Avaliação de nanotubos de carbono para material ativo no cátodo de baterias de lítio-ar por eletrodo de disco rotatório em célula de três eletrodos.

Rafael F. da Cunha*, Lorrane C. C. B. Oliveira, Chayene G. Anchieta, Gustavo Doubek.

Resumo

Uma avaliação rápida e confiável de materiais ativos para o eletrodo de ar de baterias de lítio-oxigênio pode ser realizada através do eletrodo de disco rotatório em célula de três eletrodos. Neste trabalho nanotubos de carbono foram testados quanto à atividade na reação de redução do oxigênio em meio aquoso. Os resultados foram analisados pela equação de Koutecký-Levich para determinação de parâmetros cinéticos.

Palavras-chave:

Lítio-ar, reação de redução do oxigênio, eletrodo de disco rotatório.

Introdução

As reações de redução e evolução do oxigênio (ORR e OER, nas siglas em inglês) fazem parte da descarga e da carga de baterias de lítio-oxigênio (Li-O₂)¹. Técnicas que avaliam a cinética de materiais ativos nestas reações são de grande utilidade no desenvolvimento do eletrodo de ar. Métodos hidrodinâmicos, como a utilização do eletrodo de disco rotatório (RDE), são usados para análises eletroquímicas deste tipo². A corrente (i) no RDE relaciona-se com sua rotação e com o potencial aplicado pela equação de Koutecký-Levich (Equação 1).

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_L} \quad (1)$$

A dedução da equação e a descrição completa dos termos pode ser encontrada na referência³. A corrente limitante pela transferência de massa (i_L), quando a concentração de reagente é nula na superfície do eletrodo, é dada pela equação de Levich (Equação 2).

$$i_L = 0.62nFAD_{AB}^{3/2}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}C_{O_b} \quad (2)$$

A corrente limitante pela cinética da reação (i_k), quando a eficiência da transferência de massa é tal que a concentração da superfície é igual a concentração do *bulk*, é dada pela Equação 3.

$$i_k = nFAk_e(V)C_{O_b} \quad (3)$$

Assim, utilizando o eletrodo de disco rotatório, com os 3 parâmetros corrente (i), potencial (V) e rotação (ω) é possível avaliar a cinética da ORR pelo número de elétrons envolvidos na etapa determinante (n) e pela constante da taxa de transferência de elétrons aparente (k_e). O objetivo do presente trabalho foi avaliar os nanotubos de carbono (CNT) como material ativo para baterias de Li-O₂ através da voltametria linear em célula de três eletrodos com RDE.

Resultados e Discussão

Idealmente, o teste para redução do oxigênio deveria ser conduzido no mesmo eletrólito da bateria de Li-O₂. Isto, contudo, eleva o grau de complexidade do trabalho, pois faz-se necessário a utilização de uma célula apropriada para soluções não-aquosas. Por isso, costuma-se realizar o teste em soluções aquosas. A metodologia deste trabalho foi baseada em Li *et al.* (2018)⁴.

Os resultados das voltametrias lineares com rotações crescentes para o CNT, Figura 1, foram analisado no potencial de -0,5 V pela Equação 1. A reta $i^{-1} \times \omega^{-1/2}$ apresentou $R^2 = 0,99$. Os parâmetros obtidos foram comparados com o catalisador comumente usado de

referência na literatura, platina suportado em carbono (Pt/C), e estão dispostos na Tabela 1.

Figura 1. Voltametria linear para o CNT.

Tabela 1. Parâmetros cinéticos do CNT e da Pt/C.

Catalisador	n	k_e (cm/s)
CNT	2,42	$8,36 \cdot 10^{-3}$
Pt/C	3,45	$1,74 \cdot 10^{-2}$

O valor de n indica uma preferência pelo mecanismo de dois elétrons da ORR² no CNT, enquanto na platina a redução direta de quatro elétrons parece ser favorecida.

Conclusões

O trabalho auxiliou no entendimento da fundamentação teórica envolvida no RDE, bem como na transferência de uma metodologia para execução e análise dos resultados. O desempenho cinético do CNT foi inferior ao do catalisador de referência, Pt/C. Uma forma de melhorá-lo é através da dopagem com heteroátomos. Os próximos passos da linha de pesquisa incluem o desenvolvimento de uma célula de três eletrodos para novos testes em condições mais próximas àsquelas da bateria de Li-O₂. Entre os desafios está garantir mobilidade para a rotação do RDE mantendo a vedação hermética do sistema, para a utilização de eletrólitos em meio não aquoso sem contaminação por umidade ambiente.

Agradecimentos

PIBIC/Unicamp pelo auxílio financeiro.

¹ LUNTZ, Alan C.; MCCLOSKEY, Bryan D. Nonaqueous Li-Air Batteries: A Status Report. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 23, p.11721-11750, 2014.

² GE, Xiaoming et al. Oxygen Reduction in Alkaline Media: From Mechanisms to Recent Advances of Catalysts. **ACS Catalysis**, v. 5, n. 8, p.4643-4667, 2015.

³ BARD, Allen J.; FAULKNER, Larry R. **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**. 2. Ed. 2001. Cap. 9. p. 331-367.

⁴ LI, Chuanhua et al. High surface area LaMnO₃ nanoparticles enhancing electrochemical catalytic activity for rechargeable lithium-air batteries. **Journal Of Physics And Chemistry Of Solids**, v. 113, p.151-156, fev. 2018.