

Universidade de São Paulo Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto Departamento de Química Programa de Pós-Graduação em Química

Investigação do mecanismo cinético da reação de redução de

oxigênio em solventes não aquosos

Nelson Alexandre Galiote Silva

Tese apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, como parte das exigências para a obtenção do título de Doutor em Ciências, Área: **Química**

RIBEIRÃO PRETO -SP

2015



Universidade de São Paulo Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto Departamento de Química Programa de Pós-Graduação em Química

Investigação do mecanismo cinético da reação de redução de

oxigênio em solventes não aquosos

Nelson Alexandre Galiote Silva

Orientador: Prof. Dr. Fritz Cavalcante Huguenin

RIBEIRÃO PRETO -SP

2015

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

FICHA CATALOGRÁFICA

Silva, Nelson Alexandre Galiote

Investigação do mecanismo cinético da reação de redução de oxigênio em solventes não aquosos.

125 p.: il. ; 30cm

Tese de doutorado, apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto/USP – Área de concentração: Departamento de Química.

Orientador: Huguenin, Fritz Cavalcante.

1. Baterias de lítio-oxigênio. 2. RRO. 3. Eletrocatálise. 4. Espectroscopia de impedância eletroquímica.

Folha de Aprovação

Nelson Alexandre Galiote Silva

Investigação do mecanismo cinético da reação de redução de oxigênio em

solventes não aquosos

Tese apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, como parte das exigências para a obtenção do título de Doutor em Ciências, Área: Química

Aprovado em:___/__/____

Prof. Dr.		
Instituição:	Assinatura:	
Prof. Dr		
Instituição:	Assinatura:	
Prof. Dr		
Instituição:	Assinatura:	
Prof. Dr.		
Instituição:	Assinatura:	
Prof. Dr.		
Instituição:	Assinatura:	

Não se pode criar experiência. É preciso passar por ela.

Albert Camus

Dedicatórias

A Deus,

e a minha esposa Jacqueline.

Pela força, sabedoria e compreensão nestes anos.

Agradecimentos

Ao Prof. Fritz por todo o conhecimento passado nestes anos. Sou muito grato à sua ajuda;

À Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto e o departamento de Química pela infraestrutura fornecida;

À FAPESP pela bolsa concedida de doutorado (2011/12668-0), bolsa do projeto BEPE (2014/15798-0) e financiamento de projeto (2011/21545-0);

A toda minha família em especial meus pais, irmãs e sogros, pela confiança e suporte durante os anos de doutoramento;

A Dayse Caldas de Azevedo Huguenin pelos conhecimentos passados no início do doutorado;

Aos Prof. Paulo Olivi – DQ/FFCLRP e ao Prof. Nelson Augusto Alves – DFM/FFCLRP pelo aceite e contribuições no exame de Qualificação;

Ao Prof. Luis Gustavo Dias – DQ/FFCLRP pelas discussões científicas;

Aos amigos do laboratório: Wellington Gomes, William Gomes, Bruno Bravin "Gomes", Sabrina Dorta "Gomes", Cainã de Oliveira "Gomes" e aos amigos da Química: Henrique dias "Serra", Rodrigo Garcia "Xyz", Rafael Ramiro, Thiago Cavalin e Sidney "Sertão", pelo companheirismo e pautas importantes durante o café. Em especial ao Wellington e o William pelo apoio durante o fechamento desta tese;

Ao Prof. Stefano Passerini por aceitar o pedido de supervisão durante o estágio BEPE e oferecer ideias e infraestrutura, o qual permitiu a aquisição de valiosos resultados;

Aos amigos do grupo do Prof. Passerini no Instituto Helmholtz de Ulm: Ulderico Ulissi, Giuseppe Elia, Rinaldo Raccichini, Mathias Drews, Marlou Keller, Nicholas Löffler, Diogo Viera, Luciana Chagas, Lucas Ludovico, Lorenzo Grande, Sangsik Jeong, Alberto Varzi, Arianna Moretti e Jan von Zamory que tiveram paciência para ajudar a contornar problemas, treinamentos de equipamentos e, não menos importante pela companhia e amizade durante um ano, diminuindo o sentimento de ausência da família;

Obrigado a todos que de alguma forma contribuíram e deram todo o apoio para que os anos de doutoramento fossem os melhores possíveis.

Resumo

Galiote, Nelson A. **"Investigação do mecanismo cinético da reação de redução de oxigênio em solventes não aquosos"**. 2015, 125p – Tese de Doutorado da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto – Universidade de São Paulo.

O aumento no consumo energético e a crescente preocupação ambiental frente à emissão de gases poluentes criam um apelo mundial favorável para pesquisas de novas tecnologias não poluentes de fontes de energia. Baterias recarregáveis de lítio-ar em solventes não aquosos possuem uma alta densidade de energia teórica (5200 Wh kg⁻¹), o que as tornam promissoras para aplicação em dispositivos estacionários e em veículos elétricos. Entretanto, muitos problemas relacionados ao cátodo necessitam ser contornados para permitir a aplicação desta tecnologia, por exemplo, a baixa reversibilidade das reações, baixa potência e instabilidades dos materiais empregados nos eletrodos e dos solventes eletrolíticos. Assim, neste trabalho um modelo cinético foi empregado para os dados experimentais de espectroscopia de impedância eletroquímica. para a obtenção das constantes cinéticas das etapas elementares do mecanismo da reação de redução de oxigênio (RRO), o que permitiu investigar a influência de parâmetros como o tipo e tamanho de partícula do eletrocatalisador, o papel do solvente utilizado na RRO e compreender melhor as reações ocorridas no cátodo dessa bateria. A investigação inicial se deu com a utilização de sistemas menos complexos como uma folha de platina ou eletrodo de carbono vítreo como eletrodos de trabalho em 1,2dimetoxietano (DME)/perclorato de lítio (LiClO₄). A seguir, sistemas complexos com a presença de nanopartículas de carbono favoreceu o processo de adsorção das moléculas de oxigênio e aumentou ligeiramente (uma ordem de magnitude) a etapa de formação de superóxido de lítio (etapa determinante de reação) quando comparada com os eletrodos de platina e carbono vítreo, atribuída à presença dos grupos laterais mediando à transferência eletrônica para as moléculas de oxigênio. No entanto, foi observada uma rápida passivação da superfície eletrocatalítica através da formação de filmes finos de Li₂O₂ e Li₂CO₃ aumentando o sobrepotencial da bateria durante a carga (diferença de potencial entre a carga e descarga > 1 V). Adicionalmente, a incorporação das nanopartículas de platina (Ptnp), ao invés da folha de platina, resultou no aumento da constante cinética da etapa determinante da reação em duas ordens de magnitude, o qual pode ser atribuído a uma mudança das propriedades eletrônicas na banda d metálica em função do tamanho manométrico das partículas, e estas modificações contribuíram para uma melhor eficiência energética quando comparado ao sistema sem a presença de eletrocatalisador. Entretanto, as Ptnp se mostraram não específicas para a RRO, catalisando as reações de degradação do solvente eletrolítico e diminuindo rapidamente a eficiência energética do dispositivo prático, devido ao acúmulo de material no eletrodo. O emprego de líquido iônico como solvente eletrolítico, ao invés de DME, promoveu uma maior estabilização do intermediário superóxido formado na primeira etapa de transferência eletrônica, devido à interação com os cátions do líquido iônico em solução, o qual resultou em um valor de constante cinética da formação do superóxido de três ordens de magnitude maior que o obtido com o mesmo eletrodo de carbono vítreo em DME, além de diminuir as reações de degradação do solvente. Estes fatores podem contribuir para uma maior potência e ciclabilidade da bateria de lítio-ar operando com líquidos iônicos.

Palavras chave: Baterias de Lítio-ar, RRO, espectroscopia de impedância eletroquímica, nanopartículas de platina e carbono e líquido iônico.

Abstract

Galiote, Nelson A. **"Investigation of the kinetic mechanism of the oxygen reduction reaction in non-aqueous solvents"**. 2015, 125p – Tese de Doutorado da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto – Universidade de São Paulo.

The increasing in energetic consumption and environmental concerning toward rising in the emission of pollutant gases create a favorable scenario to develop nonpollutant technologies and more efficient energy storages. Rechargeable non-aqueous lithium-air batteries possess high theoretical energy density (5200 Wh kg⁻¹), characterizing as a promising system to stationary and electric vehicles applications. However, many issues on the cathode electrode should be addressed to enable this technology, for example, low reversibility of the reactions, low rate-capability and instabilities issues from cathode materials and electrolytic solvents. Here, a kinetic model was employed for modulate the experimental impedance data in order to obtain the rate constants of elementary steps from oxygen reduction reaction (ORR), which allows the investigation of the role of some parameters such as, type and grain size of electrocatalysts, and the solvent influence. The initial investigation were with less complexes systems of platinum bulk or glassy carbon as the working electrode in 1,2dimethoxyethane (DME)/lithium perchlorate (LiClO₄). Based on that, the role of carbon nanoparticles in the ORR was an increasing the oxygen adsorption process, and by slightly increasing (one order of magnitude) the superoxide formation (rate determining step) as when compared with platinum and glassy carbon electrodes due to the presence of side groups acting as mediators to the electron transfer. Nonetheless, a fast surface passivation was observed in function of Li₂O₂ and Li₂CO₃ thin films formations, and these films increase the battery overpotential during the charge process (potential difference between charge/discharge >1V). In addition, dispersed platinum nanoparticles (Ptnp) resulted in an increase of two orders of magnitude on the rate constant of the rate determining step when compared to platinum bulk. This can be explained due to changes in electronic properties of metallic d-bands in function of nanometric size. These changes contributed to enhance the energetic efficiency of the practical device when compared to the non-catalyzed system. However, the Ptnp were non-specific toward the ORR catalyzing the electrolyte degradation reactions, and decreasing the energy efficiency faster than the non-catalyzed system. The ionic liquid rather than DME promoted better stabilization process for intermediary superoxide due to interaction between cations present in solution, resulting in an outstanding enhancement of the rate constant for rate determining step (three orders of magnitude) when compared to the same working electrode in DME. In addition, decrease the electrolyte degradation reaction. These factors can improve a higher rate-capability and cycle life of the practical lithium-air batteries.

Keywords: Lithium-air batteries, oxygen reduction reaction, electrochemical impedance spectroscopy, platinum and carbon nanoparticles, and ionic liquid.

Indíce

DEDICATÓRIAS	I
AGRADECIMENTOS	II
RESUMO	III
ABSTRACT	IV
LISTA DE FIGURAS	VII
LISTA DE TABELAS	X
SIGLAS E ABREVIAÇÕES	XI
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Aspectos gerais e estado-da-arte	1
1.2 Baterias de Lítio-ar	2
1.3 Reação de redução do oxigênio (RRO)	6
2 MODELO CINÉTICO DA RRO	13
3 OBJETIVOS	18
3.1 Objetivo geral	18
3.2 Objetivos específicos	18
4 DETALHES EXPERIMENTAIS	19
4.1 Reagentes e obtenção dos materiais	19
4.2 Eletrodos Modificados	20
4.2.1 Nanopartículas de Carbono (Cnp)	20
4.2.2 Natioparticulas de Platilia	21
4.3 Baterias do tipo moeda	21
4.4 Equipamentos	23
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	26

v

5.1	Platina	26
5.2	Influência do solvente na RRO	46
5.3	Nanopartículas de Platina (Ptnp)	56
5.4	Nanopartículas de Carbono (Cnp)	69
6	CONCLUSÕES	81
7	CONSIDERAÇÕES FUTURAS	83
8	APÊNDICE MODELO CINÉTICO	85
9	ATIVIDADES CIENTÍFICAS	96
9.1	Participação em Congressos no período	96
9.2	Publicações	96
10	REFERÊNCIAS	97

Lista de Figuras

 (IBM. <i>ET AL</i>.)
 FIGURA 2: ESQUEMA DOS MODELOS DE ADSORÇÃO DO O2 EM CATALISADORES DE PT, ADAPTADA DA REFERÊNCIA (CHENG E CHEN, 2012)
 CHEN, 2012)
 FIGURA 3: ESTRUTURAS QUÍMICAS DO LÍQUIDO IÔNICO PYR14TFSI
 FIGURA 4: (A) ESQUEMA DA MONTAGEM DAS BATERIAS DO TIPO MOEDA E DO (B) TUBO DE VIDRO UTILIZADO PARA MANTER A BATERIA EM UMA ATMOSFERA DE O₂ DURANTE OS TESTES ELETROQUÍMICOS. FIGURA 5: PERFIL POTENCIODINÂMICO DA PLATINA EM MEIO DE DME/LICLO₄ COM 20 MV s⁻¹ DE VARREDURA PARA (-) 1° CICLO, (-O-) 5° CICLO. EM () É MOSTRADO O VOLTAMOGRAMA COM AUSÊNCIA DE O₂ DISSOLVIDO. FIGURA 6: POTENCIAL, CARGA (Q) E VARIAÇÃO DE MASSA DURANTE A VARREDURA NEGATIVA DE POTENCIAL (20 MV s⁻¹) UTILIZANDO A MICROBALANÇA ELETROQUÍMICA A CRISTAL DE QUARTZO (EQCM). FIGURA 7: (A)1° CICLO VOLTAMÉTRICO DA PLATINA EM 0,1 MOL L⁻¹ DE TBACLO₄ EM DME E A RESPECTIVA VARIAÇÃO DE MASSA DO PROCESSO. (B) VARIAÇÃO DE MASSA EM FUNÇÃO DA CARGA ENVOLVIDA DURANTE A VARREDURA CATÓDICA.
 BATERIA EM UMA ATMOSFERA DE O₂ DURANTE OS TESTES ELETROQUÍMICOS
 FIGURA 5: PERFIL POTENCIODINÂMICO DA PLATINA EM MEIO DE DME/LICLO₄ COM 20 MV s⁻¹ DE VARREDURA PARA (-) 1° CICLO, (-O-) 5° CICLO. EM () É MOSTRADO O VOLTAMOGRAMA COM AUSÊNCIA DE O₂ DISSOLVIDO
 CICLO, (-O-) 5° CICLO. EM () É MOSTRADO O VOLTAMOGRAMA COM AUSÊNCIA DE O₂ DISSOLVIDO
 FIGURA 6: POTENCIAL, CARGA (Q) E VARIAÇÃO DE MASSA DURANTE A VARREDURA NEGATIVA DE POTENCIAL (20 MV s⁻¹) UTILIZANDO A MICROBALANÇA ELETROQUÍMICA A CRISTAL DE QUARTZO (EQCM)
UTILIZANDO A MICROBALANÇA ELETROQUÍMICA A CRISTAL DE QUARTZO (EQCM)
FIGURA 7: (A)1° CICLO VOLTAMÉTRICO DA PLATINA EM 0,1 MOL L ⁻¹ DE TBACLO ₄ EM DME E A RESPECTIVA VARIAÇÃO DE MASSA DO PROCESSO. (B) VARIAÇÃO DE MASSA EM FUNÇÃO DA CARGA ENVOLVIDA DURANTE A VARREDURA CATÓDICA.
MASSA DO PROCESSO. (B) VARIAÇÃO DE MASSA EM FUNÇÃO DA CARGA ENVOLVIDA DURANTE A VARREDURA CATÓDICA.
31
FIGURA 8: (A) ESPECTRO RAMAN DA SUPERFÍCIE DO ELETRODO DE PLATINA APÓS A APLICAÇÃO DO POTENCIAL DE 2.10 V POR
20 MIN NA SOLUÇÃO DE DME/LICLO₄ SATURADO COM O₂
FIGURA 9: IMAGEM DE MICROSCÓPIO ÓPTICO DA SUPERFÍCIE DE PLATINA DEMONSTRANDO A PRESENCA DE AGLOMERADOS.
CONSTITUÍDOS DE PRODUTOS DA REACÃO RRO. DEPOIS DE UM CICLO CRONOAMPEROMÉTRICO APLICANDO OS
POTENCIAS DE 1.90 V E 3.94 V
FIGURA 10: (a) IMAGEM DE MICROSCÓPIO ÓPTICO DE UM CRISTAL DE LI CLO_4 DEPOSITADO NA SUPERFÍCIE DA PLATINA. (b)
ESPECTRO RAMAN DO CRISTAL OBSERVADO EM (A)
FIGURA 11: CRONOAMPEROMETRIAS DA PLATINA EM MEIO DE DME E LICLOA SATURADO COM O2 EM TRÊS DIFERENTES
POTENCIAIS
FIGURA 12: PERFIS DE CORRENTE EM FUNÇÃO DO TEMPO NO POTENCIAL DE 2,10 V EM DME PARA (-O-) SOLUÇÃO
ELETROLÍTICA SATURADA COM N ₂ , (–) ELETRÓLITO TBACLO ₄ , (–) ELETRÓLITO LIPF ₆ E () TROCANDO O ELETRODO DE
TRABALHO PLATINA POR CARBONO VÍTREO
Figura 13: Diagramas de Nyquist para platina em DME com LiClO₄ saturado (0) com O₂, (●) com N₂ e
SATURADO COM O ₂ COM (\bullet) TBACLO ₄ AO INVÉS DO LICLO ₄ , OBTIDOS NOS POTENCIAIS <i>DC</i> DE (A) 2,34 V, (B) 2,10V
e (c) 1,90 V superpostos por uma amplitude <i>ac</i> de 5mV para frequências de 10 kHz até 10 mHz. Os
GRÁFICOS INSERIDOS MOSTRAM OS RESPECTIVOS DIAGRAMAS DE BODE.
FIGURA 14: DADOS DE IMPEDÂNCIA (•) EXPERIMENTAL E (O) TEÓRICO PARA A RRO NOS POTENCIAIS DC DE (A) 2.34 V. (B)
2,10 V, E (C) 1,90 V. DADOS DE (–) IMPEDÂNCIA TEÓRICA COM O CPE. AS FIGURAS INSERIDAS MOSTRAM OS
DIAGRAMAS DE CAPACITÂNCIA COMPLEXA
FIGURA 15: VOLTAMOGRAMAS DO CARBON VÍTREO EM (A) DME E (B) PYR14 TESI SATURADOS COM O2 E UMA VELOCIDADE
DE VARREDURA DE 20 MVs ⁻¹ . O gráfico inserido mostra o voltamograma do Pyr ₁₄ TESI com uma
VELOCIDADE DE VARREDURA DE 250 MV s ⁻¹
FIGURA 16: DIAGRAMAS DE NYQUIST E OS RESPECTIVOS DIAGRAMAS DE BODE PARA (A-B) DME E (C-D) PYR1ATESI OBTIDOS
PARA DIFERENTES POTENCIAIS DC SUPERPOSTOS POR UMA AMPLITUDE AC DE 5 MV EM UMA FAIXA DE FREOUÊNCIA DE
10 kHz e 10 mHz. Em (b) são mostrados os diagramas de Bode () e (o) referentes aos resultados obtido
PARA O DME/TBACLO $_{\circ}$ Obtidos nos potenciais de 2.34 e 2.10 V. respectivamente
FIGURA 17: DIAGRAMAS DE NYOUIST (- \bullet -) EXPERIMENTAIS E (-O-) TEÓRICOS PARA (A) DMF EM 2.34 V E (R-D) PVRTESI
EM 2.76 V. 2.50 V F 2.30 V. RESPECTIVAMENTE. (-) CPF AG INVÉS DO COMPORTAMENTO CAPACITIVO NO MODELO
CINÉTICO OS GRÁFICOS INSERIDOS MOSTRAM OS RESPECTIVOS DIAGRAMAS DE CAPACITÂNCIA COMPLEYA
FIGURA 18: FSOUFMA ILUSTRANDO A VARIAÇÃO DE ENERGIA LIVRE DE GIBRS EM ELINÇÃO DO PROGRESSO DE REACÃO NA
PRESENCE DO DME E DO PYR14TESI COMO SOLVENTES ELETROLÍTICOS.

FIGURA 19: PRIMEIRO CICLO DE VOLTAMETRIA PARA OS ELETRODOS DE (--) PTNP E (--) GC EM 0,1 MOL L⁻¹ DE LICLO₄ EM DME SATURADO COM O2 E COM UMA VELOCIDADE DE VARREDURA DE 20 MVS⁻¹. O GRÁFICO INSERIDO MOSTRA O FIGURA 20: DESCARGA/CARGA GALVANOSTÁTICA DAS BATERIAS DO TIPO MOEDA USANDO 0,05C (50 MA G⁻¹) E LIMITANDO A CAPACIDADE ESPECÍFICA EM 1000 MAH G⁻¹ PARA OS ELETRODOS DE (--) PTNP E (---) SUPER P. O GRÁFICO INSERIDO FIGURA 21: (A) PERFIL DO POTENCIAL DURANTE UM CICLO DE CARGA E DESCARGA GALVANOSTÁTICA COM A CAPACIDADE ESPECÍFICA LIMITADA EM 1500 MAH G⁻¹ USANDO TAXA C/20 (50 MA G⁻¹). (B-D) IMAGENS DE MEV-FEG PARA OS ELETRODOS: PRIMITIVO, DESCARREGADO E CARREGADO, RESPECTIVAMENTE. (E) ESPECTROS DE DRX PARA OS ELETRODOS PRIMITIVOS, DESCARREGADO E CARREGADO, RESPECTIVAMENTE. MASSA DEPOSITADA DE 1,3 MG E 0,9 MG LIMITANDO AS CAPACIDADES ESPECÍFICAS EM 1000 MAH G^{-1} E TAXA DE CARGA/DESCARGA C/20 (50 MA G^{-1}). EM (B) FIGURA 23: CÉLULAS DO TIPO MOEDA DESCARREGANDO (A) GALVANOSTÁTICAMENTE A 50 MA G⁻¹ (C/20) ATÉ 4000 MAHG⁻¹ E (B) POTENCIOSTÁTICAMENTE EM 2,0 V ATÉ 4000 MAHG⁻¹. EM (C) É MOSTRADO O PERFIL DE RDX PARA OS RESPECTIVOS ELETRODOS DESCARREGADOS. MASSA ATIVA DEPOSITADA DE 0,8 MG E 1,1 MG PARA OS ELETRODOS (A) E FIGURA 24: (A) DIAGRAMAS DE NYQUIST PARA O ELETRODO DE PTNP DEPOSITADAS NO SUBSTRATO DE GC NOS POTENCIAIS DC (●) 2,34 V, (▲) 2,10 V E (□) 1,90 V SUPERPOSTOS POR UMA AMPLITUDE DE 5 MV PARA A FAIXA DE FREQUÊNCIAS DE 1 KHZ A 13 MHZ. EM (B) E (C) SÃO MOSTRADOS OS DIAGRAMAS DE BODE E DA CAPACITÂNCIA COMPLEXA, RESPECTIVA. (O) DIAGRAMAS TEÓRICOS OBTIDOS A PARTIR DO MODELO CINÉTICO E (---) OS AJUSTES FIGURA 25: MAPEAMENTO POR EDX DOS ELETRODOS PRIMITIVOS DE PTNP/GDL, NO QUAL EM (A) É MOSTRADO A IMAGEM utilizada para o (b) mapeamento do elemento Pt (Mlpha1) sobreposto na imagem de MEV-FEG mostrada EM (A). EM (C) E (D) SÃO MOSTRADAS IMAGENS DE MEV-FEG COM UMA MAGNIFICAÇÃO DE 100 KX, EM QUE OS DEPÓSITOS DE LI2O2 MOSTRADOS PELO RETÂNGULO VERMELHO FORAM DEGRADADOS PROPOSITALMENTE PELA FOCALIZAÇÃO DO FEIXE DE ELÉTRONS REVELANDO EM (D) A PRESENÇA DAS PTNP NO MECANISMO CINÉTICO DA RRO.69 FIGURA 26: ESPECTROS DE FTIR-ATR DAS NANOPARTÍCULAS DE CARBONO E DE LI₃PO₄.71 FIGURA 27: PERFIL VOLTAMÉTRICO EM MEIO DE DME/LICLO₄ SATURADO COM O₂ para os eletrodos de níquel e para as FIGURA 28: (A) CICLOS DE CARGA/DESCARGA DA BATERIA DO TIPO MOEDA COM AS CNP COMO MATERIAL ELETROATIVO DEPOSITADAS NA MATRIZ DE GDL. EM (B) É ILUSTRADA A CAPACIDADE ESPECÍFICA EM FUNÇÃO DO NÚMERO DE CICLOS E EM (C) SÃO MOSTRADOS OS ESPECTROS DE DRX DO ELETRODO INICIAL E DEPOIS DA DESCARGA COMPLETA. EM (D) É MOSTRADA A IMAGEM DE MEV DO ELETRODO INICIAL E EM (E) É MOSTRADA A IMAGEM DE MEV-FEG DO ELETRODO FIGURA 29: (A) DIAGRAMAS DE NYQUIST PARA AS CNP DEPOSITADAS EM ELETRODOS DE NÍQUEL EM DIFERENTES POTENCIAIS DC DE (\bullet) 2,34 V, (\bullet) 2,10 V, e (\bullet) 1,90 V, obtidos em 0,1 mol L⁻¹ de LiClO₄ em DME, com uma amplitude AC DE 5 MV, E NA FAIXA DE FREQUÊNCIAS DE 10 KHZ ATÉ 100 MHZ. EM (B) SÃO MOSTRADOS OS RESPECTIVOS DIAGRAMAS DE BODE E EM (-) SÃO MOSTRADOS OS AJUSTES A PARTIR DOS CIRCUITOS ELÉTRICOS EQUIVALENTES.76 FIGURA 30: (A) (•) DIAGRAMAS DE NYQUIST EXPERIMENTAL OBTIDO PARA O ELETRODO DE CNP NO POTENCIAL DC DE 2,34 V E EM (O) AJUSTE TEÓRICO A PARTIR DO MODELO CINÉTICO COM O COMPORTAMENTO PURAMENTE CAPACITIVO E (-) COM A INTRODUÇÃO DO CPE. EM (B) E (C) SÃO MOSTRADOS OS DIAGRAMAS DE BODE E DA CAPACITÂNCIA COMPLEXA, FIGURA 32: VARIAÇÃO DO ERRO GLOBAL DO AJUSTE DAS IMPEDÂNCIAS EM FUNÇÃO DA VARIAÇÃO DAS CONSTANTES PARA O POTENCIAL DE 2,34 V DA PLATINA EM DME. EM VERMELHO É MOSTRADO OS AJUSTES PARABÓLICOS PARA

