



Estudo de óxidos de perovskitas como cátodo para baterias de Li-O₂

Palavras-Chave: Perovskitas, Baterias Li-Ar, Catalisadores

Autores:

Paulo Vitor Farias de Azevedo [FEQ - UNICAMP]

Prof. Dr. Gustavo Doubek (orientador) [FEQ - UNICAMP]

INTRODUÇÃO:

Atualmente, mais de 80% da demanda mundial de energia é suprida pelo uso de combustíveis fósseis¹⁻³. Pautas como o aquecimento global e o esgotamento das reservas finitas dessa fonte de energia ganham destaque no mercado mundial, sobretudo nas indústrias automotivas e petrolíferas. Segundo Liu et al (2020)⁴, o petróleo consumido nas aplicações do setor automobilístico resulta em um terço dos gases do efeito estufa liberados no planeta. Frente às problemáticas enfrentadas, a busca por tecnologias de armazenamento de energia torna-se imprescindível para o aproveitamento de energias limpas e renováveis no futuro.

Dentre as candidatas, a bateria de ion-lítio tem sido muito estudada e utilizada no mercado nas últimas décadas⁵⁻⁷. Contudo, sua densidade energética teórica (aproximadamente 250 Wh/kg)⁸ ainda deixa a desejar, principalmente para o desenvolvimento de novas tecnologias destinadas aos veículos elétricos (VE), os quais representam a provável promessa para as gerações futuras das indústrias automotivas. Yoon et al (2016)⁹ afirmam em seu estudo, por exemplo, que a Tesla Motors em um de seus modelos ('Model S') EVs já conseguiu alcançar 400 km de distância percorrida por carga completa, porém, o peso em massa das baterias representa mais de 70% do peso do veículo, o que o torna economicamente não viável.

Na intenção de melhorar o desempenho energético das tecnologias de armazenamento de energia, nos últimos anos muita atenção tem sido direcionada às baterias metal-ar, principalmente às baterias lítio-oxigênio¹⁰ (Li-O₂), por apresentarem densidade energética prática (aproximadamente 1700 Wh/kg) equivalente a da gasolina (Girishkumar et al, 2010)¹¹

Um sistema de bateria Li-O₂ consiste em cátodo, eletrólito e ânodo de lítio¹². Apesar de apresentar resultados teóricos promissores, alguns desafios ainda necessitam ser superados, como os elevados valores de sobrepotencial, baixa reversibilidade das reações e a baixa ciclabilidade para torná-la comercializável. Esses desafios estão ligados principalmente à atividade

eletrocatalítica, sobretudo às reações de redução do oxigênio (RRO) - relacionada à descarga que ocorre no cátodo - e evolução do oxigênio (REO) - relacionada à carga que ocorre no ânodo.

Este projeto de iniciação científica teve como principal objetivo estudar o papel dos óxidos de perovskitas como catalisadores das reações eletroquímicas de evolução (REO) e redução (RRO) do oxigênio em baterias de lítio-oxigênio.

METODOLOGIA:

Devido ao contexto atual de pandemia e às limitações impostas pela UNICAMP, durante o período vigente da bolsa, de Setembro de 2020 a Agosto de 2021 não foi possível conduzir experimentos no Laboratório Avançado em Baterias (LAB), uma vez que a utilização do laboratório tem sido restrita a alunos de pós-graduação e docentes. De acordo com o cronograma inicial, pretendia-se preparar eletrodos difusores de ar e a tinta catalítica em laboratório e rodar testes eletroquímicos, como o Eletrodo de Disco Rotatório e Teste de Carga e Descarga para analisar a ação catalisadora, assim como realizar técnicas de caracterização (difração de raios-X, espectroscopia Raman, espectroscopia de fotoelétrons de raios-X e microscopia eletrônica de varredura) a fim de compreender melhor a função dos óxidos de perovskita como catalisadores através da avaliação dos produtos de reação.

Portanto, o projeto de iniciação científica continuou da maneira remota, seguindo os protocolos de segurança. Nesse sentido, a metodologia de trabalho pode ser resumida em 4 principais etapas:

- a) Participação em reuniões virtuais do grupo para discussão de tarefas
- b) Participação em eventos virtuais capacitativos sobre técnicas de caracterização
- c) Auxílio no tratamento de dados de outros participantes do laboratório
- d) Contínuo aprendizado sobre óxidos de perovskitas com empenho na produção de um artigo científico voltado para o tema do projeto de iniciação científica

Como não foi possível a retomada das atividades presenciais para alunos de graduação até o presente momento, muitas das atividades previstas no cronograma inicial não foram cumpridas. O projeto, então, teve como principal foco o estudo contínuo do material presente na literatura para escrita de um artigo científico e no aprendizado sobre tratamento de dados.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

a) Participação em reuniões virtuais do grupo para discussão de tarefas

Com frequência quinzenal aproximada, realizamos reuniões para discussão das atividades produzidas e definir próximos passos, principalmente referentes à escrita do artigo científico.

b) Participação em eventos virtuais capacitativos sobre técnicas de caracterização:

