

- Mitchell, Robert R., Betar M. Gallant, Carl V. Thompson, and Yang Shao-Horn. 2011. "All-Carbon-Nanofiber Electrodes for High-Energy Rechargeable Li–O₂ Batteries." *Energy & Environmental Science* 4 (8): 2952. <https://doi.org/10.1039/c1ee01496j>.
- Nomura, Akihiro, Kimihiko Ito, and Yoshimi Kubo. 2017. "CNT Sheet Air Electrode for the Development of Ultra-High Cell Capacity in Lithium-Air Batteries." *Scientific Reports* 7 (April): 1–8. <https://doi.org/10.1038/srep45596>.
- Nunes, Willian G, Rafael Vicentini, Leonardo M Da Silva, Lenon H Costa, Thais Tadeu, and Hudson Zanin. 2018. "Surface and Electrochemical Properties of Radially Oriented Multiwalled Carbon Nanotubes Grown on Stainless Steel Mesh" 165 (16): 3684–96. <https://doi.org/10.1149/2.022816jes>.
- Okamoto, Atsuto, and Hisanori Shinohara. 2005. "Control of Diameter Distribution of Single-Walled Carbon Nanotubes Using the Zeolite-CCVD Method at Atmospheric Pressure." *Carbon* 43 (2): 431–36. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.10.006>.
- Ottakam Thotiyl, Muhammed M., Stefan A. Freunberger, Zhangquan Peng, and Peter G. Bruce. 2013. "The Carbon Electrode in Nonaqueous Li–O₂ Cells." *Journal of the American Chemical Society* 135 (1): 494–500. <https://doi.org/10.1021/ja310258x>.
- Ottakam Thotiyl, Muhammed M., Stefan A. Freunberger, Zhangquan Peng, Yuhui Chen, Zheng Liu, and Peter G. Bruce. 2013. "A Stable Cathode for the Aprotic Li–O₂ battery." *Nature Materials* 12 (11): 1050–56. <https://doi.org/10.1038/nmat3737>.
- Pasierb, P, S Komornicki, M Rokita, and M Re. 2001. "Structural Properties of Li₂CO₃ ± BaCO₃ System Derived from IR and Raman Spectroscopy" 596: 151–56.
- Pesquero, N. C, P. R Bueno, J. A Varela, and E Longo. 2008. "Materiais Cerâmicos de Inserção Aplicados a Baterias de Íons Lítio." *Cerâmica* 54: 233–44. <https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/16546/S0366->

69132008000200014.pdf?sequence=1&isAllowed=y.

Plichta, Edward J, Mary A Hendrickson, and Sanjeev Mukerjee. 2009. "Elucidating the Mechanism of Oxygen Reduction for Lithium-Air Battery Applications Cormac O Laoire , K . M . Abraham ,." *The Journal of Physical Chemistry C*, 408317. <https://doi.org/10.1021/jp908090s>.

SDBS. 2018. "No Title." 2018. https://sdb.s.db.aist.go.jp/sdb/s/cgi-bin/cre_search.cgi.

Shang, Chaoqun, Shanmu Dong, Pu Hu, Jing Guan, Dongdong Xiao, Xiao Chen, Lixue Zhang, Lin Gu, Guanglei Cui, and Liqun Chen. 2015. "Compatible Interface Design of CoO-Based Li-O₂battery Cathodes with Long-Cycling Stability." *Scientific Reports* 5: 1–7. <https://doi.org/10.1038/srep08335>.

Soavi, Francesca, Simone Monaco, and Marina Mastragostino. 2013. "Catalyst-Free Porous Carbon Cathode and Ionic Liquid for High Efficiency, Rechargeable Li/O₂ Battery." *Journal of Power Sources* 224: 115–19. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.09.095>.

Sun, Bing, Xiaodan Huang, Shuangqiang Chen, Paul Munroe, and Guoxiu Wang. 2014. "Porous Graphene Nanoarchitectures: An Efficient Catalyst for Low Charge-Overpotential, Long Life, and High Capacity Lithium-Oxygen Batteries." *Nano Letters* 14 (6): 3145–52. <https://doi.org/10.1021/nl500397y>.