Figura 33: Variação do erro global do ajuste das impedâncias em função da variação das constantes para o
potencial de $2,10$ V da platina em DME. Em vermelho é mostrado os ajustes parabólicos para
DETERMINAR A SENSIBILIDADE DAS CONSTANTES
Figura 34: Variação do erro global do ajuste das impedâncias em função da variação das constantes para o
potencial de 1,90 V da platina em DME. Em vermelho é mostrado os ajustes parabólicos para
DETERMINAR A SENSIBILIDADE DAS CONSTANTES
Figura 35: Variação do erro global do ajuste das impedâncias em função da variação das constantes para o
potencial de 2,34 V do carbono vítreo em DME. Em vermelho é mostrado os ajustes parabólicos para
DETERMINAR A SENSIBILIDADE DAS CONSTANTES90
Figura 36: Variação do erro global do ajuste das impedâncias em função da variação das constantes para o
potencial de 2,76 V do carbono vítreo em Pyr ₁₄ TFSI. Em vermelho é mostrado os ajustes parabólicos
PARA DETERMINAR A SENSIBILIDADE DAS CONSTANTES
Figura 37: Variação do erro global do ajuste das impedâncias em função da variação das constantes para o
potencial de 2,50 V do carbono vítreo em Pyr ₁₄ TFSI. Em vermelho é mostrado os ajustes parabólicos
PARA DETERMINAR A SENSIBILIDADE DAS CONSTANTES
Figura 38: Variação do erro global do ajuste das impedâncias em função da variação das constantes para o
potencial de 2,30 V do carbono vítreo em Pyr ₁₄ TFSI. Em vermelho é mostrado os ajustes parabólicos
PARA DETERMINAR A SENSIBILIDADE DAS CONSTANTES
Figura 39: Variação do erro global do ajuste das impedâncias em função da variação das constantes para o
potencial de 2,34 V das nanopartículas de platina em DME. Em vermelho é mostrado os ajustes
PARABÓLICOS PARA DETERMINAR A SENSIBILIDADE DAS CONSTANTES94
Figura 40: Variação do erro global do ajuste das impedâncias em função da variação das constantes para o
potencial de 2,34 V das nanopartículas de carbono em DME. Em vermelho é mostrado os ajustes
PARABÓLICOS PARA DETERMINAR A SENSIBILIDADE DAS CONSTANTES

Lista de Tabelas

TABELA 1: CONSTANTES CINÉTICAS E DE EQUILÍBRIO EM FUNÇÃO DOS POTENCIAIS OBTIDAS PARA O ELETRODO DE PLATINA45
TABELA 2: CONSTANTES CINÉTICAS E DE EQUILÍBRIO PARA OS DIFERENTES SOLVENTES EM FUNÇÃO DO POTENCIAL DC
APLICADOS
TABELA 3: CONSTANTES CINÉTICAS E DE EQUILÍBRIO EM FUNÇÃO DO POTENCIAL OBTIDAS PARA O ELETRODO COM AS PTNP68
TABELA 4: CONSTANTES CINÉTICAS E DE EQUILÍBRIO EM FUNÇÃO DO POTENCIAL OBTIDAS PARA O ELETRODO COM AS CNP80

Х

Siglas e Abreviações

Ads – Adsorvido

ATR-FTIR – Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier acoplada com reflexão total atenuada (ATR-FTIR)

Cnp – Nanopartículas de Carbono

CPE – Elemento de fase constante – em inglês Constant Phase Element

DEC – Carbonato de dietil – em inglês Diethyl Carbonate

DFT – Teoria do Funcional da Densidade

DMC - Carbonato de dimetil - em inglês Dimethyl Carbonate

 $\mathbf{DME} - 1,2$ -dimetoxietano

DMSO – Dimetilsulfóxido

DN - Número de Doação de Gutmann

DRX - Difração de Raios-X

EC – Carbonato de etileno – em inglês Ethylene Carbonate

EDTA-2Na - Etilenodiamino tetra-acético de sódio

EDX/EDS - Análise Dispersiva de Raios-X

EIS – Espectroscopia de impedância eletroquímica – em inglês Electrochemical Impedance Spectroscopy

EQCM – Microbalança eletroquímica à cristal de quartzo – em inglês Electrochemical Quartz Crystal Microbalance

 \mathbf{FC} – Ferroceno

GC – Carbono vítreo – em inglês Glassy Carbon

GDL - Camada de difusão de gases - em inglês Gas Diffusion Layer

HSAB – Teoria de Pearson sobre a dureza de ácidos e bases

 $\textbf{LIPON}-Li_2O\text{-}SiO_2\text{-}P_2O_5$

 $\textbf{LISICON}-Li_{1+x}Al_{x}Ti_{2\text{-}x}(PO_{4})_{3}$

MEV-FEG – Microscopia Eletrônica de Varredura com emissão de campo

- NMP 1-metil-2-pirrolidona
- PC Carbonato de propileno em inglês Propylene Carbonate
- PD Produtos de degradação
- $\label{eq:ptfe} PTFE-Politetra fluoretileno$
- Ptnp Nanopartículas de platina
- **PVDF** Fluoreto de polivinilideno
- Pyr₁₄TFSI bis(trifluormetanosulfonil)imida de 1-butil-1-metil-pirrolidinio
- RDS Etapa determinante de reação em inglês Rate Determining Step
- REO Reação de Evolução de Oxigênio
- RRO Reação de Redução de Oxigênio
- Sn1 Substuição nucleofílica unimolecular
- TBA Tetrabutilamônio
- TBA_2O_2 Peróxido de tetrabutilamônio
- TBAClO₄ perclorato de tetrabutilamônio
- TBAO₂ Superóxido de tetrabutilamônio
- TEAP Perclorato de tetraetilamônio (TEAP)
- TEGDME Tetraetileno glicol dimetil éter ou tetraglyme
- TFSI Ânions bis(trifluormetanosulfonil)imida
- $TTF-{\rm Tetratiofulvaleno}$
- UP Ultra Puro
- XPS espectroscopia fotoeletrônica de raios-X

1 Introdução

1.1 Aspectos gerais e estado-da-arte

Estimativas preveem uma crescente demanda energética mundial, com perspectiva de duplicar até 2050 e triplicar ao final do século, colocando em xeque a sustentabilidade e capacidade das atuais fontes energéticas, principalmente ao que se refere à dependência de combustíveis fósseis e aos problemas ambientais com a emissão de gases (Girishkumar et al., 2010; Ghoniem, 2011; Cheng e Chen, 2012). Sabendo-se que o óleo diesel corresponde a aproximadamente 34 % da energia primária mundial utilizada atualmente, o qual se reflete na geração de 40% do total de CO2 emitido e, principalmente, que sua utilização majoritária é em automóveis e pequenos caminhões, a eletrificação do sistema rodoviário emerge como uma estratégia para contornar esses problemas (Girishkumar et al., 2010). Entretanto, o grande desafio na produção em massa de veículos elétricos está na eletrificação da rede e na disponibilidade de fontes com alta densidade de energia, alta potência e longos tempos de vida útil e com custo acessível. As fontes de energia renováveis (eólica e solar), alternativas plausíveis para permitir a eletrificação da rede, necessitam de dispositivos para armazenamento e conversão do excedente de energia, tendo em vista sua natureza intermitente e por não possuírem densidades de energia e potência requeridas para atender as necessidades durante o pico de demanda (Amine et al., 2014). Entretanto, a energia útil fornecida pelas atuais baterias de íons-lítio é geralmente limitada pela capacidade de armazenamento de energia do eletrodo positivo ($\approx 160 \text{ mAh g}^{-1}$), que, mesmo com uma previsão otimista de novas tecnologias em materiais catódicos alcançarem o dobro da densidade de energia atual, ainda não atenderá a demanda estimada.

Alternativas promissoras para o problema da conversão e armazenamento eletroquímico de energia são as baterias denominadas de metal-ar, que propõem a substituição do cátodo convencional, baseado na imobilização do material eletroativo sobre um coletor de corrente, por cátodos constituídos de matrizes porosas de carbono que captam o O_2 atmosférico. Como o material ativo O_2 não precisa ser armazenado no eletrodo, as capacidades específicas desses sistemas aumentam em até 10 vezes em relação às atuais baterias de íons-lítio, tornando promissora sua utilização em veículos híbridos ou elétricos de alta autonomia (Ogasawara *et al.*, 2006; Armand e Tarascon, 2008; Girishkumar *et al.*, 2010; Lu, Y.-C., Xu, Z., *et al.*, 2010; Scrosati, 2011; Bruce, 2012; Bruce *et al.*, 2012; Jung *et al.*, 2012).

1.2 Baterias de Lítio-ar

Dentre os sistemas conhecidos de metal-ar que se enquadram neste cenário tecnológico, destaca-se o lítio-ar, devido à alta capacidade específica do lítio comparado com outros metais propostos para este tipo de sistema. A capacidade do lítio metálico é aproximadamente 3840 mAh g⁻¹, enquanto que as do zinco e do alumínio, por exemplo, são 815 mAh g⁻¹ e 2965 mAh g⁻¹, respectivamente. Além desta propriedade, o uso do lítio metálico garante uma alta voltagem da bateria, uma vez que o seu potencial padrão é de 3,04 V *vs.* eletrodo padrão de hidrogênio, aumentando a potência e a energia da fonte energética (Kraytsberg e Ein-Eli, 2011).

Capacidades específicas em torno de 4000 mAh g⁻¹ são reportados em inúmeros trabalhos levando em conta somente a quantidade de carbono dos eletrodos positivos (Yoon e Park, 2014; Grande *et al.*, 2015). Porém, um estudo mais aprofundado, realizado pelo grupo de Gasteiger et al.(Lu, Y. C. *et al.*, 2010), apontou que estas altas

capacidades caem para efetivos 1350 mAh g⁻¹, levando-se em consideração os produtos insolúveis que aderem na superfície da matriz carbonácea durante o processo de redução. Mesmo assim, esta capacidade específica é superior ao observado para as baterias de íons lítio (Zhang *et al.*, 2010; Yu. Aleshin *et al.*, 2011).

São descritas na literatura capacidades específicas de descarga em torno de 50000 mAh g⁻¹, considerando-se a massa do eletrodo de carbono, do polímero ligante e do catalisador (Wang e Zhou, 2010). Entretanto, estudo feito por Gasteiger et al. (Meini *et al.*, 2014) identificou que, ao aumentar a taxa de descarga de uma bateria de lítio-ar, formando assim grandes partículas de Li_2O_2 , resultaria em problemas cinéticos associados ao transporte eletrônico para recuperar totalmente o O_2 durante o processo de carga da bateria. Isto se deve à baixa condutividade elétrica do peróxido de lítio, somado ao empilhamento de grandes quantidades de produtos e a diminuição da interface entre os pontos de conexão elétrica do eletrodo e os sólidos formados resultando em um maior sobrepotencial durante o processo de carga.

Adicionalmente, vários desafios devem ser superados para que esse sistema possa ser aplicado em dispositivos estacionários, portáteis e veículos elétricos. Por exemplo, a utilização de soluções eletrolíticas que permitam uma maior solubilidade do O₂ e melhor estabilidade frente aos processos ocorridos durante a Reação de Redução de Oxigênio (RRO); aumento da potência prática dessas baterias e melhor eficiência energética durante os ciclos de carga e descarga. Os problemas mencionados são relativos ao eletrodo positivo da bateria, omitindo-se a discussão dos problemas referentes ao ânodo de lítio metálico. Desta forma, faz-se necessário um melhor entendimento das reações catódicas durante vários ciclos de carga e descarga da bateria no intuito de contornar os problemas encontrados.

A primeira bateria secundária de Li-ar não aquosa descrita na literatura foi proposta por Abraham e Jiang em 1996 (Abraham, 1996). Neste trabalho, utilizou-se lítio metálico como ânodo, um polímero condutor de íons lítio como eletrólito e carbono poroso como cátodo. Esta célula apresentou uma voltagem de circuito aberto próximo a 3 V e uma voltagem de operação entre 2,0 e 2,8 V. Contudo, sua capacidade de armazenamento de carga diminuiu drasticamente após poucos ciclos de carga e descarga. O esquema geral de uma bateria de lítio-ar e seu funcionamento podem ser verificados na Figura 1, adaptada do site do projeto da IBM® "Bateria de 500 milhas" (Ibm. *et al.*), que visa o desenvolvimento de um veículo elétrico impulsionado por este sistema com uma autonomia superior a 300 milhas (≈ 480 km) alcançadas pelas baterias de íons lítio comerciais, sem a necessidade de recarga (Lu, Y. C. *et al.*, 2010; Wagner *et al.*, 2010).



Figura 1: Esquema do funcionamento de uma bateria de lítio-ar, adaptada do projeto 500 milhas da IBM® (Ibm. *et al.*).

Neste tipo de sistema existem quatro arquiteturas possíveis com base no tipo do solvente eletrolítico: aquoso, sólido, misto entre aquoso e não aquoso e o totalmente não

aquoso. Na Figura 1 é mostrado o esquema do tipo misto entre solvente não aquoso em contato com o ânodo de lítio metálico, separado por uma membrana hidrofóbica trocadora de íons lítio, e o solvente aquoso em contato com o cátodo poroso.

No sistema do tipo solvente aquoso, a redução de oxigênio no cátodo poroso é acompanhado pela formação de LiOH, que é solúvel neste meio, enquanto, no ânodo de lítio metálico, é necessário um recobrimento com membranas trocadoras de íons lítio, baseadas em cerâmicas de óxidos mistos, como Li₂O-SiO₂-P₂O₅ (LIPON) e Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO₄)₃ (LISICON), prevenindo reações entre o lítio metálico e a água. Com a presença da água, essas baterias têm seu desempenho limitado pela estreita janela de potencial durante a sua operação (Kumar *et al.*, 2010; Yoo e Zhou, 2011; Puech *et al.*, 2012).

No sistema de eletrólito não aquoso, as reações globais de redução eletroquímica do oxigênio no cátodo são acompanhadas pela formação de produtos insolúveis que se depositam nos poros ou na superfície do eletrodo. Tais produtos são: o superóxido de lítio (LiO₂), formado via mecanismo de um elétron na etapa de redução, o peróxido de lítio (Li₂O₂), envolvendo a redução via dois elétrons e, também, a possibilidade da formação do óxido de lítio (Li₂O) com a participação de quatro elétrons (Laoire *et al.*, 2009; Laoire *et al.*, 2010; Lu, Y.-C., Xu, Z., *et al.*, 2010).

$$Li + O_2 \rightarrow LiO_2$$
 $E^0 = 3,00 V$ (1)

$$4Li + O_2 \rightarrow 2Li_2O \qquad \qquad E^0 = 2,91 \text{ V} \tag{3}$$

Entretanto, os processos catódicos são mais complexos do que os apresentados, devido à ocorrência de reações paralelas com o solvente. Apesar dos potenciais termodinâmicos das reações sugerirem a formação de óxido de lítio, poucos trabalhos reportam a sua presença no intervalo de potenciais entre 4,5 V e 2,0 V (vs. Li/Li⁺). A

formação de Li₂O foi reportada em um trabalho (Read, 2002) utilizando um eletrodo poroso de carbono com um filme polimérico de fluoreto de polivinilideno (PVDF) ou politetrafluoretileno (PTFE) em vários solventes orgânicos, como carbonatos cíclicos, éteres e lactonas.

A formação do óxido de lítio sofre limitações cinéticas devido à baixa solubilidade do oxigênio e o lento transporte de massa nos solventes eletrolíticos apróticos com a presença de sais de lítio, e não por limitação termodinâmica como evidenciado pelos potencias padrões de redução muito próximos e dentro da faixa de operação destas baterias. Apesar de oferecer a transferência máxima de 4 elétrons para a molécula de oxigênio aumentando a densidade de energia da bateria, a formação do Li₂O é evitada por motivos de reversibilidade eletroquímica durante a reação de oxidação e evolução de oxigênio, que foi investigada e mostrou que, dentre os possíveis produtos de descarga (Li₂O₂, Li₂O, Li₂CO₃ e LiOH), o único produto reversível para a evolução de oxigênio durante a carga da bateria foi o Li₂O₂ (Meini *et al.*, 2013).

1.3 Reação de redução do oxigênio (RRO)

Um dos primeiros mecanismos da RRO foi proposto por Laiore, sugerindo que na primeira etapa da reação ocorre a redução do oxigênio no eletrodo formando superóxido de lítio (Eq. (1)). Este produto é muito instável e possui pouca afinidade com o Li⁺ reagindo quimicamente para a formação do peróxido de lítio e oxigênio adsorvido conforme a Eq. (4). Alternativamente, a formação do peróxido e do óxido de lítio pode ocorrer via as etapas eletroquímicas previstas nas Equações (2) e (3) (Laoire *et al.*, 2009).

$$2LiO_2 \to Li_2O_2 + O_2 \tag{4}$$

Estudos teóricos, desenvolvidos por Shelton e colaborador (Xu e Shelton, 2010) para o estudo da RRO em superfícies de Au (111) e Pt (111) via teoria do funcional da densidade (DFT), apontam que os produtos finais mais estáveis para cada uma das espécies são Li₂O e agregados de (Li_xO)_n, respectivamente, e não a formação do peróxido como os estudos experimentais propõem. Entretanto, estes dados teóricos não levam em consideração parâmetros como a solubilidade dos intermediários da reação e a lenta difusão do O₂ nos solventes eletrolíticos propostos. A redução do oxigênio sobre a Pt (111) ocorre via a formação do intermediário LiO₂ diminuindo a energia da ligação O-O, ao contrário do observado para superfícies de Au (111), na qual há o aparecimento de um segundo intermediário o Li₂O₂, que é espontaneamente isomerizado para (LiO)₂. O intermediário Li₂O₂ não é observado na superfície de platina nestes cálculos teóricos, devido à elevada força de adsorção de O₂ quando comparada ao ouro. A consequência desta evidência resulta em uma superfície rica em átomos de oxigênio fortemente adsorvido e pobre em íons Li⁺, influenciando diretamente no tipo de produtos formados.

Adicionalmente, segundo os autores (Xu e Shelton, 2010), a formação de aglomerados do tipo $(\text{Li}_x\text{O})_n$ é fortemente favorecida na Pt (111). Estes aglomerados originariam uma interface com a superfície metálica propícia para a formação e dissociação do LiO₂, permitindo a continuidade o processo de redução de O₂, mesmo após a formação de um filme de materiais insolúveis.

A formação de peróxido de lítio também foi explicada por Hummelshoj (Hummelshoj *et al.*, 2010), a partir de cálculos teóricos utilizando DFT, de acordo com o mecanismo abaixo:

$$Li^{+} + e^{-} + * \rightarrow LiO_{2}^{*} \tag{5}$$

$$LiO_2^* + Li^+ + e^- \to Li_2O_2 \tag{6}$$

onde * representa o sítio ativo da superfície do cátodo em que há a redução eletroquímica do oxigênio.

Este estudo enfatiza o fato de que os produtos necessitam de uma regeneração dos sítios ativos durante a etapa de carga e a total oxidação dos produtos formados, para que o eletrodo mantenha a eletroatividade para a redução do O₂.

Em estudo realizado pelo grupo de Shao-Horn e Gasteiger (Lu, Y. C. *et al.*, 2010), os perfis potenciodinâmicos para a RRO sobre diversos eletrodos foram analisados em termos de dados espectroscópicos, e o mecanismo proposto possui etapas comuns ao proposto por Shelton (Xu e Shelton, 2010). Segundo Shao-Horn e Gasteiger, a reação é iniciada com a transferência de um elétron para o O_2 resultando na espécie superóxido (O_2^-), fracamente adsorvida na superfície metálica. Esta espécie pode então ser solvatada por cátions como Li⁺, ou o tetrabutilamônio (TBA⁺) como também por moléculas de solvente formando complexos que podem difundir para o seio da solução ou sofrer futuras reduções eletroquímicas.

A partir da formação de LiO₂ o mecanismo passa a ser dependente do tipo de material do eletrodo. Sobre materiais em que o O₂ se adsorve fracamente, como no carbono, o LiO₂ sofre rapidamente reações químicas gerando o Li₂O₂. Entretanto, em superfícies nas quais existe forte adsorção do oxigênio, como na platina, a reação pode prosseguir e culminar na formação de Li₂O via transferência de 4 elétrons similar ao processo que ocorre em meio aquoso (Lu, Y. C. *et al.*, 2010).

$$LiO_{2(ads)} + e^{-} + Li^{+} \rightarrow Li_{2}O_{(s)} + O_{2(ads)}$$
 (7)

$$O_{(ads)} + e^{-} + Li^{+} \rightarrow LiO_{(ads)}$$
(8)

$$LiO_{(ads)} + e^{-} + Li^{+} \rightarrow Li_{2}O_{(ads)}$$
⁽⁹⁾

A eletroquímica envolvendo a reação de redução de oxigênio tem sido amplamente investigada devido à sua importância na área científica e tecnológica, permitindo avanços significativos no desenvolvimento de baterias de metal-ar e células a combustível. Sabendo-se que o processo de redução e evolução de oxigênio no eletrodo evidencia um alto sobrepotencial, a busca por materiais eletródicos que aperfeiçoem o desempenho destes dispositivos é essencial para aumentar a eficiência energética deste sistema.

A atividade eletrocatalítica de um determinado material está associada a fatores tais como o meio reacional, natureza do adsorbato, interações laterais, temperatura, quantidade e tipos de defeitos da matriz, além da estrutura cristalina, tamanho de partícula e distância interatômica do catalisador empregado (Arico *et al.*, 2005).

O grau de recobrimento dos orbitais envolvidos no par adsorbato/adsorvente entre o oxigênio adsorvido sobre uma superfície metálica está associado aos elétrons desemparelhados na banda d metálica. O orbital 2p do oxigênio interage com as bandas $s \ e \ d$ do metal resultando na formação de orbitais ligantes e antiligantes. O preenchimento do orbital antiligante determina a força de interação entre o oxigênio e a superfície metálica, no qual é determinado pela relação entre o nível de energia do orbital antiligante e o nível de Fermi (Hammer e Nørskov, 2000). Fortes interações entre moléculas de oxigênio e as superfícies metálicas surgem quando a energia do orbital antiligante estiver acima do nível de Fermi e, portanto, o orbital antiligante não é preenchido.

Adicionalmente, não só os níveis energéticos relativos entre o nível de Fermi e o orbital antiligante, mas também à distância interatômica entre os átomos metálicos, em comparação ao comprimento de ligação de O₂, constituem os principais fatores para a

9

etapa de adsorção e transferência eletrônica, que devem ser analisados para a escolha dos catalisadores (Lima *et al.*, 2007).

Os mecanismos de redução propostos na literatura sugerem que a transferência eletrônica é subsequente à adsorção do O_2 nos sítios ativos, que pode ocorrer de acordo com um dos três modelos: Griffiths, Pauling e o modelo de ponte mostrados na Figura 2 adaptada da referência (Cheng e Chen, 2012).



Figura 2: Esquema dos modelos de adsorção do O_2 em catalisadores de Pt, adaptada da referência (Cheng e Chen, 2012).