Impossibilitado de manusear equipamentos do LAB, uma alternativa para compreender sobre o uso e aplicações de técnicas de caracterização (como DRX, Raman, XPS,

MEV) previstas no projeto de IC, participei em junho do curso teórico desenvolvido pelo CNPEM “Curso teórico e demonstrativo de técnicas avançadas de caracterização de nanomateriais”, por meio do qual pude me familiarizar melhor com os dispositivos e suas funções.

c) Auxílio no tratamento de dados de experimentos de outros participantes do grupo

Como não foi possível adquirir dados experimentais acerca das atividades propostas para o projeto de iniciação científica, tampouco foi possível tratá-los. Por isso, em alguns momentos presto auxílio para tratar dados de experimentos realizados por outros participantes do grupo que tiveram aprovadas pelo comitê interno de crise da FEQ suas atividades presenciais.

Os principais dados tratados são a respeito da ciclagem das baterias montadas no LAB por outros pós-graduandos. Através do estudo de tutoriais desenvolvidos pelo grupo, foi possível aprender a tratar os dados utilizando planilha Excel e o software Origin para gerar gráficos.

d) Produção de um artigo de revisão para publicação:

Desde o final de Outubro de 2020 esse tem sido o principal foco do projeto de iniciação científica. Em parceria com duas pós-graduandas, Lorrane e Raissa, reuniões quinzenais foram realizadas para confeccionar um artigo científico em inglês acerca do tema “Influência dos sítios do óxido de perovskita em sistemas de energia”, com intenção de publicá-lo em revista internacional. Atualmente a versão final do artigo foi enviada para avaliação dos docentes e estamos aguardando correções.

O objetivo principal desse artigo é reunir em um único lugar dados recentes de estudos e ensaios realizados sobre os sítios catalíticos dos óxidos de perovskitas atuando como catalisadores de reações em diferentes sistemas de energia. Os estudos acerca dessa temática são muito recentes, e por isso, é difícil encontrar produções científicas voltadas exclusivamente para esse assunto. Dessa maneira, busca-se elucidar os mecanismos de reação envolvidos, assim como o papel de cada sítio e seu impacto no desempenho energético dos sistemas.

A fim de esclarecer melhor a produção científica, a seguir serão descritos brevemente as principais seções discutidas no trabalho:

- A. Óxidos de Perovskita: Características, Propriedades e Síntese - reúne diversas características morfológicas dos óxidos de perovskitas e propriedades derivadas de suas estruturas típicas. Foram descritos diversos meios de sintetizar perovskitas e como tais métodos têm influência direta nas propriedades apresentadas. Além disso, foi construída uma tabela para simplificar o método de síntese, o sítio e íon dopados e aplicações de mais de 30 tipos diferentes de óxidos de perovskitas.
- B. Sítios de Perovskita - discussão sobre ensaios provenientes de diversos grupos de estudo sobre a dopagem dos sítios A, B, ou dopagem simultânea de ambos, abordando quais propriedades foram alteradas e quais impactos nos diferentes sistemas de energia. Nota-se a dificuldade em chegar a

conclusões definitivas acerca de qual a principal influência de um sítio para a atividade catalítica dos óxidos de perovskitas, principalmente devido à grande flexibilidade e à gama de possibilidades para realização de ensaios com esses compostos. Em geral, observa-se que:

- a. *Influência do sítio A*: a dopagem do sítio A está intrinsecamente ligado a mudança da estequiometria e organização espacial, além de ser muito utilizada para adquirir maior estabilização dos óxidos de perovskita, diminuindo energia de ativação, por exemplo e aumentar a atividade catalítica.
- b. *Influência do sítio B*: a dopagem do sítio B usualmente modifica o estado de oxidação das espécies envolvidas no óxido de perovskita, impactando principalmente nas propriedades de transporte (mobilidade aumentada devido a criação de vacâncias de oxigênio), melhorando, dessa forma, as propriedades eletrônicas e catalíticas.
- c. *Influência dos sítios A e B*: a dopagem simultânea dos sítios provoca melhorias na condutividade iônica e eletrônica dos óxidos de perovskita.

CONCLUSÕES:

Diante dos estudos acerca do tema é possível concluir que ainda existem muitos lapsos na literatura acerca da influência dos sítios dos óxidos de perovskitas em reações eletroquímicas, sobretudo no que se diz respeito às reações de REO e RRO. Por outro lado, o número de artigos e pesquisas acerca do assunto têm crescido muito nos últimos anos, como demonstra a Figura 1. Portanto, destaca-se a importância da publicação desse artigo de revisão que visa reunir dados presentes na literatura e esclarecer, na medida do possível, sobre a temática. Além disso, a aplicação de técnicas de caracterização avançadas,

como as baseadas em síncroton, são promissoras para a melhor compreensão dos mecanismos dos óxidos de perovskitas¹³, já que é capaz de nos fornecer informações acerca da morfologia, fase cristalina, assim como detalhes sobre o estado de oxidação das espécies envolvidas e, assim, entender como cada parâmetro influencia na performance das baterias de lítio-ar. Contudo, a aplicação desse tipo de técnica considerando dispositivos de energia ainda é um desafio¹⁴.