Tan, P., H. R. Jiang, X. B. Zhu, L. An, C. Y. Jung, M. C. Wu, L. Shi, W. Shyy, and T. S. Zhao. 2017. "Advances and Challenges in Lithium-Air Batteries." *Applied Energy* 204: 780–806. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.07.054>.

Thotiyil, Muhammed M Ottakam, Stefan A Freunberger, Zhangquan Peng, and Peter G Bruce. 2013. "The Carbon Electrode in Nonaqueous Li – O₂ Cells."

Veith, Gabriel M., Jagjit Nanda, Laetitia H. Delmau, and Nancy J. Dudney. 2012. "Influence of Lithium Salts on the Discharge Chemistry of Li-Air Cells." *Journal of Physical Chemistry Letters* 3 (10): 1242–47. <https://doi.org/10.1021/jz300430s>

- Viswanathan, V, J. K. Nørskov, A. Speidel, R. Scheffler, S. Gowda, and A. C. Luntz. 2013. "Li – O₂ Kinetic Overpotentials : Tafel Plots from Experiment and First-Principles Theory." *The Journal of Physical Chemistry Letters* 4: 556;560. <https://doi.org/10.1021/jz400019y>.
- Wang, Liang, Yantao Zhang, Zhenjie Liu, Limin Guo, and Zhangquan Peng. 2017. "ScienceDirect Understanding Oxygen Electrochemistry in Aprotic Li e O 2 Batteries." *Green Energy & Environment* 2 (3): 186–203. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2017.06.004>.
- Wu, Feng, Yi Xing, Li Li, Ji Qian, Wenjie Qu, Jianguo Wen, Dean Miller, et al. 2016. "Facile Synthesis of Boron-Doped RGO as Cathode Material for High Energy Li-O₂Batteries." *ACS Applied Materials and Interfaces* 8 (36): 23635–45. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b05403>.
- Xiao, Jie, Donghai Mei, Xiaolin Li, Wu Xu, Deyu Wang, Gordon L. Graff, Wendy D. Bennett, et al. 2011. "Hierarchically Porous Graphene as a Lithium-Air Battery Electrode." *Nano Letters* 11 (11): 5071–78. <https://doi.org/10.1021/nl203332e>.
- Xiao, Jie, Donghai Wang, Wu Xu, Deyu Wang, Ralph E. Williford, Jun Liu, and Ji-Guang Zhang. 2010. "Optimization of Air Electrode for Li/Air Batteries." *Journal of The Electrochemical Society* 157 (4): A487. <https://doi.org/10.1149/1.3314375>.
- Xu, Ji Jing, Zhong Li Wang, Dan Xu, Lei Lei Zhang, and Xin Bo Zhang. 2013. "Tailoring Deposition and Morphology of Discharge Products towards High-Rate and Long-Life Lithium-Oxygen Batteries." *Nature Communications* 4: 1–10. <https://doi.org/10.1038/ncomms3438>.
- Yang, Yin, Qian Sun, Yue Sheng Li, Hong Li, and Zheng Wen Fu. 2013. "A CoOx/Carbon Double-Layer Thin Film Air Electrode for Nonaqueous Li-Air Batteries." *Journal of Power Sources* 223: 312–18. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.09.052>.

- Yang, Zhen Dong, Zhi Wen Chang, Qi Zhang, Keke Huang, and Xin Bo Zhang. 2018. “Decorating Carbon Nanofibers with Mo₂C Nanoparticles towards Hierarchically Porous and Highly Catalytic Cathode for High-Performance Li-O₂batteries.” *Science Bulletin* 63 (7): 433–40. <https://doi.org/10.1016/j.scib.2018.02.014>.
- Yoo, Eunjoo, and Haoshen Zhou. 2011. “Li-Air Rechargeable Battery Based on Metal-Free Graphene Nanosheet Catalysts.” *ACS Nano* 5 (4): 3020–26. <https://doi.org/10.1021/nn200084u>.
- Zheng, J. P., P. Andrei, M. Hendrickson, and E. J. Plichta. 2011. “The Theoretical Energy Densities of Dual-Electrolytes Rechargeable Li-Air and Li-Air Flow Batteries.” *Journal of The Electrochemical Society* 158 (1): A43. <https://doi.org/10.1149/1.3515330>.