No modelo de Griffiths o oxigênio se liga a um único átomo do substrato através de duas ligações: uma ligação formada principalmente pelos orbitais π do oxigênio e orbitais vazios d_{z^2} do metal e uma ligação π -retrodoativa entre os orbitais parcialmente preenchidos d_{xy} ou d_{yz} do metal com o orbital π^* antiligante do oxigênio (Yeager *et al.*, 1992; Adzic *et al.*, 1998). No modelo de Pauling, O₂ é adsorvido sobre um sítio metálico a partir do orbital σ do O₂ doando densidades eletrônicas para o orbital vazio d_{z^2} do metal. No modelo de ponte, o O₂ adsorve sobre dois sítios do metal, em que cada átomo de oxigênio liga-se a um átomo metálico, favorecendo a transferência de quatro elétrons.

A platina ainda aparece como o melhor catalisador para a RRO, uma vez que a adsorção do O₂ ocorre via modelo de ponte, com a máxima transferência de carga.

Entretanto, em meio alcalino o ouro apresenta a melhor atividade catalítica para a RRO, ocorrendo a reação via 4 elétrons na face (100) mais ativa (Awad e Ohsaka, 2013). A RRO em substratos de ouro é dependente da exposição da face (100), a qual está ligada ao tamanho da nanopartícula. Alguns trabalhos relatam que subcamadas de AuOH favorecem a adsorção dissociativa de O₂ e a quimissorção de O₂ e HO₂⁻, possibilitando a transferência de quatro elétrons de um nível de energia 6*s* de Au para o orbital molecular π^* e σ^* do O₂ (Markovic *et al.*, 1994; Adzic *et al.*, 1998).

Gasteiger e colaboradores (Lu, Y.-C., Xu, Z., *et al.*, 2010) depositaram nanopartículas de platina e ouro em carbono, demonstrando a atividade catalítica bifuncional para a reação de redução e evolução de oxigênio, RRO e REO, respectivamente.

A presença de outros tipos de catalisadores além de metais nobres como Pt e Au dispersos em matrizes de carbono como o dióxido de manganês e o óxido de cobalto são propostos como uma possibilidade para aumentar a capacidade de carga e densidade de energia ao diminuir o sobrepotencial de carga/descarga, além de favorecer a formação do produto desejado Li_2O_2 e não a degradação do eletrólito (Ogasawara *et al.*, 2006; Benbow *et al.*, 2011). Adicionalmente, outros óxidos de metais de transição Fe₂O₃, Fe₃O₄, CuO (Ren *et al.*, 2011), ou estruturas carbonáceas, como as de nanotubos/nanofibras de carbono (Fan *et al.*, 2013; Kraytsberg e Ein-Eli, 2013; Rahman *et al.*, 2014), carbono poroso (Wang e Zhou, 2011; Soavi *et al.*, 2013; Ding *et al.*, 2014) e grafeno (Black *et al.*, 2012) têm sido estudados para aumentar a eficiência das baterias de lítio-ar. No entanto, muitos destes catalisadores resultam em atividade não específica para a RRO, promovendo as reações de degradações do solvente/eletrólito paralelamente a RRO. Assim, visando à supressão ou diminuição dessas reações paralelas, é imperativo um entendimento detalhado da ação catalítica destes materiais

sobre o mecanismo cinético, o que permitirá e incentivará o desenvolvimento de catalisadores específicos para as reações eletroquímicas de interesse nas baterias secundárias de Lítio-ar.

Outro fator que merece destaque é a escolha dos solventes eletrolíticos, uma vez que estudos teóricos e/ou experimentais têm mostrado que os solventes baseados em carbonatos cíclicos, muito utilizados nas baterias de íon-lítio, como o carbonato propileno (PC), carbonato de etileno (EC) e o dietil carbonato (DEC), sofrem ataque nucleofílico do ânion superóxido resultando na degradação das moléculas de solvente, ao invés da formação de Li_2O_2 (Freunberger *et al.*, 2011). As reações de degradação limitam à reversibilidade química do sistema, uma vez que os produtos formados nas reações parasíticas não são oxidados durante a carga da bateria e ainda contribuem para a passivação do eletrodo (Bryantsev *et al.*, 2011; Peng *et al.*, 2011).

Futuros candidatos para o desenvolvimento desses sistemas é a utilização de solventes orgânicos baseado em éteres: 1,2-dimetóxietano (DME) e o tetraetileno glicol dimetiletér (TEGDME); nitrilas: acetonitrila; sulfóxidos: dimetilsulfóxido (DMSO), além de líquidos iônicos hidrofóbicos baseados em cátions pirrolidinios e imidazólios (Kuboki *et al.*, 2005; Laoire *et al.*, 2010; Mizuno *et al.*, 2011; Jung *et al.*, 2012; Xu *et al.*, 2012).

2 Modelo Cinético da RRO

O modelo matemático foi desenvolvido de acordo com estudos prévios de Armstrong e Henderson (Armstron.Rd e Henderson.M, 1972) e algumas variações propostas por Orazem e Tribollet (Orazem e Tribollet, 2008). O mecanismo completo aqui proposto contém etapas descritas na literatura e uma etapa adicionada para descrever a permanência dos produtos da RRO adsorvidos no eletrodo (Laoire *et al.*, 2009; Girishkumar *et al.*, 2010; Lu, Y. C. *et al.*, 2010).

$$M + O_2 \xleftarrow{K_1} M - O_{2(ads)}$$
(10)

$$M - O_{2(ads)} + Li^{+} + e^{-} \xrightarrow{k_{2}} M - LiO_{2(ads)}$$

$$\tag{11}$$

$$2M - LiO_{2(ads)} \xleftarrow{k_3}{} M_2 - Li_2O_{2(ads)} + O_2$$
(12)

$$M - LiO_{2(ads)} + Li^{+} + e^{-} \xrightarrow{k_{4}} M - Li_{2}O_{2(ads)}$$

$$\tag{13}$$

$$M - Li_2 O_{2(ads)} \xleftarrow{k_5}{k_5} M + Li_2 O_2$$
(14)

Nas quais, o subscrito (ads) significa espécies adsorvidas nos sítios ativos do eletrodo (M). Os passos eletroquímicos foram considerados fora do equilíbrio devidos os sobrepotenciais observados.

As equações de velocidade para cada uma das etapas são:

$$v_1 = k_1 \theta_M [O_2] - k_1 \theta_{O_2} \tag{15}$$

$$v_2 = k_2 \theta_{O_2} \exp(-bE^0) \exp(bE) \tag{16}$$

$$v_3 = k_3 (\theta_{LiO_2})^2 - k_3 \theta_{Li_2O_2} [O_2]$$
(17)

$$v_4 = k_4 \theta_{LiO_2} \exp(-bE^0) \exp(bE)$$
(18)

$$v_5 = k_5 \theta_{Li_2 O_2} - k_5 \theta_M \tag{19}$$

onde $b = \left(\frac{\alpha nF}{RT}\right)$, E⁰ é o potencial de equilíbrio e o E é o potencial interfacial. θ_M , é o

grau de recobrimento dos sítios livres do eletrodo, θ_{O_2} , θ_{LiO_2} e $\theta_{Li_2O_2}$ são os graus de recobrimento na superfície da platina por moléculas de O₂, LiO₂ e Li₂O₂, respectivamente. O termo [O₂] se refere à concentração do oxigênio dissolvido no solvente aprótico. Ao utilizar o balanço de massa e considerar as reações de equilíbrio K₁ e K₅, é conveniente isolar os graus de recobrimento (θ_{O_2} , θ_M e $\theta_{Li_2O_2}$) em função apenas do intermediário adsorvido θ_{LiO_2} :

$$\theta_{O_2} = \theta_M [O_2] K_1 \ e \ \theta_{Li_2 O_2} = \frac{\theta_M}{K_5}$$
(20)

onde
$$K_1 = \frac{k_1}{k_1}$$
 e $K_5 = \frac{k_5}{k_5[Li_2O_2]}$. Então o balanço de massa é:

$$\theta_M + \theta_{O_2} + \theta_{LiO_2} + \theta_{Li_2O_2} = 1 \tag{21}$$

$$\theta_M + \theta_M [O_2] K_1 + \theta_{LiO_2} + \frac{\theta_M}{K_5} = 1$$
(22)

$$\theta_{M} = \frac{K_{5}(1 - \theta_{LiO_{2}})}{K_{1}K_{5}[O_{2}] + 1 + K_{5}}$$
(23)

$$\theta_{O_2} = \frac{K_5 K_1 [O_2] (1 - \theta_{LiO_2})}{K_1 K_5 [O_2] + 1 + K_5}$$
(24)

$$\theta_{Li_2O_2} = \frac{K_5(1 - \theta_{LiO_2})}{K_1K_5[O_2] + 1 + K_5} \left(\frac{1}{K_5}\right)$$
(25)

Assim, foi possível substituir estes valores nas equações de velocidade mostradas (Equações (15)-(19)). A Equação (26) é uma expressão da variação temporal do grau de recobrimento de LiO₂ em condições de regime de estado estacionário.

$$\frac{d\theta_{LiO2}}{dt} = v_2 - v_3 - v_4 = 0 \tag{26}$$

A Eq. (26) se torna muito importante porque neste caso, convenientemente, a expressão pode ser igualada a zero. Assim, tem-se uma equação do grau de recobrimento do superóxido de lítio (θ_{LiO_2}) em função das constantes de velocidade e do potencial *dc* aplicado.

As respostas das velocidades de reação a uma pequena perturbação *ac* do potencial podem ser escritas expandindo os termos em uma série de Taylor, (Armstron.Rd e Henderson.M, 1972; Orazem e Tribollet, 2008) e desprezando os termos de ordem superior a um, como:

$$v_{2} = v_{2}^{0} + \left(\frac{\partial v_{2}}{\partial \theta_{LiO_{2}}}\right)_{E} \Delta \theta_{LiO_{2}} e^{(j\omega t)} + \left(\frac{\partial v_{2}}{\partial E}\right)_{\theta_{LiO_{2}}} \Delta E e^{(j\omega t)}$$
(27)

$$v_{3} = v_{3}^{0} + \left(\frac{\partial v_{3}}{\partial \theta_{LiO_{2}}}\right)_{E} \Delta \theta_{LiO_{2}} e^{(j\omega t)}$$
⁽²⁸⁾

$$v_{4} = v_{4}^{0} + \left(\frac{\partial v_{4}}{\partial \theta_{LiO_{2}}}\right)_{E} \Delta \theta_{LiO_{2}} e^{(jot)} + \left(\frac{\partial v_{4}}{\partial E}\right)_{\theta_{LiO_{2}}} \Delta E e^{(jot)}$$
(29)

onde $j = \sqrt{-1}$, ω são as frequências angular e v_i^0 é a velocidade do estado estacionário para a reação *i*. Os termos $\Delta \theta_{LiO_2}$ e ΔE são associados com a amplitude de oscilação do grau de cobertura e com o potencial senoidal *ac*, respectivamente. O valor de $\Delta \theta_{LiO_2}$, nas equações acima, obedece a um comportamento geral obtido por expressões equivalentes à mostrada abaixo:

$$\theta_{LiO_2} = \theta_{LiO_2}^0 + \Delta \theta_{LiO_2} \exp(j\omega t)$$
(30)

onde $q_{LiO_2}^0$ é o grau de cobertura do LiO₂ em condições de estado estacionário. Em condições de estado transiente deriva-se em função do tempo a Eq.(26) e utilizando as Equações (27)-(30) pode-se relacionar Dq_{LiO_2} com ΔE conforme:

$$\Gamma \frac{d\theta_{LiO_2}}{dt} = \Gamma F j \omega \Delta \theta_{LiO_2} \exp(j\omega t) = v_2 - v_3 - v_4$$
(31)

onde Γ é relacionado como a máxima cobertura superficial. As Equações (27) e (29) fornecem a densidade de corrente faradáica (Δi_f) obtida a partir das contribuições Δv_2 e Δv_4 ($\Delta v_2 = v_2 - v_2^0$ e $\Delta v_4 = v_4 - v_4^0$) multiplicadas pela constante de Faraday. Para determinar os valores de impedância para cada frequência angular usa-se:

$$Z_f = \frac{\Delta E}{\Delta i_f} \tag{32}$$

Portanto, a Eq.(33) relaciona a impedância total do sistema (Z_T) com a reatância capacitiva (Z_c), a impedância faradáica (Z_f) e a resistência da solução eletrolítica (R_s). Z_c está associada com a capacitância da dupla camada elétrica (C_{dl}) em paralelo com a impedância faradáica:

$$Z_T = \left(\frac{Z_f Z_c}{Z_f + Z_c}\right) + R_s \tag{33}$$

onde

$$Z_{f}^{-1} = -\frac{\left(-\frac{k_{2}K_{5}K_{1}[O_{2}]e^{bE}}{K_{1}K_{5}[O_{2}]+1+K_{5}} + k_{4}e^{bE}\right)\left(-\frac{k_{2}K_{5}K_{1}[O_{2}](1-\theta_{LIO_{2}})be^{bE}}{K_{1}K_{5}[O_{2}]+1+K_{5}} - k_{4}\theta_{LIO_{2}}be^{bE}\right)} + \frac{k_{2}K_{5}K_{1}[O_{2}](1-\theta_{LIO_{2}})be^{bE}}{K_{1}K_{5}[O_{2}]+1+K_{5}} + 2k_{3}\theta_{LIO_{2}} + \frac{k_{3}[O_{2}]}{K_{1}K_{5}[O_{2}]+1+K_{5}} + k_{4}e^{bE} + I\omega\Gamma F} + \frac{k_{2}K_{5}K_{1}[O_{2}](1-\theta_{LIO_{2}})be^{bE}}{K_{1}K_{5}[O_{2}]+1+K_{5}} - k_{4}\theta_{LIO_{2}}be^{bE}}$$
(34)

16

A Equação(34) foi utilizada para ajustar os dados de espectroscopia de impedância eletroquímica. Os valores das constantes cinéticas foram varridos e os valores foram escolhidos baseados na menor diferença entre o módulo do vetor impedância experimental e teórico (Orazem e Tribollet, 2008). A sensibilidade das constantes foi calculada com base em um ajuste parabólico conforme é mostrado na seção apêndice do modelo cinético.

3 Objetivos

3.1 Objetivo geral

Investigar a reação de redução de oxigênio (RRO) em solventes não aquosos a partir de técnicas eletroquímicas, espectroscópicas, morfológicas e a aplicação de um modelo matemático baseado no mecanismo cinético da RRO para modular os resultados experimentais, e extrair informações a respeito das constantes cinéticas das etapas elementares.

3.2 Objetivos específicos

a) Preparar eletrodos modificados a base de nanopartículas de platina e de carbono dispersas em eletrodos de carbono vítreo e níquel, respectivamente;

 b) Desenvolver o modelo cinético para modular os resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica;

c) Investigar mecanismo de reação de redução do oxigênio a partir dos valores das constantes cinéticas obtidas;

 d) Estudar propriedades eletrocatalíticas dos catalisadores e a influência do solvente não aquoso para a reação de redução de oxigênio;

e) Determinar propriedades de armazenamento de carga, densidade de energia e ciclabilidade;
4 Detalhes Experimentais

4.1 Reagentes e obtenção dos materiais

Todos os reagentes foram obtidos da Sigma-Aldrich[®] e usados como recebidos: 1,2-dimetoxietano (DME) envazado com peneiras moleculares, perclorato de lítio (LiClO₄ 99,99% de pureza), tetraetileno glicol dimetil éter (TEGDME, \geq 99% pureza), Pentóxido de fósforo grau de pureza ACS, nanopartículas de platina dipersas em carbono Vulcan (40% m/m), 1-metil-2-pirrolidona (NMP, \geq 99.5% pureza), 2-propanol anidro e o perclorato de tetrabutilamônio (TBAClO₄ pureza > 99,0 %). Etilenodiamino tetra-acético de sódio (EDTA-2Na, \geq 99% pureza) foi comprado da Merck. A solução alcoólica (2-propanol) do Nafion[®] trocador de íons Li⁺ (LITHion[®], 10% m/m) foi comprado da Ion Power – Alemanha.

As soluções eletrolíticas baseadas nos éteres DME e TEGDME foram preparadas dissolvendo o LiClO₄ em uma concentração final de 0,1 mol L⁻¹ e armazenada em uma "glove box" (MBRAUN) com concentrações de água e oxigênio controladas e mantidas abaixo de 10 ppm.

O líquido iônico bis(trifluormetanosulfonil)imida de 1-butil-1-metil-pirrolidinio (Pyr₁₄TFSI), mostrado na Figura 3 foi sintetizado pelo Dr. Sangsik Jeong do Helmholtz Institute Ulm (HIU) / Karlsruhe Institute of Technology (KIT) – Alemanha, seguindo o procedimento descrito em detalhes na literatura (Appetecchi *et al.*, 2006; Appetecchi *et al.*, 2009; Elia, Park, *et al.*, 2014). A solução eletrolítica baseado em líquido iônico foi preparada dissolvendo o sal LiTFSI (3M grau baterias de pureza) no Pyr₁₄TFSI com uma razão de 0,2 mol de LiTFSI para cada quilograma de líquido iônico. O eletrólito foi seco sob vácuo em uma temperatura de 90 °C até a quantidade de água ser reduzida para menos de 1 ppm detectáveis por titulação Karl-Fischer.



Figura 3: Estruturas químicas do líquido iônico Pyr₁₄TFSI.

Os gases utilizados para saturar o solvente eletrolítico foram o nitrogênio do tipo UP com pureza de 99,999% e o oxigênio do tipo pesquisa com pureza de 99,998% adquiridos da Linde-AGA. A solubilidade do oxigênio em DME é de 9.57 mmol L^{-1} em 25 °C, e no líquido iônico é de 6,1 mmol L^{-1} a 40 °C (Randström *et al.*, 2007; Laoire *et al.*, 2010).

4.2 Eletrodos Modificados

4.2.1 Nanopartículas de Carbono (Cnp)

A síntese das nanopartículas de carbono seguiu o método descrito na literatura (Yang *et al.*, 2014), na qual brevemente misturou-se 0,122 g da fonte de carbono (EDTA-2Na) com 2,5 g de P₂O₅ e em seguida adicionou-se 20 mL de H₂O (Milli-Q). A reação exotérmica do P₂O₅ com água fornece o calor necessário para pirolisar parcialmente a molécula de EDTA-2Na formando nanopartículas de carbono fluorescentes e estáveis em meio aquoso devido aos grupos laterais remanescentes do EDTA nas nanopartículas. A solução marrom límpida de nanopartículas de carbono (pH=1) foi filtrada em uma membrana de 200 µm e o pH corrigido para 7 com uma

solução de NH₄OH. A solução final contém uma concentração de 0,29 g L⁻¹ de nanopartículas e foi utilizado 60 μ L para depositar nos eletrodos de níquel, com uma massa depositada de 9 mg cm⁻².

4.2.2 Nanopartículas de Platina

A tinta com as nanopartículas de platina foi preparada de acordo com um procedimento descrito na literatura (Dsoke *et al.*, 2011). Resumidamente, as Ptnp (40% m/m) com o Nafion[®] litiado (LITHion[®]) (10% m/m) na proporção de 5:1, respectivamente, foram misturados com o 2-propanol. A solução foi mantida sob agitação constante por 15 h no mínimo. Eletrodos de carbono vítreo (3 mm de diâmetro) lixado previamente com soluções de alumina de diferentes granulometrias até obter uma superfície límpida e secos sob fluxo de nitrogênio foram usados para depositar c.a. 1,3 μ L da solução das nanopartículas de platina resultando em uma massa total de platina no eletrodo de 48 μ g cm⁻².

4.3 Baterias do tipo moeda

A montagem de protótipos de baterias do tipo moeda foi desenvolvida no Helmholtz Institute Ulm (HIU) como parte do trabalho desenvolvido durante a Bolsa Estágio de Pesquisa no Exterior da FAPESP (BEPE).

Os eletrodos não catalisados foram preparados pelo método de recobrimento de filmes finos utilizando Doctor Blade da tinta composta de C-NERGYTM SUPER C65 (Imerys) e fluoreto de polyvinilideno (PVDF) 6020 (Solef Solvay). Os pós foram misturados em um grau com pistilo na proporção de 80:20 (% m/m), dispersos em NMP e utilizados para recobrir a camada de difusão de gases (GDL) SIGRACET[®] 35bc (espessura de $325\pm25 \mu$ m, e massa real de $110\pm10g$ m⁻²). A média de deposição de

material ativo na GDL foi de 0,4 mg cm⁻². Os eletrodos foram secos em 60 °C, cortados (16 mm diâmetro) e secos novamente sob vácuo em 120 °C por 12h antes de serem transferidos e armazenados na "glove box" sem o contato com a atmosfera.

Os eletrodos de Ptnp foram preparados pelo recobrimento via Doctor Blade da tinta de Ptnp no mesmo substrato GDL. Após a secagem do filme os eletrodos foram cortados com 16 mm de diâmetro e secos sob vácuo em uma temperatura de 75 °C por 24 h antes de serem transferidos para a "glove box" sem o contato com a atmosfera. A massa média de deposição do material ativo foi de 0,49 mg cm⁻².

Os eletrodos de Cnp foram obtidos com a imersão dos substratos de GDL cortados (16 mm de diâmetro) na solução final de Cnp pH=7 e então secos sob vácuo em uma temperatura de 75 °C por 24h antes de serem transferidos e armazenados em uma "glove box" sem a exposição à atmosfera. A massa média de deposição das Cnp foi de 0,54 mg cm⁻².

Para os testes eletroquímicos, todas as baterias do tipo moeda foram montadas dentro da "glove box" usando a configuração das capas metálicas CR2032 para baterias do tipo moeda com a parte catódica furada da MTI Corp. (Figura 4) para permitir a difusão de oxigênio para o eletrodo positivo, na qual se utilizou um eletrodo de lítio metálico (14 mm de diâmetro) da Rockwood Lithium (\geq 99.8 de pureza) como ânodo, separadores de fibra de vidro da Whatman GF/A encharcados com a solução eletrolítica e os eletrodos positivos descritos acima. Depois de montadas foram transferidas para um tubo de vidro (Figura 4) com passagem de um fluxo de O₂ por 20 min, seguido por um período de 3 horas em equilíbrio antes de iniciar os testes eletroquímicos.



Figura 4: (a) Esquema da montagem das baterias do tipo moeda e do (b) tubo de vidro utilizado para manter a bateria em uma atmosfera de O_2 durante os testes eletroquímicos.

4.4 Equipamentos

Experimentos eletroquímicos foram conduzidos em um potenciostato/galvanostato da Metrohm-Autolab modelo PGSTAT 30 dotado com um módulo de impedância e o software de aquisição Nova 1.10®, e durante o estágio BEPE na Alemanha em um potenciostato/galvanostato Solartron 1287 acoplado com um analisador de impedâncias/ganho de fase Solartron SI 1260. Uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos foi utilizada, na qual os eletrodos de trabalhos foram fio de platina (0,5 cm²) e eletrodos modificados constituídos por nanopartículas de platina ou nanopartículas de carbono depositadas sob o carbono vítreo com área ativa de 3 mm de diâmetro (BAS, Japão), polido com diferentes dispersões de alumina. Uma rede de platina foi utilizada como contra eletrodo e um quasi-referência de Ag/Ag⁺ mergulhado na solução eletrolítica. O potencial do quasi-referência foi verificado contra um fio de lítio metálico com o valor de 2,94 V em soluções etéreas e 3,0 V no líquido iônico, e estes valores foram utilizados em todos os resultados neste trabalho.

Medidas de voltametrias cíclicas em meio de ácido sulfúrico (Merck[®]) 0,5 mol L⁻¹ determinaram o valor de $\Gamma = 2,46 \times 10^{-9}$ mol cm⁻², considerando uma carga de oxidação do hidrogênio atômico de 210 µA por centímetro quadrado da área real da platina policristalina (Santos e Tremiliosi Filho, 2001; Gasparotto *et al.*, 2013). O valor de Γ para as Ptnp depositadas no carbono vítreo foi obtido a partir de voltametrias cíclicas em meio de H₂SO₄ resultando no valor de 7,29x10⁻¹⁰ mol cm⁻².

Os valores de Γ para o eletrodo de carbono vítreo em meio de DME e de líquido iônico foram 3,18x10⁻⁸ e 2,50x10⁻⁸ mol cm⁻², respectivamente. O valor de Γ para as Cnp depositadas no carbono vítreo foi de 7,71x10⁻⁸ mol cm⁻². Os valores foram aproximados como sendo a carga máxima de redução do oxigênio (adotando a formação de uma mono camada do Li_xO₂) dividida pela área geométrica do eletrodo.