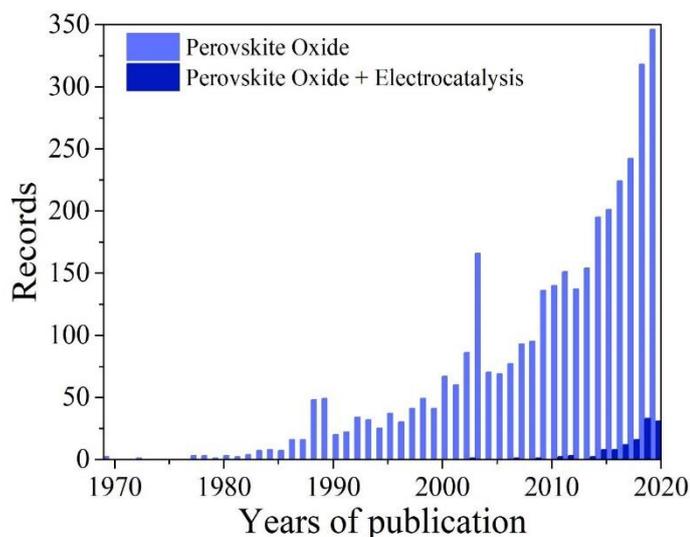


Figura 1: Evolução das publicações sobre óxidos de perovskitas e óxidos de perovskitas + eletrocatalise. Web of science.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Primary energy consumption by source, U.S. Energy information administration. https://www.eia.gov/totalenergy/data/monthly/pdf/sec1_7.pdf .
- [2] Bp statistical review of world energy. <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energyeconomics/statistical-review/bp-stats-review-2019-full-report.pdf> .
- [3] Wang, W.; Tadea, M. O.; Shao, Z.-P. Research progress of perovskite materials in photocatalysis and photovoltaics-related energy conversion and environmental treatment. *Chem. Soc. Rev.* 2015, 44, 5371–5408.
- [4] LIU, Tao; VIVEK, J. Padmanabhan; ZHAO, Evan Wenbo; LEI, Jiang; GARCIA-ARAEZ, Nuria; GREY, Clare P.. Current Challenges and Routes Forward for Nonaqueous Lithium–Air Batteries. *Chemical Reviews*, [S.L.], v. 120, n. 14, p. 6558-6625, 24 fev. 2020. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00545>.
- [5] Yang Z, Zhang J, Kintner-Meyer MCW, Lu X, Choi D, Lemmon JP, et al. Electrochemical energy storage for green grid. *Chem Rev* 2011;111:3577–613.
- [6] Cairns EJ, Albertus P. Batteries for electric and hybrid-electric vehicles. *Annu Rev Chem Biomol Eng* 2010;1:299–320.
- [7] Wagner FT, Lakshmanan B, Mathias MF. Electrochemistry and the future of the automobile. *J Phys Chem Lett* 2010;1:2204–19.
- [8] LIU, K.; LIU, Y.; LIN, D.; PEI, A.; CUI, Y. Materials for lithium-ion battery safety. *Science Advances*, v. 4, p.9820, 2018.
- [9] YOON, Ki Ro; JUNG, Ji-Won; KIM, Il-Doo. Recent Progress in 1D Air Electrode Nanomaterials for Enhancing the Performance of Nonaqueous Lithium-Oxygen Batteries. *Chemnanomat*, [S.L.], v. 2, n. 7, p. 616-634, 29 jun. 2016. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/cnma.201600137>.
- [10] Chen B, Leung DYC, Xuan J, Wang H. A mixed-pH dual-electrolyte microfluidic aluminum–air cell with high performance. *Appl Energy* 2017;185:1303–8.
- [11] GIRISHKUMAR, G.; MCCLOSKEY, B.; LUNTZ, A. C.; SWANSON, S.; WILCKE, W.. Lithium–Air Battery: promise and challenges. *The Journal Of Physical Chemistry Letters*, [S.L.], v. 1, n. 14, p. 2193-2203, 2 jul. 2010. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jz1005384>.
- [12] LAI, Jingning; XING, Yi; CHEN, Nan; LI, Li; WU, Feng; CHEN, Renjie. Electrolytes for Rechargeable Lithium–Air Batteries. *Angewandte Chemie International Edition*, [S.L.], v. 59, n. 8, p. 2974-2997, 17 fev. 2020. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/anie.201903459>.
- [13]Cao, C., Toney, M. F., Sham, T. K., Harder, R., Shearing, P. R., Xiao, X., & Wang, J. Emerging X-ray imaging technologies for energy materials. *Materials Today*, v. 34, p. 132-147, 2020
- [14]Becher, J., Sanchez, D. F., Doronkin, D. E., Zengel, D., Meira, D. M., Pascarelli, S., ... & Sheppard, T. L. Chemical gradients in automotive Cu-SSZ-13 catalysts for NO_x removal revealed by operando X-ray spectrotomography. *Nature Catalysis*, v. 4, n. 1, p. 46-53, 2021.