Para os experimentos de microbalança eletroquímica à cristal de quartzo (EQCM) os substratos utilizados foram cristais de quartzo com frequência nominal de 6 MHz (AT-cut) recobertos com TiO₂/platina na área piezoelétrica. Os cristais contêm área piezoelétrica e eletroquimicamente ativas de $0,361 \text{ cm}^2$ e uma constante de sensibilidade de 0,0815 cm² s⁻¹ g⁻¹. Variações na frequência de ressonância do cristal foram relacionadas em variações de massa utilizando equação de a Sauerbrey. (Sauerbrey, 1959)

Os espectros Raman foram obtidos no equipamento Renishaw inVia com radiação excitante de 632,8 nm (laser de He-Ne, Renishaw RL633), acoplado a um microscópio Leica e detector CCD. O laser foi focado por uma lente de 20x, utilizando potência de 0,4 mW.

Medidas de difrações de raios-X dos eletrodos usados nas baterias do tipo moeda foram realizadas em um difratômetro Bruker[®] D8 Advance equipado com uma fonte de CuK α (λ =0,154 nm) usando o 20 de 30 ° a 80 ° com passo de 0,007 e um tempo de passo de 2,75 s, completando uma varredura em aproximadamente 5 h. Antes de cada experimento as baterias do tipo moedas foram desmontadas dentro da "glove box" e os eletrodos positivos foram lavados muitas vezes com carbonato de dimetil (DMC, Merck grau de baterias de pureza) para remover os traços de solvente eletrolítico, depois foram transferidos para um porta amostras fechado para evitar o contato com a atmosfera. Os arquivos padrões PDF utilizados para identificar os produtos foram: 01-074-0115 para o Li₂O₂, 00-004-0708 para o LiOH, 00-001-0996 para o Li₂CO₃ e 00-046-0902 para PtCl₂.

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) Zeiss LEO 1550 VP FESEM equipado com um detector EDS (X-Max^N 50, Oxford Instruments) foi utilizado para obter as imagens de MEV e de EDX ($30 \times 30 \mu m^2$ área analisada) dos eletrodos das baterias do tipo moeda. O procedimento de desmontagem e limpeza dos eletrodos previamente as análises foram iguais ao utilizado para as amostras do difratômetro.

Testes eletroquímicos de descarga/carga foram realizados em um testador de baterias MACCOR Battery tester 4300 em temperaturas de $(20 \pm 2 \text{ °C})$. As baterias começam com um procedimento de descanso de 3 horas para garantir a molhabilidade de todos os componentes. A taxa de descarga/carga utilizada foi de 0,05 C (50 mA g⁻¹) e os potenciais limites catódicos e anódicos utilizados foram de 2,0 V e 4,0 V, respectivamente.

O programa Maple[®] v13,0 foi usado para ajustar os dados de impedância.

5 Resultados e discussão

5.1 Platina

A Figura 5 mostra os perfis potenciodinâmicos da platina em meio de DME com velocidade de varredura de 20 mV s⁻¹ para o (--) 1° e (-o-) 5° ciclo na presença de oxigênio dissolvido e (---) sem O₂ dissolvido. Nota-se, a partir do voltamograma sem a presença de oxigênio que o solvente e o eletrólito são estáveis nesta janela de potencial aplicada. O processo de eletro-redução inicia-se por volta de 2,40 V como esperado para RRO em meio de éter e na presença de sais de lítio (Laoire *et al.*, 2011; Lu *et al.*, 2011; Gallant *et al.*, 2013). De acordo com Aurbach et al (Aurbach *et al.*, 1991), o ínicio do processo de eletrorredução do oxigênio em meio aprótico se dá pela formação do ânion radical superóxido (O_2^{-}). Uma vez formado, esse ânion altamente reativo se liga rapidamente aos cátions presentes em solução ou promove reações indesejáveis de ataque às moléculas de solvente de acordo com as reações abaixo:

$$O_2 + e^- \to O_{2(ads)}^- \tag{35}$$

$$O_{2(ads)}^{-} + S \to PD \tag{36}$$

$$O_{2(ads)}^{-} + Li^{+} \rightarrow LiO_{2(ads)}$$

$$\tag{37}$$

onde, S são as moléculas de solvente e PD são os produtos de degradação decorrentes da reação entre o superóxido e as moléculas de solvente. O processo de eletro-oxidação se dá em potenciais acima de 3,0 V e nota-se uma irreversibilidade do processo, culminando com a baixa ciclabilidade como pode ser notada pela mudança no perfil voltamétrico do quinto ciclo. Observa-se que no quinto ciclo há a presença de dois picos distintos, os quais podem ser atribuídos à formação do LiO_2 e uma segunda transferência de carga formando o peróxido de lítio (Equações (38) e (39)). A separação dos picos pode ser explicada devido ao acúmulo de material depositado na superfície do eletrodo com a evolução dos ciclos, uma vez que os produtos são parcialmente insolúveis no meio de DME e não são totalmente oxidados no final da varredura anódica. De acordo com alguns estudos baseados em cálculos com a teoria do funcional de densidade (DFT) (Dathar *et al.*, 2012; Lau *et al.*, 2012) e espectroscopia Raman (Yang *et al.*, 2013), a formação de aglomerados de produtos chamados de "clusters" de Li₂O₂ com algumas terminações do tipo LiO₂ é favorecida, ou seja, a RRO pode ocorrer por diferentes caminhos de reação devido às mudanças no ambiente químico resultante da passivação parcial da superfície da platina.

$$O_{2(ads)}^{-} \xrightarrow{Li^{\tau}} LiO_{2(ads)}$$
(38)

$$LiO_{2(ads)} + e^- + Li^+ \rightarrow Li_2O_{2(s)}$$

$$\tag{39}$$

Estima-se que a carga de redução necessária para formar uma monocamada de LiO_2 e de Li_2O_2 é de 200 e 260 μ C cm⁻², respectivamente. Assim, com base nos resultados mostrados, conclui-se que foram formadas aproximadamente 25 monocamadas dos produtos durante o primeiro ciclo. Além disso, a densidade de corrente para a redução de oxigênio diminuiu com o passar dos ciclos, pois essas monocamadas de LiO₂ e Li₂O₂ promovem a passivação do eletrodo (Aurbach *et al.*, 1991; Cota e De La Mora, 2005; Meini *et al.*, 2012a).



Figura 5: Perfil potenciodinâmico da platina em meio de DME/LiClO₄ com 20 mV s⁻¹ de varredura para (--) 1° ciclo, (- \circ -) 5° ciclo. Em (---) é mostrado o voltamograma com ausência de O₂ dissolvido.

Medidas com microbalança eletroquímica a cristal de quartzo (EQCM) foram realizadas com o intuito de determinar as espécies químicas formadas durante o processo da RRO. Na Figura 6 é mostrado o potencial, carga (q) e a variação de massa (Δ m) durante a varredura negativa de potencial a 20 mV s⁻¹, no meio de DME e LiClO₄. Observa-se que há uma pequena variação de massa para potenciais mais positivos que 2,10 V, no entanto uma grande variação de massa é observada para potenciais menores, a qual pode estar ligada ao processo de degradação do solvente e/ou eletrólito. O valor do coeficiente angular obtido na região de 2,34 V foi de 3,4x10⁻⁴ g C⁻¹, enquanto os valores esperados para a formação do LiO₂ (39 g mol⁻¹ de elétrons) e de Li₂O₂ (23 g mol⁻¹ de elétrons) eram de 4,0x10⁻⁴ e 2,4x10⁻⁴ g C⁻¹, respectivamente. Percebe-se então que o valor experimental é intermediário aos dois produtos da RRO, sugerindo que nesta faixa de potencial há a formação mista dos produtos Li₂O₂ e LiO₂, e possivelmente a formação dos aglomerados de produtos depositados na superfície da platina.

Para os potenciais de 2,10 e 1,90 V os valores do coeficiente angular são maiores que os indicados para os produtos Li_2O_2 e LiO_2 , o que indica que nesta faixa de potencial a RRO é acompanhada por reações secundárias de degradação do solvente eletrolítico. A presença destes produtos de degradação depositados na superfície do eletrodo pode contribuir para aumentar a resistência de transferência de carga durante a reação de evolução de oxigênio (REO). Desta forma, a degradação contribui para o acúmulo de material depositado no eletrodo, tanto por parte dos produtos de degradação quanto para as espécies oxigenadas de lítio que não foram totalmente oxidadas (Freunberger *et al.*, 2011). Diferentemente da RRO em meio aquoso, os resultados em meio de DME suportam uma adsorção não dissociativa das moléculas de oxigênio nos sítios de platina, uma vez que a formação de Li₂O resultante deste caminho reacional (7,8x10⁻⁵ g C⁻¹) não foi observada. Estudos utilizando experimentos com marcação isotópica comprovaram que este caminho reacional não é favorecido em meio orgânico aprótico (Mccloskey *et al.*, 2011).



Figura 6: Potencial, carga (q) e variação de massa durante a varredura negativa de potencial (20 mV s⁻¹) utilizando a microbalança eletroquímica a cristal de quartzo (EQCM).

Com o intuito de confirmar se as reações em potenciais menores que 2,10 V são referentes à degradação do solvente eletrolítico, experimentos de EQCM com o perclorato de tetrabutilamônio (TBAClO₄) foram realizados e o resultado é mostrado na Figura 7. Observa-se é que a RRO na presença do cátion TBA apresentou menor variação de massa depositada quando comparado com o mesmo experimento envolvendo o sal de lítio. Isto pode estar associado ao fato de que o TBA, que é considerado um ácido mole segundo a teoria de Pearson sobre a dureza de ácidos e bases (HSAB), tenha uma forte afinidade ao ânion superóxido formado (base mole segundo HSAB), estabilizando o ânion por uma forte ligação e evitando um alto grau de reações de degradação (Laoire et al., 2010). De fato, ao analisar a variação de massa em função da carga envolvida na redução do oxigênio observa-se que o coeficiente angular, na região de 2,34 até 2,10 V, é de 2,7x10⁻³ g C⁻¹, enquanto o valor nominal para a formação do TBAO₂ (274 g mol⁻¹ de elétrons) é de 2.8x10⁻³ g C⁻¹. Pode-se concluir que, de fato, nesta região de potencial a RRO acontece em uma etapa envolvendo um elétron com pouca ou nenhuma interferência de reações parasíticas. Vale ressaltar que, nesta janela de potencial, a segunda transferência eletrônica não ocorre com a formação do peróxido de tetrabutilamônio (TBA2O2, 5,3x10⁻³ g C⁻¹). Entretanto, para potenciais menores que 2,10 V são observadas mudanças no coeficiente angular da curva, indicando se tratar de outros processos em paralelo. O coeficiente angular próximo de 1,90 V (\approx 1,1x10⁻⁴ g C⁻¹) é muito semelhante ao observado para a mesma região de potencial na Figura 6. Indicando que pode estar relacionado às reacões secundárias de degradação de solvente. Deste modo, ainda que o cátion TBA estabilize o ânion superóxido para potenciais mais positivos, podem ser verificadas reações de degradação do DME pelo excesso de superóxido formado para os potenciais menores que 2,10 V. Isto porque, devido ao alto sobrepotencial aplicado (potenciais menos positivos), pode haver uma depleção da concentração de TBA⁺ próximo à superfície do eletrodo, resultando em um excesso local de ânions superóxidos disponíveis para atacar as moléculas de DME.



Figura 7: (a)1° ciclo voltamétrico da platina em 0,1 mol L^{-1} de TBAClO₄ em DME e a respectiva variação de massa do processo. (b) Variação de massa em função da carga envolvida durante a varredura catódica.

Outra evidência da formação dos aglomerados se deu a partir do resultado obtido por espectroscopia Raman *ex situ* da superfície da platina, após se aplicar o potencial de 2,10 V por 20 min, como mostrado na Figura 8. As linhas tracejadas em azul e vermelho correspondem aos modos vibracionais do perclorato de lítio e DME, respectivamente. As bandas assinaladas com o asterisco podem estar associadas à formação dos aglomerados de Li₂O₂ com terminações de LiO₂, conforme já discutido nos resultados de voltametria. De acordo com este estudo de Yang et al. (Yang *et al.*, 2013), a formação de um aglomerado misto dos dois produtos apresentaria um comportamento vibracional ativo no Raman diferente do esperado para os sólidos puros individuais. A banda relacionada ao estiramento O-O, prevista para 1103 cm⁻¹ para o sólido puro LiO₂, sofre um deslocamento para 1200 cm⁻¹ com o aumento do "cluster" no aglomerado (Li₂O₂)₁₆. Desta forma, a banda situada próximo de 1300 cm⁻¹, no espectro da Figura 8, poderia estar relacionada à formação desses aglomerados, e a diferença no valor do número de onda, da banda obtida em relação aos estudos teóricos, pode estar relacionada com efeitos do número de moléculas no aglomerado, da energia de solvatação das moléculas de DME e/ou da força iônica do solvente, não contabilizados nos cálculos teóricos (Lau *et al.*, 2012; Yang *et al.*, 2013). Além disso, nota-se um pequeno ombro em ~1100 cm⁻¹ o qual representa a formação de Li₂CO₃ através das reações de degradação do solvente eletrolítico.



Figura 8: (a) Espectro Raman da superfície do eletrodo de Platina após a aplicação do potencial de 2,10 V por 20 min na solução de DME/LiClO₄ saturado com O₂.

A Figura 9 mostra a imagem obtida pelo microscópio óptico acoplado ao equipamento de espectroscopia Raman, após um ciclo de redução de oxigênio e oxidação dos produtos de redução, aplicando passos de potencial constante por 20 min em 1,90 V e depois em 3,94 V, respectivamente. Nota-se a presença de aglomerados não oxidados e não homogêneos na superfície da platina. Esta imagem confirma, visualmente, a irreversibilidade química da RRO, ou seja, após os ciclos de redução e oxidação, há o acúmulo de material depositado que contribui para aumentar a resistência de transferência de carga e diminuir a eficiência energética da bateria.



Figura 9: Imagem de microscópio óptico da superfície de platina demonstrando a presença de aglomerados, constituídos de produtos da reação RRO, depois de um ciclo cronoamperométrico aplicando os potencias de 1,90 V e 3,94 V,

Segundo dados da literatura (Meini *et al.*, 2012a), a continuidade da RRO após a formação dos produtos insolúveis na superfície do eletrodo poderia ser na superfície do eletrodo, com a difusão de moléculas de oxigênio e de íons lítio nos produtos sólidos (Li_xO_2) ou poderia ocorrer na superfície dos próprios produtos, onde o mecanismo de redução estaria limitado pelo transporte eletrônico nos produtos, uma vez que estes produtos são pouco condutores. Entretanto, moléculas de água, provenientes de infiltrações na célula ou geradas a partir de reações secundárias, poderiam dissolver parcial ou totalmente os produtos da superfície da platina, liberando os sítios ativos do

eletrodo, gerando a não homogeneidade dos depósitos na superfície do eletrodo mostrada na imagem de microscopia da Figura 9.

A imagem na Figura 10 (a) mostra a presença de cristais na superfície da platina após a eletrorredução. Com base nos espectros Raman em (b), estes cristais correspondem ao eletrólito perclorato de lítio que ficou retido na superfície após lavagem com o solvente puro. Entretanto, como o DME é volátil, não foram observados seus picos característicos no espectro.



Figura 10: (a) Imagem de microscópio óptico de um cristal de $LiClO_4$ depositado na superfície da platina. (b) Espectro Raman do cristal observado em (a).

Medidas de cronoamperometria mostradas na Figura 11 são evidencias da RRO em meio de DME e LiClO₄ saturados com O₂, na qual a densidade de corrente negativa é alta no início do processo e depois decai lentamente sem atingir a densidade de corrente do estado estacionário. Isto é devido aos produtos de reação que bloqueiam parcialmente os sítios ativos do eletrodo, como já mencionado. Estes dados são importantes para determinar o tempo necessário para alcançar o estado pseudoestacionário, uma vez que está é uma condição necessária para a realização das medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) nestes potenciais dc. Adicionalmente, pode-se observar a presenca de oscilações, as quais correspondem a somente 5% do valor de corrente no potencial de 2,34 V e aumentam para 10% nos potenciais de 2,10 e 1,90 V com um período de \approx 100 s. Desta forma, como o modelo cinético foi desenvolvido para o estado estacionário e não prevê estas oscilações na densidade de corrente, a faixa de frequência das medidas de EIS utilizadas no ajuste do modelo cinético se situaram entre 2 kHz e 1 Hz para minimizar os efeitos destas oscilações. De fato, medidas de EIS subsequentes nesta região de frequência não apresentaram mudanças (não mostrado aqui).



Figura 11: Cronoamperometrias da platina em meio de DME e $LiClO_4$ saturado com O_2 em três diferentes potenciais.

Na tentativa de elucidar a origem das oscilações da densidade de corrente durante a cronoamperometria, alguns experimentos foram realizados mudando-se uma variável por vez. A influência do oxigênio dissolvido na oscilação foi investigada com a saturação do nitrogênio, a influência do eletrocatalisador com a mudança para o carbono vítreo (GC) e a troca dos íons do eletrólito com o emprego do TBAClO₄ e LiPF₆ no lugar do LiClO₄. Os resultados estão compilados na Figura 12, na qual são mostrados os perfis de corrente em função do tempo para o potencial de 2,10 V. Desta forma, pode-se notar que as oscilações estão ligadas a presença da platina, uma vez que ao substituir a platina como eletrodo de trabalho (Figura 11) pelo (---) carbono vítreo, as oscilações cessaram. Além disso, percebe-se que o oxigênio influência nesta configuração, pois as oscilações não foram observadas ao borbulhar nitrogênio mantendo a platina como eletrodo de trabalho. Por último, ao trocar os íons do eletrólito, foi possível notar que, as oscilações estão relacionadas à presença do perclorato e não aos íons lítio. De fato, de acordo com a literatura (Panzer e Elving, 1972; Laoire, 2010), efeitos relacionados à adsorção de espécies oxigenadas na superfície da platina estão relacionados com o surgimento das oscilações. Experimentos prévios com o solvente carbonato de propileno (não mostrado) não apresentaram sinais de oscilações, no entanto, não pode ser conclusivo para afirmar que as oscilações possuem uma relação com o DME, pois as reações de degradação do carbonato de propileno pelo ataque nucleofílico do ânion superóxido geram uma densidade de corrente de aproximadamente 10 ordens de grandeza maior que as mostradas na Figura 11, sobrepondo-se aos possíveis sinais das oscilações (Freunberger *et al.*, 2011).



Figura 12: Perfis de corrente em função do tempo no potencial de 2,10 V em DME para (- \circ -) solução eletrolítica saturada com N₂, (—) eletrólito TBAClO₄, (—) eletrólito LiPF₆ e (---) trocando o eletrodo de trabalho platina por carbono vítreo.

A Figura 13 mostra os diagramas de Nyquist para platina em DME com LiClO₄ (\odot) com O₂ saturado, (\bullet) sem O₂ saturado e (\bullet) com TBAClO₄ ao invés do LiClO₄, obtidos nos potenciais *dc* de (a) 2,34 V, (b) 2,10V e (c) 1,90 V superpostos por uma amplitude *ac* de 5mV para frequências de 10 kHz até 10 mHz. Os gráficos inseridos mostram os respectivos diagramas de Bode.

A partir dos resultados sem a presença de oxigênio, obtém-se que a resistências de transferências de carga, a partir da extrapolação do semicírculo no eixo real de impedância, são da ordem de 300 k Ω cm² para os três valores de potencial. Isto indica que o solvente eletrolítico apresenta uma forte resistência para sofrer reações secundárias na janela de potencial analisada. Confirmando que as reações observadas na presença de oxigênio estão relacionadas com a RRO, como reportado nos experimentos de voltametria cíclica.

Nota-se, nos diagramas de Bode em (b) e (c), que, na presença de oxigênio dissolvido, ocorrem dois processos com constantes de tempo diferentes, um em altas frequências e baixos valores de R_{ct} e outro em baixas frequências. Entretanto, ao comparar os resultados com o cátion TBA, na qual se observa somente um processo durante toda a varredura de frequências, pode-se concluir que, o processo ocorrido em regiões de baixas frequências e na presença de oxigênio trata-se de reações de degradação do solvente eletrolítico. Isto porque, ao substituir o Li⁺ por TBA⁺, o superóxido formado na primeira etapa da eletrorredução do oxigênio é estabilizado com a formação do TBAO₂ (estável), diminuindo a susceptibilidade dos ânions superóxidos de atacarem as moléculas de solvente. Por outro lado, o superóxido possui pouca afinidade com os íons lítio (ácido duro segundo a teoria HSAB), permanecendo livres para atacarem as moléculas de solvente em região de baixas frequências (Chiericato *et*

al., 1991; Bryantsev *et al.*, 2011; Wang *et al.*, 2012; Assary *et al.*, 2013; Bryantsev *et al.*, 2013; Nasybulin *et al.*, 2013; Younesi *et al.*, 2013).

Nota-se também que os valores de R_{ct} relacionadas à RRO na presença de TBA mudam drasticamente de acordo com o potencial (de 256 k Ω cm² para 2 k Ω cm² em 2,34 V e 1,90 V, respectivamente) quando comparado com a RRO na presença de íons lítio (de 160 k Ω cm² para 10 k Ω cm² em 2,34 V e 1,90 V, respectivamente). Isto pode ser atribuído a um mecanismo reacional diferente para a redução do oxigênio na platina quando íons TBA⁺ estão presentes, como o envolvimento de espécies intermediárias adsorvidas. No entanto, ao analisar o resultado da RRO em 2,34 V, observa-se que há somente um semicírculo nos diagramas de Bode na presença de íons lítio, indicando que existe pouca ou nenhuma influência das reações de degradação de solvente neste potencial, como indicado nos resultados de EQCM.



Figura 13: Diagramas de Nyquist para platina em DME com LiClO₄ saturado (\circ) com O₂, (•) com N₂ e saturado com O₂ com (•) TBAClO₄ ao invés do LiClO₄, obtidos nos potenciais *dc* de (a) 2,34 V, (b) 2,10V e (c) 1,90 V superpostos por uma amplitude *ac* de 5mV para frequências de 10 kHz até 10 mHz. Os gráficos inseridos mostram os respectivos diagramas de Bode.

Estas reações de degradação do solvente observadas nos potenciais menos positivos que 2,10 V (não incluídas no mecanismo cinético proposto) modificam o grau

de cobertura dos produtos de reação e seus intermediários, podendo comprometer os valores das constantes reacionais obtidas. Assim, é considerado que os valores obtidos para as constantes cinéticas nestes potenciais *dc* (2,10 e 1,90 V) são apenas uma estimativa, uma vez que a inclusão destas reações secundárias no modelo cinético elevaria o número de variáveis (grau de liberdade), dificultando e invalidando os valores das constantes de interesse. Desta forma, a análise dos resultados experimentais com o ajuste do modelo cinético se deu somente na faixa de frequência de 2 kHz a 5 Hz para tentar eliminar a interferência destas reações e também das oscilações de corrente com períodos de 100 s.

Na Figura 14 (a-c) são mostrados os resultados experimentais de espectroscopia de impedância eletroquímica e os respectivos diagramas de Nyquist teóricos obtidos a partir da Eq (34) em (a) 2,34 V, (b) 2,10 V e (c) 1,90 V. Para o potencial de 2,34 V, o ajuste contou com um valor da capacitância de dupla camada elétrica de 40 µF cm⁻², enquanto, para os outros dois potenciais dc, o valor foi ajustado em 20 μ F.cm⁻². Esta mudanca dos valores de capacitância é justificada em função da deposição dos produtos Li₂O₂ isolantes na superfície do eletrodo (Bardenhagen et al., 2015). Nota-se que os ajustes apresentaram comportamentos semelhantes aos dados experimentais, mas com um comportamento mais resistivo que os dados experimentais. Para compreender a origem desta discrepância, foi realizado um ajuste no qual se manteve os valores das constantes cinéticas obtidas e a capacitância da dupla camada foi alterada por um elemento de fase constante (CPE). Desta forma, a reatância capacitiva de $1/Q_0(j\omega)^n$ do CPE substitui o valor fixo da capacitância da dupla camada, onde Q₀ é a admitância obtida para $\omega = 1$ rad/s. O termo n varia entre zero e um (0 < n < 1), com n = 0 correspondendo a um resistor puro e n = 1 corresponderia a um capacitor puro (Barsoukov e Macdonald, 2005). Portanto, ao utilizar o CPE, em analogia aos circuitos

elétricos, considera-se que os processos capacitivos tenham uma componente complexa mista entre um capacitor e um resistor. A introdução do CPE no modelo, empregando os valores de constantes já obtidas, resultou em ajustes mais próximos aos dados experimentais sem, no entanto, poder ser compreendido ou explicado por algum fenômeno com sentido químico para o mecanismo da RRO. Portanto, pode-se dizer que os desvios observados para o ajuste sem o CPE estão relacionados a processos capacitivos, como a heterogeneidade da superfície, efeitos de borda e distribuição das linhas de campo não levados em conta no modelo cinético da RRO. Na figura inserida são mostrados os diagramas da capacitância complexa para os respectivos potenciais. Percebe-se que o segundo processo que ocorre em frequências mais baixas também não é totalmente ajustado na presença do elemento de fase constante. Isto se deve ao fato que este processo faradáico está relacionado à reação de degradação do solvente, os quais não são levados em consideração no desenvolvimento do mecanismo cinético, como já mencionado anteriormente.

A Tabela 1 contém os valores das constantes reacionais e os erros determinados a partir do ajuste parabólico em torno de cada valor de constante cinética (ver Apêndice). Os desvios observados para alguns valores de constante de reação (máximo de 4 ordens de magnitude) entre o potencial de 2,34 V e os potenciais mais negativos estão relacionados às reações de degradações do solvente eletrolítico e à mudança no ambiente químico devido a formação dos produtos insolúveis do tipo Li_xO_2 ($1 \le x \le 2$).



Figura 14: Dados de impedância (•) experimental e (○) teórico para a RRO nos potenciais *dc* de (a) 2,34 V, (b) 2,10 V, e (c) 1,90 V. Dados de (—) impedância teórica com o CPE. As figuras inseridas mostram os diagramas de capacitância complexa.

Baseado nos valores das constantes cinéticas, conclui-se que a reação de transferência eletrônica para as moléculas de oxigênio adsorvidas na superfície da platina (Eq.(11)) é a etapa determinante da RRO. De fato, outros trabalhos já indicavam esta etapa como a mais lenta, e os valores obtidos aqui são próximos aos reportados na literatura (Laoire *et al.*, 2009; Peng *et al.*, 2011). Pequenas diferenças existentes se devem ao tipo de solvente empregado e o método de quantificação do valor da constante. Entretanto, em estudo de Chiericato et al.(Chiericato *et al.*, 1991), a mesma constante cinética de formação do ânion superóxido apresentou valores com ordem de grandeza 10^{-2} cm s⁻¹, enquanto os valores reportados aqui estão quatro ordens de magnitude menores. Neste caso, esta diferença pode ser atribuída ao cátion utilizado, uma vez que o perclorato de tetraetilamônio (TEAP) é considerado um ácido mole segundo a teoria HSAB e, portanto, possui uma maior afinidade ao ânion superóxido quando comparado com os íons lítio, o qual pode favorecer a etapa determinante de reação, como será discutido na seção influência do solvente.

Os valores elevados de K₁ estão relacionados com o fato de que moléculas de oxigênio possuem uma força moderada de energia de adsorção em superfícies de platina metálica, como reportado na literatura em gráficos que relacionam a energia de adsorção com a atividade eletrocatalítica (Lu *et al.*, 2011; Dathar *et al.*, 2012; Lu *et al.*, 2013). Estudos de eletrocatálise aplicados em células a combustíveis indicam que a platina é o melhor eletrocatalisador em meio aquoso para a RRO, em virtude do mecanismo de adsorção do oxigênio molecular em forma de ponte e da força da energia de adsorção, permitindo a máxima transferência eletrônica (Lima *et al.*, 2007; Lima *et al.*, 2009; Gasparotto *et al.*, 2013; Liang *et al.*, 2013). A energia de adsorção deve ser forte o bastante para ativar a transferência eletrônica e fraca o suficiente para que o ânion formado se ligue aos íons lítio presentes na solução eletrolítica, dando

continuidade à RRO. Desta forma, energias de adsorção muito fortes, evidenciadas em metais ou ligas metálicas de irídio ou rutênio, tendem a diminuir a atividade catalítica, inibindo a formação dos produtos LiO₂ e Li₂O₂. Por outro lado, baixas energias de adsorção, resultantes da interação de moléculas de oxigênio em eletrodos de ouro ou eletrodos baseados em carbonos, tendem a aumentar a barreira de energia de ativação da RRO.

Valores elevados das constantes k_4 indicam que há uma maior afinidade do íon lítio pelo ânion peróxido (O_2^{-2}) do que pelo ânion superóxido (O_2^{-}) . Esta preferência é fundamentada na teoria de HSAB discutida anteriormente (Laoire *et al.*, 2010; Zheng *et al.*, 2013). Porém, a comparação entre a magnitude das constantes k_4 e k_3 sugere que há uma preferência para a formação do Li₂O₂ via uma etapa eletroquímica em detrimento da etapa de disproporcionamento químico. É notável ressaltar que esta preferência contribuí para o aumento de potência e densidade de energia das baterias de lítio-ar. Além disso, estes dados mostram uma informação importante para este sistema, uma vez que na literatura acreditava-se que o disproporcionamento químico ocorresse preferencialmente (Bryantsev *et al.*, 2010; Mccloskey, Bryan D. *et al.*, 2012; Calvo e Mozhzhukhina, 2013). Esta tendência via etapa de disproporcionamento químico, dos dados da literatura, pode estar relacionado com a utilização de matrizes de carbono para a RRO, uma vez que os resultados com o eletrodo de carbono vítreo também mostraram o favorecimento desta rota do mecanismo, como será discutido posteriormente na seção da influência do solvente na RRO.

Adicionalmente, a magnitude de K_5 e a baixa solubilidade dos produtos da RRO, em meio de DME, apontam que praticamente todo Li_xO_2 formado permanece adsorvido na superfície do eletrodo, contribuindo para sua passivação. Este acúmulo de material na superfície do eletrodo diminui a área eletroativa do catalisador e, consequentemente, a densidade de corrente observada, corroborando o comportamento verificado durante os ciclos potenciodinâmicos e os experimentos cronoamperométricos. Entretanto, a permanência da eletroatividade da platina, após vários ciclos, pode ser explicada a partir da oxidação ou dissolução parcial dos produtos formados por moléculas de água, os quais foram observados por microscopia óptica (Meini *et al.*, 2012b).

Constantes	2,34 V	2,10 V	1,90 V
K_1	$(2,30 \pm 0,13) \ge 10^2$	$(2,18 \pm 0,01) \ge 10^2$	$(2,36\pm0,08) \ge 10^2$
k_2	$(1,52 \pm 0,15) \ge 10^{-6}$	$(1,42 \pm 0,3) \ge 10^{-6}$	$(1,59 \pm 0,5) \ge 10^{-6}$
mol.cm ⁻² .s ⁻¹			
k_3	$4,33\pm0,38$	$4,760 \pm 0,024$	$9,76\pm0,10$
mol.cm ⁻² .s ⁻¹			
$k_3^{'}$	$2{,}54\pm0{,}02$	$0,620 \pm 0,007$	$0,70 \pm 0,11$
cm.s ⁻¹			
k_{4}	$(2,36 \pm 0,10) \ge 10^2$	$(9,000 \pm 0,007) \ge 10^2$	$(2,45 \pm 0,49) \ge 10^2$
mol.cm ⁻² .s ⁻¹			
K_5	$1,\!90\pm0,\!02$	$7,40 \pm 0,01$	$7,37 \pm 0,02$

Tabela 1: Constantes cinéticas e de equilíbrio em função dos potenciais obtidas para o eletrodo de platina.

O trabalho desenvolvido para o eletrodo de platina, discutido nesta seção, foi utilizado como ponto de partida e comparação para avaliar as influências do tipo de solvente utilizado (éter e líquidos iônicos), do tamanho de partícula do eletrocatalisador (platina nanoparticulada) e o tipo de eletrocatalisador (nanopartículas de carbono) nas etapas elementares do mecanismo cinético da RRO, que serão discutidas nas próximas seções. Estas etapas foram realizadas durante o período de estágio BEPE do aluno no Instituto Helmholtz de Ulm (HIU) – Alemanha, sob a supervisão do Prof. Stefano Passerini.

5.2 Influência do solvente na RRO

A Figura 15 ilustra a comparação entre perfis voltamétricos frente à RRO obtidos para o carbono vítreo em duas soluções eletrolíticas: (a) DME e (b) líquido iônico (Pyr₁₄TFSI). Comparando os perfis eletroquímicos é evidente que a RRO ocorre em potenciais mais positivos no líquido iônico quando comparado com o éter. Este fato indica uma cinética de redução do oxigênio mais facilitada como também uma menor energia potencial do complexo ativado Li⁺---O=O⁻--Pyr₁₄⁺. Além disso, durante o processo de oxidação nota-se a presença de dois picos de oxidação para o líquido iônico e somente um para o DME. Estes dois picos estão associados aos produtos LiO₂ (I) e Li₂O₂ (II), uma vez que a estabilização do ânion superóxido, formado na primeira etapa de redução da molécula de oxigênio pelos cátions Pyr_{14}^+ , previne que todos os superóxidos de lítio evoluam para a formação do peróxido de lítio. Isto se deve ao fato reportado na literatura que o peróxido de lítio é oxidado para a evolução de O₂ por um mecanismo de uma única etapa ao contrário do observado para o mecanismo da redução de oxigênio que ocorre em duas etapas, por isso o processo de oxidação apresenta um sobrepotencial maior que a redução (De Giorgio et al., 2011; Frith et al., 2014; Dilimon et al., 2015).

A instabilidade do intermediário de reação (ânion superóxido) é regulada pela acidez de Lewis dos cátions presentes na solução orgânica de acordo com a teoria de dureza de Pearson dos ácidos e bases (HSAB), na qual o $O_2^{-\bullet}$ é uma base mole e o Li⁺ é um ácido duro, ou seja, pouca afinidade entre as espécies. Assim, o superóxido tende rapidamente evoluir para Li₂O₂ seja química ou eletroquimicamente. Entretanto, a basicidade do solvente segundo o número de doação de Gutmann (DN) tem uma enorme influência na dureza de Pearson dos cátions presentes em solução, uma vez que a formação de complexos de solvatação do tipo Li⁺(solvente)_n com n podendo ser até 4 moléculas, podem modular a dureza dos íons Li⁺ de acordo com o valor de DN do solvente. Assim solventes com altos valores de DN contribuem para aumentar a afinidade dos íons Li⁺ frente ao ânion superóxido aumentando o tempo de vida desta espécie em solução. No entanto, na escala de valores do número de DN dos solventes orgânicos comumente utilizados para a RRO o DME possui um valor intermediário de 20 kcal mol⁻¹, e esta é a explicação do porque todo o LiO_2 formado na primeira etapa eletroquímica evolui para Li₂O₂ confirmando o aparecimento de apenas um pico de oxidação (Laoire et al., 2009; Laoire et al., 2010; Wang et al., 2012; Gunasekara et al., 2014; Abraham, 2015). Por outro lado, cátions volumosos tais como tetrabutilamônio (TBA⁺) e o próprio Pyr₁₄⁺ podem estabilizar os íons superóxidos uma vez que são considerados ácidos moles segundo a teoria HSAB, e apresentam um comportamento voltamétrico reversível envolvendo um elétron na ausência de íons lítio (Johnson et al., 2014; Abraham, 2015). Não obstante, no caso do Pyr₁₄TFSI mostrado em (b) a presença de um pico referente à oxidação do LiO₂ indica que a estabilização do cátion Pyr_{14}^+ não é suficiente para apresentar um processo reversível mas é suficiente para sustentar o intermediário por mais tempo, provavelmente pela formação do complexo do tipo [Li⁺--O₂⁻⁻⁻Pyr⁺] antes de sofrer a evolução para peróxido por algum dos dois processos mencionados. A determinação das constantes de velocidade a partir dos resultados no domínio de frequência, discutidos abaixo, dão suporte a este argumento.



Figura 15: Voltamogramas do carbon vítreo em (a) DME e (b) $Pyr_{14}TFSI$ saturados com O_2 e uma velocidade de varredura de 20 mVs⁻¹. O gráfico inserido mostra o voltamograma do $Pyr_{14}TFSI$ com uma velocidade de varredura de 250 mV.s⁻¹.

A Figura 16 ilustra os diagramas de Nyquist e Bode obtidos nos potenciais dcindicados por asterisco na Figura 15 para (a-b) DME e (c-d) Pyr₁₄TFSI, respectivamente. Os diagramas Bode (–) e (\circ) em (b) representam os experimentos realizados com DME/TBAClO₄ nos potenciais de 2,34 e 2,10 V, respectivamente. Como descrito anteriormente o DME não estabiliza efetivamente o ânion superóxido formado, permitindo que este ataque moléculas de solventes e/ou os íons do eletrólito, causando reações secundárias de degradação. Desta forma, as diferenças observadas nos diagramas de Nyquist para o DME em baixos potenciais podem estar relacionadas com estas reações paralelas. Este fato pode ser comprovado pelos diagramas de Bode obtidos em DME na presença do TBA⁺ ao invés de Li⁺ e mostrados em (b). Observa-se que somente um processo ocorre para a reação com TBA⁺ ao invés dos dois processos observados com o Li⁺. Adicionalmente, como as reações de degradação aparecem em região de altas frequências, o modelo cinético não poderá ser aplicado para estes potenciais, diferentemente dos resultados para a platina, no qual as reações de degradação ocorreram em baixas frequências e o modelo foi aplicado somente na região de altas frequências eliminando o máximo de interferência (Galiote *et al.*, 2014). Em contrapartida, os diagramas de Nyquist para o líquido iônico são similares mesmo em baixos potenciais, corroborando o fato da estabilização do ânion superóxido e prevenindo este ânion de atacar o eletrólito e/ou os ânions TFSI. Entretanto, nota-se uma pequena diferença para a região de baixas frequências o que pode estar associado com um pequeno grau de reações de degração que, conforme discutido acima, não compromete a aplicabilidade do modelo cinético.

Segundo Tarascon e Bruce et al. (Johnson *et al.*, 2014), o grau de estabilização do $O_2^{-\bullet}$ ou, mais especificamente, a solubilidade do LiO₂ pode ditar qual caminho a RRO irá ocorrer entre o mecanismo direcionado para a superfície do eletrodo e o direcionado para a solução, onde o LiO₂ adsorvido na superfície é reduzido para Li₂O₂ pelo mecanismo superficial e o $O_2^{-\bullet}$ solvatado ou LiO₂ dissolvidos em solventes com altos valores de DN são reduzidos a Li₂O₂ no mecanismo via solução. Segundo os autores, as principais diferenças destes dois caminhos são a morfologia e tamanho de partícula dos produtos, afetando diretamente a reversibilidade das reações de descarga e carga da bateria. O mecanismo via solução está associado a tamanhos de partículas maiores e bem dispersas, enquanto filmes finos ou pequenos cristalitos são formados pelo mecanismo direcionado para a superfície do eletrodo. Além disso, o processo de estabilização e, consequentemente, o caminho reacional é dependente do potencial de descarga e, mesmo na presença de solventes com altos valores de DN, o mecanismo é direcionado para o mecanismo via superfície para valores de potenciais muito baixos (alto sobrepotencial). Baseado nestas considerações, o $Pyr_{14}TFSI$ age como um solvente com alto valor de DN, direcionando a RRO para o mecanismo via solução, pelo menos para o potencial mais positivo e, de acordo com os diagramas de impedância, percebe-se que para os potenciais mais baixos a RRO é direcionada para o mecanismo superficial e assim as reações de degradação ocorrem em pequena extensão, uma vez que o processo de estabilização do superóxido é perdido.



Figura 16: Diagramas de Nyquist e os respectivos diagramas de Bode para (a-b) DME e (c-d) $Pyr_{14}TFSI$ obtidos para diferentes potenciais dc superpostos por uma amplitude ac de 5 mV em uma faixa de frequência de 10 kHz e 10 mHz. Em (b) são mostrados os diagramas de Bode (—) e (\circ) referentes aos resultados obtido para o DME/TBAClO₄ obtidos nos potenciais de 2,34 e 2,10 V, respectivamente.

Os resultados obtidos a partir do modelo cinético são ilustrados na Figura 17, na qual são mostrados os diagramas de Nyquist (-•-) experimentais e os (-o-) teóricos para o (a) DME em 2,34 V e (b-d) para Pyr14TFSI em 2,76 V, 2,50 V e 2,30 V,

respectivamente. Também são incluídos os resultados obtidos com o uso de (--) CPE ao invés do comportamento puramente capacitivo. Os gráficos inseridos descrevem os respectivos diagramas de capacitância complexa. Como mencionado acima no DME o modelo foi empregado somente no potencial de início da RRO, enquanto para o líquido iônico o modelo foi satisfatoriamente empregado para os três potenciais investigados. No entanto, alguns pontos de baixa frequência foram removidos nos diagramas do líquido iônico para diminuir a influência das reações secundárias na obtenção das constantes cinéticas (Galiote *et al.*, 2014).

Nota-se que para o DME o modelo teórico apresentou um pequeno desvio em relação aos resultados experimentais, provavelmente atribuídos às imperfeições da superfície do eletrodo em função da deposição de produtos secundários, os quais alteram o grau de recobrimento do eletrodo e, consequentemente, o comportamento capacitivo. Empregando um CPE, como descrito para o eletrodo de platina, percebe-se que os desvios estão relacionados aos artefatos capacitivos não inseridos no modelo matemático e não às etapas faradáicas da RRO.

O resultado de impedância do $Pyr_{14}TFSI$ obtido no potencial de início da reação (b) foi modulado melhor que para os outros dois potenciais. Esta diferença surge pelo fato dos ânions superóxidos formados na primeira etapa eletroquímica serem estabilizados pelos cátions Pyr_{14}^+ , conforme descrito anteriormente, diminuindo o grau de reações secundárias em potenciais mais positivos. Entretanto, podem ser notados desvios relacionados às dispersões de frequência entre o diagrama teórico e o experimental para os potenciais mais baixos, igualmente observado para o resultado do DME. Ao utilizar o CPE, e obter o mesmo comportamento do DME, percebe-se que as reações de degradação nestes potenciais (c) e (d) ocorrem, mesmo que em baixa extensão. A implicação direta deste resultado, usando o líquido iônico como solvente para a RRO, é que há mudança de caminho reacional da solução para a superfície do eletrodo em função da diminuição do potencial de descarga. Esta mudança do caminho reacional aumenta o grau de reações secundárias, mudando os depósitos de produtos da RRO e, portanto, comprometendo a capacidade de recarga e a vida útil da bateria.



Figura 17: Diagramas de Nyquist (-•-) experimentais e (- \circ -) teóricos para (a) DME em 2,34 V e (b-d) Pyr₁₄TFSI em 2,76 V, 2,50 V e 2,30 V, respectivamente. (—) CPE ao invés do comportamento capacitivo no modelo cinético. Os gráficos inseridos mostram os respectivos diagramas de capacitância complexa.

Os valores obtidos a partir do modelo cinético para as constantes cinéticas, resumidos na Tabela 2, confirmam a mudança do caminho reacional da RRO em função da diminuição do potencial para o Pyr₁₄TFSI. De acordo com os valores das constantes K_1 e k_4 , percebe-se um aumento das etapas de adsorção das moléculas de oxigênio e da segunda transferência eletrônica, respectivamente, ao diminuir o potencial. Além disso,

o aumento dos valores destas constantes cinéticas coincide com o aumenta do grau de reações secundárias, uma vez que os ânions superóxidos formados na superfície não estão totalmente estabilizados e atacam os íons presentes em solução, corroborando com o domínio do caminho superficial da RRO (Johnson et al., 2014). Adicionalmente, notase que a influência do líquido iônico dá-se na etapa determinante de reação (RDS), representada pela constante cinética k_2 , provavelmente relacionado com o efeito de estabilização do intermediário ânion superóxido. Assim, a participação dos solventes e íons do Pyr₁₄TFSI se dá na estabilização das espécies intermediárias, uma vez que não são contabilizados diretamente no mecanismo cinético. Usando a mesma explicação de como os solventes próticos e polares aumentam a taxa de reações de substuição nucleofílica unimolecular (Sn1), através da solvatação dos carbocátions intermediários, diminuindo a barreira de ativação para formar o produto substituído, os cátions Pyr_{14}^+ agem estabilizando a formação do intermediário superóxido, fundamental para a RDS da RRO (Hammond, 1955). Outros estudos reportam o mesmo comportamento para o dimetilsulfóxido (DMSO), influenciando na solvatação das espécies O_{2}^{-} e, consequentemente, favorecendo a transferência de carga para moléculas de oxigênio (Calvo e Mozhzhukhina, 2013). Desta forma, percebe-se que o DME, que não possui um efeito de estabilização, apresenta valores da constante k2 três ordens de magnitude menor que os valores obtidos para o líquido iônico, e está muito menor do que valores reportados na literatura para sistemas não catalisados (Yang e Mccreery, 2000; Laoire et al., 2009). Entretanto, a grande diferença entre os valores reportados aqui para o DME e os da literatura está relacionada ao solvente aquoso, uma vez que no mecanismo investigado os autores perceberam que há participação de moléculas de água e espécies relacionadas ao pH do meio (Yang e Mccreery, 2000). Para o DME o mecanismo procede através da reação química de desproporcionamento (alto valor para a constante

 k_3) em detrimento da segunda transferência eletrônica, o qual, do ponto de vista de capacidade de recarga da bateria, já foi relacionado com um melhor desempenho, porém decrescendo a taxa de elétrons por molécula de oxigênio e assim a densidade de energia da bateria. Este resultado também foi reportado para o carbono vítreo em meio aquoso, no qual a constante de desproporcionamento químico está em torno de 10³, enquanto a redução por via eletroquímica fica em torno de 10⁻³ cm s⁻¹.(Yang e Mccreery, 2000; Calvo e Mozhzhukhina, 2013) Por outro lado, o caminho reacional via solução, conforme discussão acima para o Pyr₁₄TFSI, sugere um aumento na taxa global de reação agindo especificamente na RDS. Segundo dados da literatura para dispositivos práticos usando o mesmo líquido iônico (Elia, Hassoun, et al., 2014) os produtos resultantes da RRO sem a presença de grandes quantidades de produtos de degradação contribuíram para o aumento da eficiência energética, apresentando baixos sobrepotenciais durante a carga. A desvantagem do processo de estabilização pode ser observada ao analisar o valor da constante relacionada à segunda transferência eletrônica (k₄), que, comparando com o DME, o líquido iônico apresenta menores valores para o potencial de início da RRO (caminho via solução), mas aumenta para a mesma ordem de magnitude que o DME nos potenciais menos positivos (caminho superficial). Este comportamento indica que o Pyr_{14}^+ , no potencial de início, contribui para estabilizar não só o intermediário, mas também o produto LiO₂ formado na primeira etapa eletroquímica, provavelmente através da formação do complexo tipo $[Li^+ - O_2^{-\bullet} - - - Pyr_{14}]$. A formação destes complexos diminuem a energia potencial destas espécies por estabilização em comparação com os depósitos de LiO₂ sem a presença de Pyr₁₄⁺. Entretanto, esta espécie é reagente da segunda etapa eletroquímica e, portanto, para o líquido iônico, aumenta a barreira de ativação para a formação do peróxido de lítio, de acordo com o esquema mostrado na Figura 18. Adicionalmente,
este comportamento observado para as constantes cinéticas do líquido iônico explica o aparecimento de dois picos de oxidação durante os experimentos de voltametria cíclica ao invés de um só como no DME. No entanto, o produto majoritário da descarga de protótipos de bateria durante a descarga galvanostática é o Li₂O₂, uma vez que esta condição oferece tempo suficiente para a ocorrência da segunda transferência eletrônica e/ou as reações de desproporcionamento químico.

Tabela 2: Constantes cinéticas e de equilíbrio para os diferentes solventes em função do potencial *dc* aplicados.

Solvente /	K_1	k_2	<i>k</i> ₃	k_3	k_4	K_5
Potencial		mol.cm ⁻² .s ⁻¹	mol.cm ⁻² .s ⁻¹	cm.s ⁻¹	mol.cm ⁻² .s ⁻¹	
DME (2,34 V)	(4,0±0,1)x10 ⁻²	(2,0±0,4)x10 ⁻⁶	(8,95±0,01)x10 ¹	(1,10±0,03)x10 ¹	(5,47±0,18)x10 ⁻²	(4,01±0,01)x10 ¹
Pyr ₁₄ TFSI (2,76 V)	(4,90±0,07)x10 ⁻⁵	(2,21±0,01)x10 ⁻³	0,70±0,04	(7,0±0,1)x10 ⁻⁵	(1,75±0,01)x10 ⁻⁴	1,78±0,01
(2,50 V)	(2,00±0,03)x10 ⁻³	(2,30±0,01)x10 ⁻³	0,80±0,02	(1,85±0,5)x10 ⁻⁴	(2,28±0,01)x10 ⁻³	2,23±0,06
(2,30 V)	(2,09±0,20)x10 ⁻¹	(1,32±0,01)x10 ⁻³	(0,60±0,01)x10 ⁻¹	(1,55±0,02)x10 ⁻⁴	(2,21±0,01)10 ⁻²	1,78±0,01



Figura 18: Esquema ilustrando a variação de energia livre de Gibbs em função do progresso de reação na presença do DME e do $Pyr_{14}TFSI$ como solventes eletrolíticos.

5.3 Nanopartículas de Platina (Ptnp)

Na Figura 19 é mostrado a comparação entre os perfis voltamétricos dos eletrodos de (–) Ptnp e (- \circ -) carbono vítreo (GC) na solução saturada de O₂ de 0,1 mol L⁻¹ de LiClO₄ em DME. O gráfico inserido ilustra a ciclabilidade do eletrodo de Ptnp, no qual são mostrados os ciclos (1°, 5°, 10° e o 15°) obtidos na mesma janela de potencial e velocidade de varredura de 20 mV s⁻¹. Nota-se que a densidade de corrente atribuída a RRO e a reação de evolução de oxigênio (REO) são ligeiramente maiores para o eletrodo com as nanopartículas quando comparado com o eletrodo de carbono vítreo. Além disso, o potencial de início da reação de redução está deslocado para potenciais mais positivos (2,50 V para Ptnp e 2,37 V para o GC) como já reportado em outros estudos envolvendo as nanopartículas de platina (Lu *et al.*, 2011; Gittleson *et al.*, 2014). Este deslocamento do potencial de início da RRO diminuiu a diferença de potencial entre os processos de redução e oxidação, quando comparado com o eletrodo

de carbono vítreo, aumentando a densidade de energia. No gráfico inserido é possível observar que a densidade de carga relacionada com a RRO diminui com os ciclos subsequentes, associado com o acúmulo de produtos insolúveis na superfície do eletrodo. Estes produtos se acumulam devido a uma oxidação incompleta e/ou que há a deposição de produtos de reações secundárias não oxidáveis durante o ciclo voltamétrico, bloqueando os sítios eletroativos do eletrodo. Adicionalmente, o aumento da densidade de corrente do processo de oxidação mostrado pela seta no gráfico inserido, pode estar relacionado à oxidação destes produtos acumulados nos ciclos anteriores ou pode indicar reações de degradação do solvente. Este processo esta associado à superfície de platina, inerente ao tamanho de partícula, uma vez que também foi observado para a folha de platina mostrado na Figura 5.



Figura 19: Primeiro ciclo de voltametria para os eletrodos de (–) Ptnp e (--) GC em 0,1 mol L⁻¹ de LiClO₄ em DME saturado com O₂ e com uma velocidade de varredura de 20 mVs⁻¹. O gráfico inserido mostra o primeiro e os subsequentes ciclos (5°, 10° e 15°) para o eletrodo de Ptnp.

O comportamento eletrocatalítico das Ptnp foi investigado em uma bateria do tipo moeda durante um ciclo de descarga/carga galvanostática com as Ptnp dispersas na matriz de GDL. Os resultados do primeiro ciclo com taxa de densidade de corrente de 0,05C (50 mA g^{-1}) para (—) Ptnp e, por comparação, um sistema sem eletrocatalisador

(---) Super P são mostrados na Figura 20. O gráfico inserido mostra a ampliação do perfil de potencial durante o processo de descarga, no qual o efeito catalítico das Ptnp foi de apenas 50 mV mais positivo que o sistema sem catalisador. Por outro lado, a presença das Ptnp resultou em uma grande diferença de potencial durante a carga da bateria (\approx 500 mV menor que o sistema não catalisado). Este efeito eletrocatalítico, pode estar relacionado ao fato de que as Ptnp geram produtos com diferentes morfologias e/ou tamanhos de cristalitos durante a RRO, facilitando a eletro-oxidação e, assim, aumentando a eficiência energética da bateria (Gallant *et al.*, 2013; Horstmann *et al.*, 2013). O fato de que as nanopartículas de platina foram mais ativas durante o processo de carga da bateria quando comparado com a descarga já foi reportado em outros estudos propostos por Shao-Horn et al.(Lu, Y.-C., Gasteiger, H. A., *et al.*, 2010; Lu, Y.-C., Xu, Z., *et al.*, 2010). Nestes estudos, os autores evidenciaram que o ouro é mais ativo para a RRO e a platina é mais ativa para a REO quando analisados os dois metais, sugerindo eletrodos bi-funcionais com a deposição de nanopartículas de ouro e platina no eletrodo.



Figura 20: Descarga/carga galvanostática das baterias do tipo moeda usando 0,05C (50 mA g^{-1}) e limitando a capacidade específica em 1000 mAh g^{-1} para os eletrodos de (---) Ptnp e (----) Super P. O gráfico inserido apresenta uma magnificação do perfil do potencial durante o processo de descarga da bateria.

A Figura 21(a) mostra um ciclo de carga/descarga galvanostática para a célula com Ptnp depositada na matriz GDL com a taxa de 0,05C com capacidade específica limitada de 1500 mAh g⁻¹. Em (b), (c) e (d) são mostradas imagens de microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG) para os eletrodos: primitivo, descarregado e carregado, respectivamente. Em (e) são mostrados os respectivos espectros ex situ de difração de raios-X (DRX). Nota-se, na Figura 21(b), uma dispersão homogênea das nanopartículas de platina ao analisar a morfologia do eletrodo primitivo, o que está de acordo com outro estudo reportado na literatura (Ke et al., 2012). Ao analisar a imagem em (c) percebe-se que há uma grande quantidade de produtos depositados na superfície do eletrodo descarregado, identificados pelo espectro de DRX como o produto esperado Li₂O₂. Além do produto majoritário, o espectro de DRX apontou traços de LiOH, o qual nestas condições experimentais indica a presenca de reações secundárias ocorrendo paralelamente com a RRO. A origem deste LiOH pode estar associado com as reações de degradação das moléculas de solvente iniciada pelos ânions superóxidos ou a reação desses ânions com algumas moléculas de água remanescentes nos eletrodos provenientes do polímero Lithion[®] (dispersão em álcool do Nafion[®] trocador de íons lítio) (Meini et al., 2013; Younesi et al., 2013; Zeng et al., 2014; Bardenhagen et al., 2015). Em contrapartida, no espectro DRX referente ao eletrodo carregado não foi observado o pico do produto Li2O2 nem o do subproduto LiOH, mostrando uma alta reversibilidade eletroquímica dos processos de descarga/carga da bateria para o primeiro ciclo. Este fato pode ser observado ao comparar as imagens de MEV-FEG dos eletrodos primitivos e carregados (Figura 21 b e d). Entretanto, no espectro do eletrodo carregado a ausência dos picos referentes aos produtos gerados por reações secundárias não exclui a ocorrência destas reações, mas sim que os produtos gerados não foram detectados por DRX, uma vez que já foi

59

reportado na literatura que muitos dos processos de degradação ocorrem durante a carga da bateria (Mccloskey, B. D., Bethune, D. S., *et al.*, 2012; Mccloskey, B. D., Speidel, A., *et al.*, 2012; Mccloskey *et al.*, 2014).



Figura 21: (a) Perfil do potencial durante um ciclo de carga e descarga galvanostática com a capacidade específica limitada em 1500 mAh g⁻¹ usando taxa C/20 (50 mA g⁻¹). (b-d) Imagens de MEV-FEG para os eletrodos: primitivo, descarregado e carregado, respectivamente. (e) Espectros de DRX para os eletrodos primitivos, descarregado e carregado, respectivamente. Massa depositada de 1,3 mg e 0,9 mg para os eletrodos descarregado e carregado, respectivamente.

A presença de reações secundárias no eletrodo de Ptnp foi confirmada na Figura 22, na qual mostra em (a) o 5° ciclo galvanostático limitando a capacidade específica em 1000 mAh g⁻¹ utilizando a taxa C/20 (50 mAg⁻¹) para as baterias (—) Ptnp e (—)

Super P. É possível observar que o potencial de descarga da bateria com as nanopartículas, no 5° ciclo, está menor que o potencial da bateria sem a presença de catalisador, indicando uma perda de eficiência catalítica mais rapidamente das Ptnp do que do eletrodo Super-P. De fato, esta hipótese é comprovada ao analisar a Figura 22 (b), a qual mostra às respectivas eficiências energéticas em função dos números de ciclos. Percebe-se que as Ptnp contribuem para um aumento na eficiência energética da bateria com a diminuição do sobrepotencial durante a carga, mas, provavelmente em função da deposição dos produtos de degradação na superfície do eletrodo, apresenta uma perda da atividade eletrocatalítica após os primeiros ciclos. Isto sugere que, mesmo que ao analisar a eficiência coulômbica, a qual indicaria boa reversibilidade química dos processos, permitindo totalizar a carga da bateria de 1000 mAh g⁻¹ sem elevar o potencial acima do máximo estipulado (4,0 V), os acúmulos de subprodutos passivam o eletrodo e resultam em uma morte prematura do dispositivo. Além disso, pode-se concluir que o processo de degradação, o qual é inerente para ambos os sistemas investigados, foi catalisado pela presença das nanopartículas de platina.



Figura 22: (a) 5° ciclo galvanostático de carga e descarga de baterias do tipo moeda (—) Ptnp e (—) Super P, limitando as capacidades específicas em 1000 mAh g⁻¹ e taxa de carga/descarga c/20 (50 mA g⁻¹). Em (b) são mostradas as respectivas eficiências energéticas em função do número de ciclos.

A fim de investigar mais profundamente o papel das Ptnp frente à RRO e a ocorrência de reações secundárias, foram realizadas descarga das baterias nos modos galvanostático e potenciostático até atingir elevadas capacidades específicas de 4000 mAh g⁻¹, mostradas na Figura 23 (a) e (b), respectivamente. Foi aplicado o potencial de 2,0 V, no método potenciostático, para efeito de avaliação do comportamento eletroquímico do eletrodo de Ptnp nas mesmas condições experimentais utilizadas para a espectroscopia de impedância eletroquímica. Em (c) é mostrado os respectivos espectros de DRX para os eletrodos descarregados.

Considerando somente o processo de descarga galvanostática (4000 mAh g⁻¹) a bateria forneceu uma densidade de energia de ≈ 10 kWh kg⁻¹, o qual é muito próximo ao valor teórico do dispositivo (Wang et al., 2013). Entretanto, de acordo com o espectro de DRX, nota-se que as reacões secundárias ocorreram preferencialmente frente à RRO e por isto ao final do ciclo de carga parte da densidade de energia é perdida, resultando em baixas eficiências energéticas mostradas na Figura 22. Isto porque ao analisar a intensidade dos picos referentes ao Li₂O₂ e LiOH, nos espectros de DRX ($2\theta \approx 33^{\circ}$), para os eletrodos de descarga galvanostática com 1500 mAh g⁻¹ (Figura 21) e com 4000 mAh g⁻¹, foi possível observar um aumento superior na intensidade do LiOH, associado ao produto de degradação, quando comparado com o Li₂O₂, ou seja, aumentando o tempo de descarga da bateria para maiores capacidades específicas mais produtos de degradação são formados ao invés do produto desejado Li₂O₂. Estas observações foram reportadas em outros estudos (Fan et al., 2013; Lu et al., 2013; Balaish et al., 2014; Meini et al., 2014), nos quais, baterias com altas taxas de descarga sofrem um maior sobrepotencial durante o processo de carga em função do tamanho de partícula dos produtos Li₂O₂ ou está relacionado ao acúmulo de produtos de degradação na superfície do eletrodo.

Ademais, a intensidade do pico associado ao LiOH, no espectro de DRX do eletrodo no modo potenciostático, é muito maior que ao referente o Li_2O_2 , indicando que as reações de degradação também foram dominantes em relação à RRO nesta condição experimental. Entretanto, não somente a presença do pico do LiOH, mas o aparecimento de outros picos referentes aos produtos Li_2CO_3 e PtCl₂ está diretamente relacionada com a degradação de moléculas das solvente e do eletrólito. Adicionalmente, pode ser notado que o pico atribuído ao Li_2O_2 em 20 de 33° pode estar sobreposto pelo pico de LiOH ou não foi favorecido sua formação durante a RRO. A ausência deste pico não exclui a ocorrência da RRO, mesmo porque há a presença do pico situado em $2\theta = 35^{\circ}$, mas segundo alguns estudos, morfologias diferentes do produto Li₂O₂ com relação à face 100 (2 θ de 33°) ou 101 (2 θ de 35°) são preferidas dependendo da condição empregada durante a descarga (Adams *et al.*, 2013; Gallant *et al.*, 2013). Nestes estudos, condições de descarga lentas (baixos valores de taxa C) tendem a formar produtos preferencialmente com a exposição da face 100, em contrapartida, densidades de corrente muito alta durante a descarga, como no modo potenciostático, favorece a morfologia dos produtos com a exposição da face 101.



Figura 23: Células do tipo moeda descarregando (a) galvanostáticamente a 50 mA g^{-1} (C/20) até 4000 mAhg⁻¹ e (b) potenciostáticamente em 2,0 V até 4000 mAhg⁻¹. Em (c) é mostrado o perfil de RDX para os respectivos eletrodos descarregados. Massa ativa depositada de 0,8 mg e 1,1 mg para os eletrodos (a) e (b), respectivamente.

Figura 24 ilustra os diagramas de Nyquist obtidos para as Ptnp depositadas nos eletrodos de carbono vítreo em diferentes potenciais dc de (•) 2,34 V, (\blacktriangle) 2,10 V e (\Box) 1,90 V superpostos por uma amplitude ac de 5 mV para uma faixa de frequências de

1 kHz até 13 mHz. Em (b) e (c) são mostrados os respectivos diagramas de Bode e da capacitância complexa. Adicionalmente, são mostrados ($^{\circ}$) ajustes obtidos a partir da Eq.(34) nos resultados experimentais. É possível observar que os diagramas de Nyquist, nos potenciais de 2,10 e 1,90 V, apresentaram um comportamento diferente do diagrama obtido em 2,34 V (potencial de início da reação) e, como foi discutido anteriormente, esse comportamento é atribuído às complicações resultantes das reações de degradação que ocorrem paralelamente ou preferencialmente à RRO. Tendo isto como base, o modelo cinético foi empregado somente para o potencial de início da reação na tentativa de eliminar a influência das reações parasíticas na obtenção das constantes cinéticas. O valor da capacitância associado à dupla camada usado no modelo foi de 130 μF cm⁻², o qual está de acordo com os dados de voltametria no meio ácido para caracterização das nanopartículas (não mostrado aqui), e também pode ser observado no diagrama de capacitância complexa em (c).

Ao analisar o ajuste no diagrama de Nyquist percebe-se que há alguns desvios em relação aos dados experimentais, os quais podem ser associados às imperfeições da superfície do eletrodo em função da deposição dos produtos insolúveis da RRO e dos produtos gerados pelas reações secundárias. Contudo, os valores das constantes cinéticas são confiáveis, uma vez que ao substituir o comportamento puramente capacitivo por um elemento de fase constante (CPE), mantendo os valores das constantes cinéticas, resultou em um melhor ajuste dos dados experimentais. Adicionalmente, este melhor ajuste dos dados com o CPE, ao invés do comportamento puramente capacitivo, confirma que os desvios observados estão relacionados aos problemas capacitivos discutidos acima ao invés de estarem relacionados às etapas cinéticas incluídas no modelo cinético.

65



Figura 24: (a) Diagramas de Nyquist para o eletrodo de Ptnp depositadas no substrato de GC nos potenciais dc (•) 2,34 V, (\blacktriangle) 2,10 V e (\square) 1,90 V superpostos por uma amplitude de 5 mV para a faixa de frequências de 1 kHz a 13 mHz. Em (b) e (c) são mostrados os diagramas de Bode e da capacitância complexa, respectiva. (\circ) Diagramas teóricos obtidos a partir do modelo cinético e (-) os ajustes teóricos obtidos com introdução do elemento de fase constante (CPE) no modelo cinético.

Analisando os valores das constantes cinéticas, mostradas na Tabela 3, concluise que a etapa determinante da reação (RDS) é a formação do superóxido (k₂), como já reportado para o eletrodo de platina (Laoire et al., 2009; Galiote et al., 2014). No entanto, as Ptnp mostraram um aumento de duas ordens de magnitude para a RDS quando comparado com os valores obtidos para o eletrodo de platina e para o eletrodo de carbono vítreo utilizando o mesmo solvente eletrolítico. Esta específica modificação na etapa mais lenta do mecanismo cinético é a responsável pelo efeito catalítico observado durante os experimentos voltamétricos, e também para as descargas galvanostática dos dispositivos práticos com as Ptnp dispersas no eletrodo (Lu et al., 2011; Dathar et al., 2012). Os resultados obtidos para as nanopartículas de platina, a partir do modelo cinético, indicam que a atividade catalítica observada não é governada pela etapa de adsorção das moléculas de oxigênio, como reportado para as superfícies metálicas nos gráficos do tipo vulção. Esta hipótese é baseada no baixo valor da constante K₁ das Ptnp em relação ao da folha de platina. A explicação do porque o efeito de adsorção não foi relevante para a atividade catalítica das Ptnp, pode estar relacionado com a mudança nas propriedades eletrônicas em função do tamanho nanométrico das partículas. Com a diminuição da partícula metálica há um estreitamento da distribuição eletrônica da banda d metálica aumentando o nível de energia do centro da banda d e, assim, diminuindo a resistência de transferência eletrônica dessa banda para os orbitais 2p dos oxigênios situados no plano externo de Helmholtz (Hammer e Nørskov, 2000; Lima et al., 2007). Esta explicação está de acordo, ao analisar os valores de constantes K1 (adsorção do oxigênio), k2 (primeira transferência eletrônica) e k₄ (segunda transferência eletrônica) obtidas para a platina (Pt), para o carbono vítreo (GC) e para as nanopartículas de platina (Ptnp). Os eletrodos de Pt e GC apresentaram valores de constantes k₂ na mesma ordem de magnitude $(1,52 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-2} \text{s}^{-1} \text{ para a Pt e } 2,0 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-2} \text{s}^{-1} \text{ para o GC})$, enquanto que para a constante K₁, Pt possui um valor quatro ordens de magnitude maior que o GC $(2,30 \times 10^2)$

para a Pt e 4,0x10⁻² para o GC). No entanto, para o caso das Ptnp, o valor obtido para K₁ foi similar ao valor de K₁ para o GC, mas o valor de k₂ obtido para a Ptnp é duas ordens de magnitude maior que o obtido para o GC e para a Pt. Isto indica que a primeira etapa do mecanismo cinético não está relacionada com a ativação das moléculas de oxigênio, mas sim com o aumento da segunda transferência de carga para a molécula de oxigênio, formando o Li₂O₂ preferencialmente via etapa eletroquímica (k₄).

 Tabela 3: Constantes cinéticas e de equilíbrio em função do potencial obtidas para o eletrodo com as

 Ptnp.

Constantes	2,34 V		
K_1	$0,\!18 \pm 0,\!01$		
k_2	$(2,0\pm0,1) \ge 10^{-4}$		
mol cm ⁻² s ⁻¹			
<i>k</i> ₃	$1,77\pm0,04$		
mol cm ⁻² s ⁻¹			
$k_3^{'}$	$(9,10\pm0,28) \ge 10^{-2}$		
cm s ⁻¹			
k_4	$2{,}610\pm0{,}005$		
mol cm ⁻² s ⁻¹			
K_5	23,01 ± 0,39		

A participação das nanopartículas de platina no mecanismo cinético da RRO pôde ser evidenciada pelo mapeamento de análise dispersiva de raios-X (EDX) mostradas na Figura 25, na qual em (a) é mostrada a imagem que foi utilizada para o mapeamento do elemento Pt (M α 1) (Figura 25b). Em (c) e (d) são mostradas imagens do MEV-FEG com uma magnificação de 100 kx. Em (c) os depósitos de Li₂O₂ marcados com o retângulo vermelho foram degradados propositalmente a partir da focalização do feixe de elétrons e foi possível observar em (d) que os depósitos haviam se formado sob uma superfície rica em Ptnp, através da comparação com os pontos brilhantes no mapeamento por EDX.



Figura 25: Mapeamento por EDX dos eletrodos primitivos de Ptnp/GDL, no qual em (a) é mostrado a imagem utilizada para o (b) mapeamento do elemento Pt (M α 1) sobreposto na imagem de MEV-FEG mostrada em (a). Em (c) e (d) são mostradas imagens de MEV-FEG com uma magnificação de 100 kx, em que os depósitos de Li₂O₂ mostrados pelo retângulo vermelho foram degradados propositalmente pela focalização do feixe de elétrons revelando em (d) a presença das Ptnp no mecanismo cinético da RRO.

5.4 Nanopartículas de Carbono (Cnp)

Na Figura 26 são mostrados os espectros obtidos da reflexão total atenuada na região do infravermelho com transformada de Fourier (ATR-FTIR) das nanopartículas de carbono obtidas a partir da secagem a 75 °C por 15 horas da solução final de pH = 7 e do fosfato de lítio puro. A banda marcada com a área em cinza, no espectro das nanopartículas de carbono, pode ser atribuída ao grupo fosfato, a partir da comparação

com o espectro do fosfato de lítio. O deslocamento para menores valores de frequência do modo vibracional do grupo fosfato das nanopartículas, quando comparado com o espectro do fosfato de lítio, pode estar relacionado ao fato de que a massa reduzida do grupamento fosfato resultante da interação com íons sódio é maior que a massa do mesmo grupo interagindo com os íons lítio. Estes grupos fosfatos podem estar incorporados nas nanopartículas ou podem ser resultantes da precipitação concomitante durante a secagem das nanopartículas, uma vez que estes grupos fosfatos são gerados durante a reação de pirólise do EDTA-2Na e formação das Cnp.

É possível observar a presença do estiramento atribuído à ligação de N-H em 3200 cm^{-1} e à ligação C-H na região de 3000 cm^{-1} , os quais indicam a presença de grupamentos aminos e alquílicos, respectivamente. Além disso, nota-se um pequeno ombro na região de 1695 cm⁻¹, o qual está relacionado ao modo vibracional do grupamento carbonílico (C=O), como também um pico em 1100 cm⁻¹ que está associado ao estiramento do modo vibracional de C-O. Com exceção dos grupos fosfatos identificados, a presença dos outros grupos nas nanopartículas, devido à pirólise incompleta do EDTA-2Na, é esperada de acordo com a literatura (Yang *et al.*, 2014). Entretanto, as bandas não atribuídas, adjacentes à banda pertencente ao fosfato, podem estar relacionadas aos modos vibracionais de grupamentos derivados do fosfato como pirofosfatos e metafosfatos resultantes da "polimerização" do ânion induzido por calor (Moustafa e El-Egili, 1998). O surgimento dos sais de fosfato ocorre durante o processo de formação das nanopartículas e neutralização da solução para pH = 7, uma vez que a reação do P₂O₅ com água produz ácido fosfórico.



Figura 26: Espectros de FTIR-ATR das nanopartículas de carbono e de Li₃PO₄.

A Figura 27 mostra o perfil eletroquímico das Cnp depositadas no eletrodo de níquel em 0,1 mol L⁻¹ de LiClO₄ em DME entre os potenciais de 4,0 e 1,90 V (vs Li/Li⁺) com uma velocidade de varredura de 20 mV s⁻¹. Como pode ser observado, o voltamograma com o substrato não apresentou nenhuma eletroatividade frente a RRO,desta forma, o perfil eletroquímico na presença de Cnp pode ser atribuído exclusivamente às nanopartículas e seus grupamentos laterais caracterizados por FTIR-ATR. Os grupos laterais são importantes para este sistema, uma vez que alguns estudos na literatura (Li *et al.*, 2011; Lin *et al.*, 2013; Park *et al.*, 2013; Li *et al.*, 2014a; Li *et al.*, 2014b) apontam a participação efetiva de heteroátomos, tais como N, S, B e P incorporados na matriz de carbono durante a RRO. Alguns dos efeitos atribuídos são, por exemplo, mudanças nas propriedades eletrônicas, aumento na disponibilidade de sítios ativos ou aumento da interação entre os sítios ativos e a matriz de carbono.

É possível observar que o potencial de início da reação, que para o primeiro ciclo é de 2,40 V, desloca-se durante os ciclos voltamétricos subsequentes, chegando a 2,57 V no sexto ciclo. Este efeito pode estar relacionado com uma possível mudança no

ambiente químico da superfície do eletrodo durante os ciclos, o qual contribuiu para ativar os grupamentos laterais das nanopartículas como mediadores eletrônicos ou oferecendo estabilização para o íon superóxido através da densidade de carga positiva dos grupamentos aminos (Wang *et al.*, 2011). Entretanto, após alguns ciclos percebe-se uma diminuição da densidade de corrente atribuída à RRO (15° ciclo) e um pequeno deslocamento de potencial, para valores mais positivos, do pico de oxidação. Esta perda de eletroatividade pode estar relacionada com a passivação das Cnp devido à aglomeração de produtos depositados na superfície do eletrodo, resultantes da oxidação incompleta, e/ou de produtos de reações de degradação.



Figura 27: Perfil voltamétrico em meio de DME/LiClO₄ saturado com O₂ para os eletrodos de níquel e para as Cnp depositadas em níquel com velocidade de varredura de 20 mV.s⁻¹.

Com o intuito de investigar se o efeito catalítico, observado na Figura 27, é extrapolado para o eletrodo positivo de um dispositivo prático, foram montadas algumas células do tipo moeda com as nanopartículas de carbono depositadas na matriz porosa GDL. O resultado da ciclabilidade galvanostática, com a capacidade específica limitada a 1000 mAh g⁻¹ e usando uma densidade de corrente de 50 mA g⁻¹, é mostrado na Figura 28(a). Em (b) são mostradas as capacidades específicas em função do número de ciclos,

em (c) são mostrados os difratogramas de raios-X (DRX) do eletrodo antes e depois de uma descarga completa, por fim, em (d) e (e) são mostradas as imagens de MEV dos eletrodos primitivo e descarregado, respectivamente. Nota-se que o potencial de descarga de 2,73 V é ligeiramente menor que o potencial observado para os eletrodos Ptnp/GDL, embora consideravelmente maior que os eletrodos sem a presença de catalisador (Super-P/GDL). Além disso, percebe-se um maior sobrepotencial para o processo de oxidação no primeiro ciclo, quando comparado com os ciclos subsequentes, fato igualmente observado para os experimentos de voltametria cíclica, nos quais a densidade de corrente e o potencial atribuídos a RRO mudam. No entanto, mesmo que a RRO pareca ser catalisada, com um potencial de descarga maior do que em um sistema não catalisado, o processo de carga da bateria durante a ciclabilidade foi incompleto, como pode ser observado em (a) e (b), alcançando o limite de potencial estipulado de 4,0 V antes mesmo de atingir uma capacidade específica de 1000 mA h g⁻¹. Este fato culminou na falência do dispositivo após 10 ciclos devido ao acúmulo de produtos depositados no cátodo. Estes produtos são gerados principalmente durante o processo de descarga da bateria, como pode ser visualizado em (c), na qual ao invés de apresentar somente os picos referentes ao Li₂O₂ é encontrado o pico referente ao Li₂CO₃, por sua vez, relacionado com a decomposição do solvente e/ou resultado da reação endergônica entre os produtos de descarga Li₂O₂ e a matriz carbonácea (Mccloskey, B. D., Speidel, A., et al., 2012; Landa-Medrano et al., 2014; Dilimon et al., 2015).

Adicionalmente, segundo McCloskey e colaboradores (Mccloskey, B. D., Speidel, A., *et al.*, 2012), o sobrepotencial evidenciado durante o processo de carga da bateria está relacionado com a quantidade de espécies de carbonatos, tais como Li₂CO₃ e LiRCO₃, presentes em contato com o produto Li₂O₂ na interface com a solução eletrolítica elevando facilmente o potencial de descarga para valores > 4,0 V. Além disso, por espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS) os autores identificaram que ambos os produtos, Li_2O_2 e os carbonatos, são oxidados se o potencial limite for de 4,55 V, resultando em uma ciclabilidade de 50 ciclos mantendo a capacidade de armazenamento. A possibilidade de oxidação dos carbonatos, gerados durante a RRO, foi reportada em outro estudo na forma de uma bateria metal-ar, baseado na redução e oxidação de CO₂ ao invés de oxigênio (Zhang et al., 2015). Com base nestes fatos, pode-se atribuir que a bateria teve uma morte prematura devido ao limite de potencial de 4,0 V, o que resultou em um empilhamento de produtos insolúveis no cátodo recobrindo as Cnp e seus grupos laterais.

Uma alternativa para o elevado sobrepotencial durante a carga da bateria é a formação dos produtos Li_2O_2 na forma de filmes, como pode ser observado em (e) e relacionado com o tipo de mecanismo superficial direcionado na RRO (será discutido mais profundamente nos resultados de impedância e valores das constantes cinéticas). Estes filmes foram reportados por contribuírem para um aumento do sobrepotencial durante a oxidação devido à baixa condutividade eletrônica (Johnson *et al.*, 2014)



Figura 28: (a) Ciclos de carga/descarga da bateria do tipo moeda com as Cnp como material eletroativo depositadas na matriz de GDL. Em (b) é ilustrada a capacidade específica em função do número de ciclos e em (c) são mostrados os espectros de DRX do eletrodo inicial e depois da descarga completa. Em (d) é mostrada a imagem de MEV do eletrodo inicial e em (e) é mostrada a imagem de MEV-FEG do eletrodo descarregado. A massa ativa do eletrodo foi de 1,1 mg de Cnp.

O processo de redução foi analisado por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) em diferentes potenciais *dc* mostrados na Figura 29, a qual apresenta em (a) os diagramas de Nyquist e em (b) os respectivos diagramas de Bode para os potenciais de (•) 2,34 V, (•) 2,10 V, and (•) 1,90 V sobrepostos por uma amplitude *ac* de 5 mV em uma faixa de frequência de 10 kHz até 100 mHz. Foi possível observar que para o potencial mais positivo há apenas um semicírculo ocorrendo,

enquanto que, para os potenciais menos positivos há a formação de mais de um processo com constantes de tempo diferentes no diagrama de Nyquist, ou seja, vários processos ocorrendo em paralelo com a redução de oxigênio. Esta análise baseia-se nos ajustes dos diagramas de Nyquist e Bode utilizando circuitos equivalentes, nos quais para os potenciais 2,10 e 1,90 V o ajuste se deu com base em três circuitos em série constituídos de resistor e capacitor em paralelo, enquanto que os diagramas no potencial de 2,34 V foram ajustados com um resistor e um capacitor em paralelo. Estas reações parasíticas, nos potenciais de 2,10 e 1,90 V, tendem a dominar a transferência de carga mudando a constante de tempo atribuída aos processos, como indicado pela mudança no diagrama de Bode, e podem estar relacionadas com a degradação do solvente e/ou matriz carbonácea, discutida nos espectros de DRX. Por esta razão, o modelo cinético foi aplicado somente para o potencial de 2,34 V, no qual as dispersões de frequência relacionadas com as reações secundárias oferecem menor influência.



Figura 29: (a) Diagramas de Nyquist para as Cnp depositadas em eletrodos de níquel em diferentes potenciais dc de (•) 2,34 V, (•) 2,10 V, e (•) 1,90 V, obtidos em 0,1 mol L⁻¹ de LiClO₄ em DME, com uma amplitude ac de 5 mV, e na faixa de frequências de 10 kHz até 100 mHz. Em (b) são mostrados os respectivos diagramas de Bode e em (-) são mostrados os ajustes a partir dos circuitos elétricos equivalentes.

A Figura 30 (a)-(c) mostra os resultados do (\circ) ajuste teórico a partir da Eq. (34) dos (•) dados de impedância experimentais obtidos para o potencial *dc* de 2,34 V com uma frequência limitada de 10 kHz até 23 mHz. No diagrama de Nyquist pode ser observado um ligeiro desvio entre dados experimentais e o ajuste teórico, o qual pode ser atribuído às dispersões de frequência associados a defeitos da superfície do eletrodo, gerados principalmente pela deposição irregular dos produtos da RRO e de degradação. Este desvio é relacionado aos fenômenos capacitivos não contabilizados no modelo cinético, uma vez que, ao adicionar o elemento de fase constante (CPE), mantendo os mesmos valores de constantes, nota-se um melhor ajuste dos dados, ao invés do comportamento puramente capacitivo, principalmente ao observar o diagrama de capacitância complexa mostrada na (c).



Figura 30: (a) (\bullet) Diagramas de Nyquist experimental obtido para o eletrodo de Cnp no potencial dc de 2,34 V e em (\circ) ajuste teórico a partir do modelo cinético com o comportamento puramente capacitivo e (-) com a introdução do CPE. Em (b) e (c) são mostrados os diagramas de Bode e da capacitância complexa, respectivamente.

Na Tabela 4 são apresentados os valores das constantes reacionais, e os respectivos erros, determinados a partir do ajuste parabólico em torno de cada valor das

constantes cinéticas (ver apêndice) obtidas para o mecanismo da RRO com as Cnp no potencial de 2,34 V. Os valores das constantes cinéticas demonstram um mecanismo para a RRO com comportamento eletroquímico semelhante ao mecanismo da platina. A etapa determinante da reação global é a primeira transferência eletrônica para a molécula de oxigênio, no entanto o valor da constante k2 é intermediário aos valores obtidos para a platina e para as nanopartículas de platina, o que pode explicar o deslocamento do potencial de início da reação para valores mais positivos que o observado para o eletrodo de platina, mas menos catalítico que o eletrodo de Ptnp. De forma semelhante, a constante referente à segunda transferência eletrônica (k₄) também apresentou um ligeiro aumento nos valores, quando comparado com os observados para o eletrodo de platina, mostrando que as duas etapas eletroquímicas do mecanismo da RRO estão acopladas quando as Cnp estão presentes no eletrodo. A análise da constante K₁, a qual apresentou um valor intermediário entre a platina e as Ptnp, revela que a catálise das Cnp está atribuída a um balanço entre o mecanismo via a superfície do eletrodo (altos valores para as constantes K1 e k4) e o mecanismo via a reação química de desproporcionamento (alto valor para a constante k₃). Deste modo, pode-se atribuir que os grupos laterais das nanopartículas, remanescentes da pirólise incompleta, estão participando ativamente na estabilização das moléculas de oxigênios na superfície das nanopartículas e podem, também, estabilizar os íons superóxido e peróxido resultantes das etapas de transferência eletrônica (Shenhar e Rotello, 2003; Wang et al., 2011). Adicionalmente, espera-se que grupos carregados negativamente, como os fosfatos, possam estabilizar os íons lítio e, segundo a teoria HSBA, aumentar a afinidade destes íons com os ânions superóxidos e peróxidos e, assim, apresentar algum efeito nos valores das constantes reacionais das etapas eletroquímicas. Além disso, o efeito de "peroxidase" reportado na literatura(Wang et al., 2011) não foi observado, uma vez que

o mecanismo predominante via superfície tende a formar produtos menores, e isolantes, na forma de filmes (Figura 28) e aumentar o sobrepotencial associado ao processo de carga da bateria (Calvo e Mozhzhukhina, 2013; Safari *et al.*, 2014). Desta forma, o desempenho das Cnp frente à RRO pode ser comparável ao do eletrodo de platina e ligeiramente menor que ao das nanopartículas de platina, entretanto, este resultado dá ênfase ao fato de que catalisadores sem metais nobres que favoreçam a não adsorção de oxigênio podem ser alternativas de baixo custo para as baterias de lítio-ar, se contornadas os problemas de direcionamento para o mecanismo via superfície das nanopartículas (Li *et al.*, 2011; Lin *et al.*, 2013; Park *et al.*, 2013; Li *et al.*, 2014a).

 Tabela 4: Constantes cinéticas e de equilíbrio em função do potencial obtidas para o eletrodo com as Cnp.

Constantes	2,34 V
K_1	$29,50 \pm 0,32$
k_2	$(2,88 \pm 0,031) \ge 10^{-5}$
mol.cm ⁻² .s ⁻¹	
k_3	$140,61 \pm 1,57$
mol.cm ⁻² .s ⁻¹	
k_3	$2,77 \pm 0,013$
cm.s ⁻¹	
k_4	$(1,72 \pm 0,008) \ge 10^3$
mol.cm ⁻² .s ⁻¹	
K_5	$6{,}88 \pm 0{,}021$

6 Conclusões

Resultados voltametria cíclica de com platina lisa 1,2а em dimetoxietano/LiClO₄ mostraram que a RRO é irreversível, acumulando uma grande quantidade de material depositado na superfície do eletrodo. As medidas de EQCM sugerem a formação de aglomerados de produtos LiO₂ e Li₂O₂ durante a RRO para potenciais mais positivos que 2,10 V. Em potencial mais negativo que 2,10 V as reações secundárias de degradação do solvente ocorrem paralelamente, identificadas a partir do valor do coeficiente angular da curva de variação de massa em função da carga envolvida durante a redução. Estas reações parasíticas também foram observadas nos experimentos de EIS em potencial mais negativo que 2,10 V. Os resultados das constantes obtidas a partir do modelo cinético indicam que a etapa de adsorção das moléculas de oxigênio ocorre com frequência na superfície da platina, entretanto, não contribuindo de forma eficiente para aumentar a velocidade de transferência de carga de formação do ânion superóxido, a qual é a etapa determinante da reação (RDS). Em contrapartida, a formação do produto majoritário da RRO (Li₂O₂) se dá preferencialmente pela segunda transferência eletrônica, que contribui para o aumento da densidade de energia e potencia da bateria, e não por reações de desproporcionamento químico.

Para o eletrodo de carbono vítreo em DME/LiClO₄ a RDS também é a formação do superóxido de lítio apresentando valor de constante cinética na mesma ordem de magnitude que ao valor obtido para a platina lisa, apesar de apresentar um baixo valor para a constante de adsorção do oxigênio. Este resultado reafirma que o processo facilitado de adsorção das moléculas de oxigênio na platina não contribuiu para o aumento da atividade eletrocatalítica. A utilização do Pyr₁₄TFSI ao invés do DME apresentou um deslocamento do potencial de início da RRO para valores mais positivos que o obtido com o DME, aumentando a eficiência energética. Além disso, devido ao processo de estabilização resultante da interação entre o superóxido de lítio e o cátion Pyr_{14}^+ o líquido iônico se comporta como um solvente com alto valor de DN, além de contribuir para a diminuição das reações de degradação do solvente pelo ataque nucleofílico do superóxido lítio, e aumentar a velocidade da RDS quando comparado com dados obtidos para o carbono vítreo em DME. Portanto, a utilização do $Pyr_{14}TFSI$ pode fornecer um aumento da potência e da ciclabilidade da bateria, além de fornecer uma maior resistência aos contaminantes, como por exemplo, moléculas de H₂O.

A influência do tamanho de partícula na RRO foi especifica na RDS de acordo com os resultados das constantes cinéticas obtidas na presença das nanopartículas de platina, na qual apresentou um aumento considerável quando comparado com a platina lisa. Adicionalmente, este efeito não está relacionado a uma forte adsorção das moléculas de oxigênio na superfície das nanopartículas, uma vez que apresentou um baixo valor para a constante associada à adsorção das moléculas de oxigênio. Este comportamento específico na etapa determinante resultou em um aumento da eficiência energética do dispositivo prático. Medidas de RDX indicaram que o produto majoritário de descarga foi o Li₂O₂ com alto grau de reversibilidade após o processo de carga da bateria. Adicionalmente, por microscopia eletrônica evidenciou-se que há a participação dos sítios de nanopartículas de platina na formação do Li₂O₂. Entretanto, as Ptnp catalisaram as reações secundárias de degradação do solvente diminuindo a eficiência energética rapidamente.

Nanopartículas de carbono foram sintetizadas pelo método de pirólise química incompleta do EDTA-2Na a partir da reação do P₂O₅ com água. Resultados de FTIR-

82

ATR das nanopartículas de carbono indicaram que os grupos carbonílicos, aminas e alquílicos estavam incorporados nas nanopartículas e, provavelmente são os responsáveis pela mediação da transferência eletrônica para as moléculas de oxigênio. Além disso, a partir dos valores das constantes cinéticas obtidas, o mecanismo da RRO apresentou um ligeiro favorecimento da etapa de adsorção e da RDS quando comparado com a platina lisa. Igualmente observado para a platina lisa, a segunda transferência eletrônica foi extremamente favorecida à etapa química de desproporcionamento, o qual contribuiu para uma rápida passivação do eletrodo quando empregado em um dispositivo prático. Por imagens de microscopia eletrônica pôde-se observar que a morfologia dos produtos de reação (Li₂O₂ e Li₂CO₃ identificados por RDX) se apresentou na forma de filmes finos, e estes filmes estão relacionados com o aumento do sobrepotencial durante o processo de carga e contribuindo assim para o acúmulo de material na superfície do eletrodo.

7 Considerações Futuras

Como considerações futuras destaca-se que um melhor entendimento do mecanismo cinético da RRO em solventes não aquosos para diversos tipos de eletrodos pode ser a chave do sucesso das baterias de lítio-ar. No presente trabalho, a utilização do líquido iônico Pyr₁₄TFSI, solvente mais estável, apresentou uma influência mais relevante no aumento da velocidade global da reação, que a presença de catalizadores heterogêneos. Estes por sua vez, apesar de ter contribuído com o aumento da velocidade da etapa determinante da reação, teve seus efeitos catalíticos diminuídos pelo recobrimento da superfície catalítica através do depósito de produtos insolúveis, além de contribuir na catálise das reações parasíticas de degradação do solvente.

No entanto, muitos esforços ainda são necessários para permitir a comercialização deste sistema com solventes mais estáveis, uma vez que nenhum trabalho da literatura, até o presente momento, apresentou resultados que excluam totalmente a participação de reações secundárias entre os produtos da RRO e moléculas de solvente.

Outra sugestão para aumentar a eficiência das baterias de lítio-ar é a utilização de mediadores redox solúveis (catálise homogênea), como o iodeto de lítio, tetratiofulvaleno (TTF) ou ferroceno (FC), os quais vão ser oxidados durante a carga da bateria auxiliando a oxidação dos produtos Li₂O₂, diminuindo o sobrepotencial durante a carga.

8 Apêndice modelo cinético

Os erros mostrados nas tabelas 1 a 4 para cada valor de constante cinética foram determinados com base no ajuste parabólico a partir da Equação(40), cujos parâmetros estão representados no esquema matemático da Figura 31. Na equação k corresponde à variação em torno de cada constante e y deve sobrepor os valores de *ES* experimentais para cada valor de k ajustando os parâmetros a, b, e c da equação parabólica.

$$y = a(k-b)^2 + c$$
 (40)



Figura 31: Esquema matemático da determinação dos erros das constantes cinéticas.

Os valores de ES são determinados a partir da equação:

$$ES = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} \sqrt{y_r^2(i) + y_{im}^2(i)}}{\sum_{i=1}^{i=n} i}$$
(41)

onde n é o número total de pontos do diagrama de Nyquist, i é o número para cada um dos pontos, $y_r(i)$ é a função da parte real da impedância e $y_{im}(i)$ é a função da parte imaginária de acordo com as equações:

onde $Z_{exp}^{'}(i) \in Z_{exp}^{''}(i)$ são as partes reais e imaginárias da impedância experimental e $Z_{th}^{'}(i)$ e $Z_{th}^{''}(i)$ são as partes reais e imaginárias da impedância obtidas a partir da Equação (34).

Os erros das constantes cinéticas foram determinados com base no erro padrão atribuído a constante *b* da equação mostrada na Figura 31, obtido através do ajuste com o software OriginPro $8.6^{\text{®}}$.



Figura 32: Variação do erro global do ajuste das impedâncias em função da variação das constantes para o potencial de 2,34 V da platina em DME. Em vermelho é mostrado os ajustes parabólicos para determinar a sensibilidade das constantes.



Figura 33: Variação do erro global do ajuste das impedâncias em função da variação das constantes para o potencial de 2,10 V da platina em DME. Em vermelho é mostrado os ajustes parabólicos para determinar a sensibilidade das constantes.



Figura 34: Variação do erro global do ajuste das impedâncias em função da variação das constantes para o potencial de 1,90 V da platina em DME. Em vermelho é mostrado os ajustes parabólicos para determinar a sensibilidade das constantes.



Figura 35: Variação do erro global do ajuste das impedâncias em função da variação das constantes para o potencial de 2,34 V do carbono vítreo em DME. Em vermelho é mostrado os ajustes parabólicos para determinar a sensibilidade das constantes.


Figura 36: Variação do erro global do ajuste das impedâncias em função da variação das constantes para o potencial de 2,76 V do carbono vítreo em $Pyr_{14}TFSI$. Em vermelho é mostrado os ajustes parabólicos para determinar a sensibilidade das constantes.



Figura 37: Variação do erro global do ajuste das impedâncias em função da variação das constantes para o potencial de 2,50 V do carbono vítreo em $Pyr_{14}TFSI$. Em vermelho é mostrado os ajustes parabólicos para determinar a sensibilidade das constantes.



Figura 38: Variação do erro global do ajuste das impedâncias em função da variação das constantes para o potencial de 2,30 V do carbono vítreo em $Pyr_{14}TFSI$. Em vermelho é mostrado os ajustes parabólicos para determinar a sensibilidade das constantes.



Figura 39: Variação do erro global do ajuste das impedâncias em função da variação das constantes para o potencial de 2,34 V das nanopartículas de platina em DME. Em vermelho é mostrado os ajustes parabólicos para determinar a sensibilidade das constantes.



Figura 40: Variação do erro global do ajuste das impedâncias em função da variação das constantes para o potencial de 2,34 V das nanopartículas de carbono em DME. Em vermelho é mostrado os ajustes parabólicos para determinar a sensibilidade das constantes.

9 Atividades Científicas

9.1 Participação em Congressos no período

- Apresentação oral do trabalho "*Estudo do mecanismo de reação de redução de oxigênio (RRO) em meio orgânico para aplicação em baterias de lítio-ar*" no XIX Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica (SIBEE) – Campos do Jordão – 2013.

- Apresentação oral do trabalho "The role of non-aqueous solvents in ORR of lithiumoxygen batteries" no 16th Advanced Batteries, Accumulators and Fuel Cells (ABAF) – Brno – República Tcheca – 2015.

9.2 Publicações

1. Galiote, N.A.; DE AZEVEDO, DAYSE C.; OLIVEIRA, OSVALDO N.; Huguenin, Fritz. Investigating the Kinetic Mechanisms of the Oxygen Reduction Reaction in a Nonaqueous Solvent. Journal of Physical Chemistry C, v. 118, p. 21995-22002, 2014.

2. Silva, Claudio H. B.; Galiote, Nelson A.; Huguenin, Fritz; Teixeira-Neto, Érico; Constantino, Vera R. L.; Temperini, Marcia L. A.. Spectroscopic, morphological and electrochromic characterization of layer-by-layer hybrid films of polyaniline and hexaniobate nanoscrolls. Journal of Materials Chemistry (Print), v. 22, p. 14052-14060, 2012.

3. Galiote, N.A.; Camargo, Maiui N. L.; Iost, Rodrigo M.; Crespilho, Frank; Huguenin, Fritz. Effects of Self-Assembled Materials Prepared from V O for Lithium Ion Electroinsertion. Langmuir, v. 27, p. 12209-12217, 2011.

4. Galiote, N.A.; Parreira, Renato L.T.; Rosolen, José M.; Huguenin, Fritz. Selfassembled films from WO3: Electrochromism and lithium ion diffusion. Electrochemistry Communications, v. 12, p. 733-736, 2010.

5. Galiote, N.A.; Huguenin, Fritz. Lithium Ion Diffusion into Self-Assembled Films Composed from WO3 and Polyallylamine. Journal of physical chemistry C, v. 111, p. 14911-14916, 2007.

6. Galiote, N.A.; Huguenin, Fritz. Trapping of Charge Carriers in Colloidal Particles of Self-Assembled Films from TiO2 and Poly(vinyl sulfonic acid). Journal of Physical Chemistry B, v. 110, p. 24612-24620, 2006.

10Referências

ABRAHAM, K. M. A Polymer Electrolyte-Based Rechargeable Lithium/Oxygen Battery. Journal of the Electrochemical Society, v. 143, n. 1, p. 1-5, January 1, 1996 1996.

ABRAHAM, K. M. Electrolyte-Directed Reactions of the Oxygen Electrode in Lithium-Air Batteries. Journal of the Electrochemical Society, v. 162, n. 2, p. A3021-A3031, 2015.

ADAMS, B. D. et al. Current density dependence of peroxide formation in the Li-O-2 battery and its effect on charge. **Energy & Environmental Science,** v. 6, n. 6, p. 1772-1778, Jun 2013.

ADZIC, R.; JARVI, T. D.; STUVE, E. M. Electrocatalysis. New York: Wiley-VCH, 1998.

AMINE, K.; KANNO, R.; TZENG, Y. H. Rechargeable lithium batteries and beyond: Progress, Challenges, and future directions. **Mrs Bulletin**, v. 39, n. 5, p. 395-405, May 2014.

APPETECCHI, G. B. et al. Effect of the alkyl group on the synthesis and the electrochemical properties of N-alkyl-N-methyl-pyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ionic liquids. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 4, p. 1325-1332, 2009.

APPETECCHI, G. B. et al. Synthesis of Hydrophobic Ionic Liquids for Electrochemical Applications. Journal of the Electrochemical Society, v. 153, n. 9, p. A1685-A1691, September 1, 2006 2006.

ARICO, A. S. et al. Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices. **Nat Mater**, v. 4, n. 5, p. 366-377, 2005.

ARMAND, M.; TARASCON, J. M. Building better batteries. **Nature**, v. 451, n. 7179, p. 652-657, Feb 2008.

ARMSTRON.RD; HENDERSON.M. Impedance Plane Display of a Reaction with an Adsorbed Intermediate. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 39, n. 1, p. 81-90, 1972.

ASSARY, R. S. et al. Interactions of Dimethoxy Ethane with Li2O2 Clusters and Likely Decomposition Mechanisms for Li-O-2 Batteries. Journal of Physical Chemistry C, v. 117, n. 16, p. 8041-8049, Apr 25 2013.

AURBACH, D. et al. The Electrochemistry of Noble-Metal Electrodes in Aprotic Organic-Solvents Containing Lithium-Salts. Journal of Electroanalytical Chemistry, v. 297, n. 1, p. 225-244, Jan 10 1991.

AWAD, M. I.; OHSAKA, T. An electrocatalytic oxygen reduction by copper nanoparticles-modified Au(100)-rich polycrystalline gold electrode in 0.5 M KOH. **Journal of Power Sources**, v. 226, p. 306-312, 3/15/ 2013.

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

BARDENHAGEN, I. et al. In situ investigation of pore clogging during discharge of a Li/O-2 battery by electrochemical impedance spectroscopy. **Journal of Power Sources**, v. 278, p. 255-264, Mar 2015.

BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. R. Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications. Second edition. New Jersey: Jonh Wiley & Sons, 2005. 606.

BENBOW, E. M. et al. Oxygen Reduction Properties of Bifunctional α -Manganese Oxide Electrocatalysts in Aqueous and Organic Electrolytes. **The Journal of Physical Chemistry C,** v. 115, n. 44, p. 22009-22017, 2011/11/10 2011.

BLACK, R.; ADAMS, B.; NAZAR, L. F. Non-Aqueous and Hybrid Li-O2 Batteries. Advanced Energy Materials, v. 2, n. 7, p. 801-815, 2012.

BRUCE, P. G. Electrochemistry: Rechargeable Li-air battery. **Nature**, v. 488, n. 7409, p. 8-8, 2012.

BRUCE, P. G. et al. Li-O2 and Li-S batteries with high energy storage. **Nat Mater**, v. 11, n. 1, p. 19-29, 2012.

BRYANTSEV, V. S.; BLANCO, M.; FAGLIONI, F. Stability of Lithium Superoxide LiO2 in the Gas Phase: Computational Study of Dimerization and Disproportionation Reactions. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 114, n. 31, p. 8165-8169, 2010/08/12 2010.

BRYANTSEV, V. S. et al. Predicting solvent stability in aprotic electrolyte Li-air batteries: nucleophilic substitution by the superoxide anion radical (O2(*-)). J Phys Chem A, v. 115, n. 44, p. 12399-12409, Nov 10 2011.

BRYANTSEV, V. S. et al. The Identification of Stable Solvents for Nonaqueous Rechargeable Li-Air Batteries. J. Electrochem. Soc., v. 160, n. 1, p. A160-A171, 2013.

CALVO, E. J.; MOZHZHUKHINA, N. A rotating ring disk electrode study of the oxygen reduction reaction in lithium containing non aqueous electrolyte. **Electrochemistry Communications,** v. 31, p. 56-58, Jun 2013.

CHENG, F.; CHEN, J. Metal-air batteries: from oxygen reduction electrochemistry to cathode catalysts. **Chem Soc Rev**, v. 41, n. 6, p. 2172-2192, Mar 21 2012.

CHIERICATO, G.; RODRIGUES, S.; DA SILVA, L. A. Comparative study between two methods of resistance compensation in the cyclic voltammetric determination of the standard electrochemical rate constant of dioxygen. **Electrochimica Acta**, v. 36, n. 14, p. 2113-2117, 1991.

COTA, L. G.; DE LA MORA, P. On the structure of lithium peroxide, Li2O2. Acta Crystallogr B, v. 61, n. Pt 2, p. 133-136, Apr 2005.

DATHAR, G. K. P.; SHELTON, W. A.; XU, Y. Trends in the Catalytic Activity of Transition Metals for the Oxygen Reduction Reaction by Lithium. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 3, n. 7, p. 891-895, Apr 5 2012.

DE GIORGIO, F.; SOAVI, F.; MASTRAGOSTINO, M. Effect of lithium ions on oxygen reduction in ionic liquid-based electrolytes. **Electrochemistry Communications**, v. 13, n. 10, p. 1090-1093, 2011.

DILIMON, V. S. et al. Multiple Roles of Superoxide on Oxygen Reduction Reaction in Li+-Containing Nonaqueous Electrolyte: Contribution to the Formation of Oxide as Well as Peroxide. **Journal of Physical Chemistry C,** v. 119, n. 7, p. 3472-3480, Feb 2015.

DING, N. et al. Influence of carbon pore size on the discharge capacity of Li-O-2 batteries. **Journal of Materials Chemistry A,** v. 2, n. 31, p. 12433-12441, 2014.

DSOKE, S. et al. Rotating disc electrode study of Pt-Co-Cs2.5PW12O40 composite electrodes toward oxygen reduction reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 13, p. 8098-8102, 2011.

ELIA, G. A. et al. An Advanced Lithium-Air Battery Exploiting an Ionic Liquid-Based Electrolyte. **Nano Letters,** v. 14, n. 11, p. 6572-6577, Nov 2014.

ELIA, G. A. et al. Role of the Lithium Salt in the Performance of Lithium-Oxygen Batteries: A Comparative Study. **Chemelectrochem,** v. 1, n. 1, p. 47-50, Jan 2014.

FAN, W. G.; CUI, Z. H.; GUO, X. X. Tracking Formation and Decomposition of Abacus-Ball-Shaped Lithium Peroxides in Li-O-2 Cells. Journal of Physical Chemistry C, v. 117, n. 6, p. 2623-2627, Feb 2013.

FREUNBERGER, S. A. et al. Reactions in the rechargeable lithium-O2 battery with alkyl carbonate electrolytes. **J Am Chem Soc**, v. 133, n. 20, p. 8040-8047, May 25 2011.

FRITH, J. T. et al. An in-situ Raman study of the oxygen reduction reaction in ionic liquids. **Electrochemistry Communications,** v. 46, n. 0, p. 33-35, 2014.

GALIOTE, N. A. et al. Investigating the Kinetic Mechanisms of the Oxygen Reduction Reaction in a Nonaqueous Solvent. **The Journal of Physical Chemistry C,** v. 118, n. 38, p. 21995-22002, 2014/09/25 2014.

GALLANT, B. M. et al. Influence of Li2O2 morphology on oxygen reduction and evolution kinetics in Li–O2 batteries. **Energy & Environmental Science**, v. 6, n. 8, p. 2518-2528, 2013.

GASPAROTTO, L. H. S. et al. Altering the adsorptive and electronic properties of Pt through poly(vinyl alcohol) adsorption. **Electrochimica Acta**, v. 104, p. 358-366, Aug 1 2013.

GHONIEM, A. F. Needs, resources and climate change: Clean and efficient conversion technologies. **Progress in Energy and Combustion Science,** v. 37, n. 1, p. 15-51, 2011.

GIRISHKUMAR, G. et al. Lithium–Air Battery: Promise and Challenges. **The Journal of Physical Chemistry Letters,** v. 1, n. 14, p. 2193-2203, 2010.

GITTLESON, F. S. et al. Catalyst and electrolyte synergy in Li-O-2 batteries. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, n. 7, p. 3230-3237, 2014.

GRANDE, L. et al. The Lithium/Air Battery: Still an Emerging System or a Practical Reality? Advanced Materials, v. 27, n. 5, p. 784-800, 2015.

GUNASEKARA, I. et al. Microelectrode Diagnostics of Lithium-Air Batteries. **Journal of the Electrochemical Society,** v. 161, n. 3, p. A381-A392, January 1, 2014 2014.

HAMMER, B.; NØRSKOV, J. K. Theoretical surface science and catalysis calculations and concepts. In: BRUCE C. GATES, H. K. (Ed.). Advances in Catalysis: Academic Press, v.Volume 45, 2000. p.71-129. ISBN 0360-0564.

HAMMOND, G. S. A Correlation of Reaction Rates. Journal of the American Chemical Society, v. 77, n. 2, p. 334-338, 1955/01/01 1955.

HORSTMANN, B. et al. Rate-Dependent Morphology of Li2O2 Growth in Li-O-2 Batteries. Journal of Physical Chemistry Letters, v. 4, n. 24, p. 4217-4222, Dec 2013.

HUMMELSHOJ, J. S. et al. Communications: Elementary oxygen electrode reactions in the aprotic Li-air battery. **The Journal of Chemical Physics,** v. 132, n. 7, p. 071101-4, 2010.

IBM.; WILCKE, W.; NARAYAN, C. The Battery 500 project. p. Battery project for 500 miles electric vehicle, Disponível em: < <u>http://www.ibm.com/smarterplanet/us/en/smart_grid/article/battery500.html</u> >. Acesso em: 08/27/2012.

JOHNSON, L. et al. The role of LiO2 solubility in O-2 reduction in aprotic solvents and its consequences for Li-O-2 batteries. **Nature Chemistry**, v. 6, n. 12, p. 1091-1099, Dec 2014.

JUNG, H.-G. et al. An improved high-performance lithium–air battery. **Nat Chem,** v. 4, n. 7, p. 579-585, 2012.

KE, F. S. et al. Metal-carbon nanocomposites as the oxygen electrode for rechargeable lithium-air batteries. **Electrochimica Acta,** v. 85, n. 15, p. 444-449, Dec 2012.

KRAYTSBERG, A.; EIN-ELI, Y. Review on Li-air batteries--Opportunities, limitations and perspective. **Journal of Power Sources,** v. 196, n. 3, p. 886-893, 2011.

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

KUBOKI, T. et al. Lithium-air batteries using hydrophobic room temperature ionic liquid electrolyte. **Journal of Power Sources,** v. 146, n. 1-2, p. 766-769, 2005.

KUMAR, B. et al. A Solid-State, Rechargeable, Long Cycle Life Lithium–Air Battery. **Journal of The Electrochemical Society,** v. 157, n. 1, p. A50-A54, January 1, 2010 2010.

LANDA-MEDRANO, I. et al. In situ monitoring of discharge/charge processes in Li-O-2 batteries by electrochemical impedance spectroscopy. **Journal of Power Sources**, v. 249, p. 110-117, Mar 2014.

LAOIRE, C. Investigations of oxygen reduction reactions in non-aqueous electrolytes and the lithium-air battery. 2010. 172 (Ph. D.). Department of Chemistry and Chemistry Biology, Northeastern University, Boston, Massachusetts.

LAOIRE, C. O. et al. Elucidating the Mechanism of Oxygen Reduction for Lithium-Air Battery Applications. **Journal of Physical Chemistry C,** v. 113, n. 46, p. 20127-20134, Nov 19 2009.

LAOIRE, C. O. et al. Influence of Nonaqueous Solvents on the Electrochemistry of Oxygen in the Rechargeable Lithium–Air Battery. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 19, p. 9178-9186, 2010.

LAOIRE, C. O. et al. Rechargeable Lithium/TEGDME-LiPF6/O2 Battery. Journal of the Electrochemical Society, v. 158, n. 3, p. A302-A308, January 1, 2011 2011.

LAU, K. C. et al. Electronic Structure of Lithium Peroxide Clusters and Relevance to Lithium-Air Batteries. Journal of Physical Chemistry C, v. 116, n. 45, p. 23890-23896, Nov 15 2012.

LI, Q. et al. Nanocarbon Electrocatalysts for Oxygen Reduction in Alkaline Media for Advanced Energy Conversion and Storage. **Advanced Energy Materials,** v. 4, n. 6, p. n/a-n/a, Apr 2014a.

LI, Q. et al. Nanostructured carbon-based cathode catalysts for nonaqueous lithiumoxygen batteries. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, n. 27, p. 13568-13582, 2014b.

LI, Y. et al. Nitrogen-doped carbon nanotubes as cathode for lithium–air batteries. **Electrochemistry Communications,** v. 13, n. 7, p. 668-672, 2011.

LIANG, Y. et al. Strongly coupled inorganic/nanocarbon hybrid materials for advanced electrocatalysis. **J Am Chem Soc**, v. 135, n. 6, p. 2013-2036, Feb 13 2013.

LIMA, F. H. B. et al. Electrocatalysis of oxygen reduction on carbon-supported Pt–Co nanoparticles with low Pt content. **Journal of Power Sources,** v. 190, n. 2, p. 293-300, 2009.

LIMA, F. H. B. et al. Catalytic Activity-d-Band Center Correlation for the O2 Reduction Reaction on Platinum in Alkaline Solutions. Journal of Physical Chemistry C, v. 111, n. 1, p. 404-410, 2007/01/01 2007.

LIN, X. et al. Binder-free nitrogen-doped carbon nanotubes electrodes for lithium-oxygen batteries. **Journal of Power Sources**, v. 242, n. 0, p. 855-859, 2013.

LU, Y.-C. et al. The Influence of Catalysts on Discharge and Charge Voltages of Rechargeable Li--Oxygen Batteries. **Electrochemical and Solid-State Letters,** v. 13, n. 6, p. A69-A72, 2010.

LU, Y.-C. et al. Platinum–Gold Nanoparticles: A Highly Active Bifunctional Electrocatalyst for Rechargeable Lithium–Air Batteries. Journal of the American Chemical Society, v. 132, n. 35, p. 12170-12171, 2010.

LU, Y. C. et al. Lithium-oxygen batteries: bridging mechanistic understanding and battery performance. **Energy & Environmental Science,** v. 6, n. 3, p. 750-768, Mar 2013.

LU, Y. C. et al. Electrocatalytic Activity Studies of Select Metal Surfaces and Implications in Li-Air Batteries. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 157, n. 9, p. A1016-A1025, 2010.

LU, Y. C.; GASTEIGER, H. A.; SHAO-HORN, Y. Catalytic activity trends of oxygen reduction reaction for nonaqueous Li-air batteries. **J Am Chem Soc**, v. 133, n. 47, p. 19048-19051, Nov 30 2011.

MARKOVIC, N. M.; TIDSWELL, I. M.; ROSS, P. N. Oxygen and hydrogen peroxide reduction on the gold(100) surface in alkaline electrolyte: the roles of surface structure and hydroxide adsorption. **Langmuir**, v. 10, n. 1, p. 1-4, 1994/01/01 1994.

MCCLOSKEY, B. D. et al. Limitations in Rechargeability of Li-O-2 Batteries and Possible Origins. Journal of Physical Chemistry Letters, v. 3, n. 20, p. 3043-3047, Oct 2012.

MCCLOSKEY, B. D.; GARCIA, J. M.; LUNTZ, A. C. Chemical and Electrochemical Differences in Nonaqueous Li-O-2 and Na-O-2 Batteries. Journal of Physical Chemistry Letters, v. 5, n. 7, p. 1230-1235, Apr 2014.

MCCLOSKEY, B. D. et al. On the Efficacy of Electrocatalysis in Nonaqueous Li–O2 Batteries. Journal of the American Chemical Society, v. 133, n. 45, p. 18038-18041, 2011/11/16 2011.

MCCLOSKEY, B. D. et al. On the Mechanism of Nonaqueous Li–O2Electrochemistry on C and Its Kinetic Overpotentials: Some Implications for Li–Air Batteries. **The Journal of Physical Chemistry C,** v. 116, n. 45, p. 23897-23905, 2012/11/15 2012.

MCCLOSKEY, B. D. et al. Twin Problems of Interfacial Carbonate Formation in Nonaqueous Li-O-2 Batteries. Journal of Physical Chemistry Letters, v. 3, n. 8, p. 997-1001, Apr 2012.

MEINI, S. et al. The Effect of Water on the Discharge Capacity of a Non-Catalyzed Carbon Cathode for Li-O2 Batteries. **Electrochemical and Solid-State Letters,** v. 15, n. 4, p. A45-A48, January 1, 2012 2012a.

MEINI, S. et al. The Effect of Water on the Discharge Capacity of a Non-Catalyzed Carbon Cathode for Li-O2 Batteries. **Electrochemical and Solid-State Letters,** v. 15, n. 4, p. A45, January 1, 2012 2012b.

MEINI, S. et al. The Role of Electrolyte Solvent Stability and Electrolyte Impurities in the Electrooxidation of Li2O2 in Li-O-2 Batteries. Journal of the Electrochemical Society, v. 161, n. 9, p. A1306-A1314, 2014.

MEINI, S. et al. Rechargeability of Li-air cathodes pre-filled with discharge products using an ether-based electrolyte solution: implications for cycle-life of Li-air cells. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 27, p. 11478-11493, 2013.

MIZUNO, F. et al. Design of Non-aqueous Liquid Electrolytes for Rechargeable Li-O₂ Batteries. **Electrochemistry**, v. 79, n. 11, p. 876-881, 2011.

MOUSTAFA, Y. M.; EL-EGILI, K. Infrared spectra of sodium phosphate glasses. Journal of Non-Crystalline Solids, v. 240, n. 1-3, p. 144-153, Oct 1998.

NASYBULIN, E. et al. Effects of Electrolyte Salts on the Performance of Li-O-2 Batteries. Journal of Physical Chemistry C, v. 117, n. 6, p. 2635-2645, Feb 14 2013.

OGASAWARA, T. et al. Rechargeable Li2O2 Electrode for Lithium Batteries. Journal of the American Chemical Society, v. 128, n. 4, p. 1390-1393, 2006.

ORAZEM, M. E.; TRIBOLLET, B. **Electrochemical Impedance Spectroscopy**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2008. 533.

PANZER, R. E.; ELVING, P. J. Behavior of Carbon Electrodes in Aqueous and Nonaqueous Systems. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 119, n. 7, p. 864-874, January 1, 1972 1972.

PARK, H. W. et al. Oxygen Reduction Reaction Using MnO2 Nanotubes/Nitrogen-Doped Exfoliated Graphene Hybrid Catalyst for Li-O-2 Battery Applications. **Journal** of the Electrochemical Society, v. 160, n. 2, p. A344-A350, 2013.

PENG, Z. et al. Oxygen Reactions in a Non-Aqueous Li+ Electrolyte. Angewandte Chemie International Edition, v. 50, n. 28, p. 6351-6355, 2011.

PUECH, L. et al. Elaboration and characterization of a free standing LiSICON membrane for aqueous lithium–air battery. **Journal of Power Sources,** v. 214, n. 0, p. 330-336, 2012.

RAHMAN, M. A.; WANG, X.; WEN, C. A review of high energy density lithium–air battery technology. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 44, n. 1, p. 5-22, 2014/01/01 2014.

RANDSTRÖM, S. et al. The influence of air and its components on the cathodic stability of N-butyl-N-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 4, p. 1837-1842, 2007.

READ, J. Characterization of the Lithium/Oxygen Organic Electrolyte Battery. Journal of The Electrochemical Society, v. 149, n. 9, p. A1190-A1195, 2002.

REN, X. M. et al. Oxygen reduction reaction catalyst on lithium/air battery discharge performance. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 27, p. 10118-10125, 2011.

SAFARI, M.; ADAMS, B. D.; NAZAR, L. F. Kinetics of Oxygen Reduction in Aprotic Li-O-2 Cells: A Model-Based Study. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 5, n. 20, p. 3486-3491, Oct 2014.

SANTOS, V. P. D.; TREMILIOSI FILHO, G. Correlação entre a estrutura atômica superficial e o processo de adsorção-dessorção reversível de hidrogênio em eletrodos monocristalinos Pt(111), Pt(100) e Pt(110). **Química Nova,** v. 24, p. 856-863, 2001.

SAUERBREY, G. Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung. **Zeitschrift für Physik,** v. 155, n. 2, p. 206-222, 1959/04/01 1959.

SCROSATI, B. Bottled Lightning: Superbatteries, Electric Cars, and the New Lithium Economy. **Nature**, v. 473, n. 7348, p. 448-449, May 26 2011.

SHENHAR, R.; ROTELLO, V. M. Nanoparticles: Scaffolds and Building Blocks. Accounts of Chemical Research, v. 36, n. 7, p. 549-561, 2003/07/01 2003.

SOAVI, F.; MONACO, S.; MASTRAGOSTINO, M. Catalyst-free porous carbon cathode and ionic liquid for high efficiency, rechargeable Li/O2 battery. **Journal of Power Sources,** v. 224, n. 0, p. 115-119, 2013.

WAGNER, F. T.; LAKSHMANAN, B.; MATHIAS, M. F. Electrochemistry and the Future of the Automobile. **Journal of Physical Chemistry Letters,** v. 1, n. 14, p. 2204-2219, Jul 15 2010.

WANG, H. et al. N-methyl-2-pyrrolidone as a solvent for the non-aqueous electrolyte of rechargeable Li-air batteries. **J. Power Sources,** v. 219, n. 0, p. 263-271, 2012.

WANG, J.; LI, Y.; SUN, X. Challenges and opportunities of nanostructured materials for aprotic rechargeable lithium–air batteries. **Nano Energy**, v. 2, n. 4, p. 443-467, 2013.

WANG, X. et al. Multicolor luminescent carbon nanoparticles: Synthesis, supramolecular assembly with porphyrin, intrinsic peroxidase-like catalytic activity and applications. **Nano Research**, v. 4, n. 9, p. 908-920, 2011.

WANG, Y.; ZHOU, H. A lithium-air battery with a potential to continuously reduce O2 from air for delivering energy. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 1, p. 358-361, 2010.

WANG, Y.; ZHOU, H. To draw an air electrode of a Li-air battery by pencil. **Energy & Environmental Science,** v. 4, n. 5, p. 1704-1707, 2011.

XU, W. et al. The stability of organic solvents and carbon electrode in nonaqueous Li-O2 batteries. **Journal of Power Sources,** v. 215, n. 0, p. 240-247, 2012.

XU, Y.; SHELTON, W. A. O[sub 2] reduction by lithium on Au(111) and Pt(111). **The Journal of Chemical Physics**, v. 133, n. 2, p. 024703, 2010.

YANG, H. H.; MCCREERY, R. L. Elucidation of the mechanism of dioxygen reduction on metal-free carbon electrodes. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 147, n. 9, p. 3420-3428, Sep 2000.

YANG, J. et al. Evidence for lithium superoxide-like species in the discharge product of a Li-O2 battery. **Phys Chem Chem Phys**, v. 15, n. 11, p. 3764-3771, Mar 21 2013.

YANG, X. et al. One-pot synthesis of high fluorescent carbon nanoparticles and their applications as probes for detection of tetracyclines. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 56, n. 0, p. 6-11, 2014.

YEAGER, E. et al. Structural Effects in Electrocatalysis and Oxygen Electrochemistry. In: SCHERSON, D.;TRYK, D., *et al* (Ed.). **Proceedings of the Workshop on Structural Effects in Electrocatalysis and Oxygen Electrochemistry**: Electrochemical Society, v.92-11, 1992. p.626.

YOO, E.; ZHOU, H. Li–Air Rechargeable Battery Based on Metal-free Graphene Nanosheet Catalysts. **ACS Nano**, v. 5, n. 4, p. 3020-3026, 2011.

YOON, T. H.; PARK, Y. J. New strategy toward enhanced air electrode for Li-air batteries: apply a polydopamine coating and dissolved catalyst. **Rsc Advances**, v. 4, n. 34, p. 17434-17442, 2014.

YOUNESI, R. et al. Li-O-2 Battery Degradation by Lithium Peroxide (Li2O2): A Model Study. **Chemistry of Materials,** v. 25, n. 1, p. 77-84, Jan 8 2013.

YU. ALESHIN, G. et al. Protected anodes for lithium-air batteries. Solid State Ionics, v. 184, n. 1, p. 62-64, 2011.

ZENG, J. et al. Aprotic Li-O-2 cells: Gas diffusion layer (GDL) as catalyst free cathode and tetraglyme/LiClO4 as electrolyte. **Solid State Ionics,** v. 262, p. 160-164, Sep 2014.

ZHANG, D. et al. Novel composite polymer electrolyte for lithium air batteries. **Journal of Power Sources,** v. 195, n. 4, p. 1202-1206, 2010.

ZHANG, Z. et al. The First Introduction of Graphene to Rechargeable Li–CO2 Batteries. Angewandte Chemie International Edition, v. 54, n. 22, p. 6550-6553, 2015.

ZHENG, D. et al. Catalytic disproportionation of the superoxide intermediate from electrochemical O2 reduction in nonaqueous electrolytes. **Chemistry**, v. 19, n. 26, p. 8679-83, Jun 24 2013.