# **Artigos Convidados**

### Estudo da Primeira Camada de Solvatação do Ion Lítio no Solvente Dimetilcarbonato em Baterias Recarregáveis por Dinâmica Molecular de Car-Parrinello

Antonio S. N. Aguiar & Solemar S. Oliveira

Neste trabalho, foi estudada a estrutura conformacional da primeira camada de solvatação do íon-lítio em dimetilcarbonato, um dos solventes presentes nestas baterias, através de uma simulação em Dinâmica Molecular de Car-Parrinelo, cujo sistema molecular foi construído através do software HyperChem 7.5, previamente otimizado com o auxílio de pacote de programas Gaussian 2003, utilizando o conjunto de base 6-31G\* e o funcional de correlação e troca B3LYP. A dinâmica molecular de Car-Parrinello foi realizada com o auxílio do pacote de programas Quantum-ESPRESSO, em que foi atribuído um parâmetro de massa fictícia igual a 300 u.a., com uma massa de corte de 2,5 Ry. Foi utilizado o conjunto de base de ondas planas com uma energia cinética de corte de 40 Ry para as ondas planas e o funcional de correlação e troca utilizado, foi BLYP. Foram, também, utilizados pseudopotenciais ultrasoft de Vanderbilt e a minimização da energia do sistema foi realizada através dos algoritmos Steepest Descent, Damp e Conjugate Gradient, e a integração das equações de movimento, pelo algoritmo Verlet.

#### **Palavras-chave:** *baterias recarregáveis; dimetilcarbonato; dinâmica molecular de Car-Parrinello.*

In this work, the conformational structure of the first layer of solubilization of lithium-ion in dimethylcarbonate, one of the solvents present in these batteries, was studied through a simulation in Car-Parrinello Molecular Dynamics, whose molecular system was built using HyperChem 7.5 software, previously optimized with the aid of the Gaussian 2003 program package, using the 6-31G\* base set and the B3LYP correlation and exchange functional. Car-Parrinello molecular dynamics was performed with the aid of the Quantum-ESPRESSO program package, which gave a dummy mass parameter of 300 u.a., with a cut mass of 2.5 Ry. It was used the base set of flat waves with a kinetic energy of 40 Ry for the flat waves and the functional of correlation and exchange used, was BLYP. Vanderbilt ultrasoft pseudopotentials were also used and the system energy was minimized through the Steepest Descent, Damp and Conjugate Gradient algorithms and the integration of the motion equations by the Verlet algorithm.

*Keywords: rechargeable batteries; dimethyl carbonate; Car-Parinello molecular dynamic.* 

## Introdução

#### AS BATERIAS RECARREGÁVEIS DE ÍON-LÍTIO

Uma bateria recarregável de íon-lítio é um dispositivo composto basicamente por dois eletrodos (um cátodo e um ânodo), uma solução eletrolítica e separadores apropriados. Atua como uma célula eletroquímica em seu processo de carga, em que o metal de transição no material catódico é oxidado sob a ação de um campo externo, fazendo com que o íon lítio seja desinserido de sua superfície. O íon lítio é, então, conduzido ao ânodo através da solução eletrolítica,1,2,3 sendo reduzidos à presença dos elétrons que chegam pelo circuito externo no eletrodo. Quando a bateria passa pelo processo de descarga, atua como uma célula galvânica, em que o íon lítio é retirado do ânodo e reinserido no cátodo. Durante os processos de carga e descarga de uma bateria de íon-lítio, o íon é reversivelmente intercalado no ânodo e no cátodo, de maneira que a solução eletrolítica é responsável apenas pelo transporte de cargas, devido ao movimento dos ions.1,2,3

A reação ânodo/eletrólito é iniciada primeiramente, mas a rápida cinética da reação cátodo/eletrólito domina o resultado da geração de calor total sob as condições de uso.<sup>4</sup> A reação ocorrida na bateria produz uma diferença de potencial que realiza trabalho quando o circuito é fechado exteriormente. As reações ocorridas nos processos de carga e descarga se dão apenas nos eletrodos (no cátodo e no ânodo), de maneira que a solução eletrolítica não participa diretamente destas reações. A força motriz gerada na difusão do íon lítio a partir das interfaces ânodo-eletrólito e cátodo-eletrólito, respectivamente, quando são oxidados e reduzidos, e em direção ao interior dos eletrodos, é o gradiente de potencial químico do lítio neutro dentro destes eletrodos.<sup>5</sup>

#### MATERIAIS CATÓDICOS

Atualmente, vários materiais são estudados para compôr os cátodos em baterias de íon-lítio. Dentre eles, destacam-se os materiais inorgânicos (os óxidos de metais de transição, LiMO<sub>2</sub>, m que M é um metal), os materiais orgânicos (os polímeros condutores eletrônicos, PCE, e eletrodos sólidos de polimerização redox, ESPR) e os compósitos, materiais híbridos entre orgânicos e inorgânicos.<sup>6</sup>

#### Materiais Inorgânicos

Dentre os materiais inorgânicos, os óxidos de metais de transição<sup>7</sup> são um dos mais utilizados como materiais catódicos, devido à sua alta energia específica, baixa taxa de autodescarga e boa ciclabilidade. Os óxidos litiados se comportam como um eletrodo fornecedor de íon lítio e podem ser acoplados a um eletrodo de carbono para formar uma bateria do tipo C/LiMO<sub>2</sub> em sua forma descarregada.<sup>1</sup> O carregamento desta bateria envolve a remoção de íons lítio do eletrodo de LiMO<sub>2</sub> e sua inserção no eletrodo de carbono, por um processo conhecido como "Rocking Chair",<sup>7</sup> m que as reações da célula transportam o íon lítio de um eletrodo para outro de forma reversível

$$LiMO_2 + C_6 \rightleftharpoons Li_{(1-x)}MO_2 + Li_xC_6$$
(1)

Vários pesquisadores vêm realizando estudos dos chamados materiais classe 5V, materiais de fases mistas de composição, que aumentam significativamente a voltagem de trabalho da célula. Materiais desta classe são o Li[Ni<sub>x</sub>Mn<sub>2x</sub>]O<sub>4</sub>, Li[Ni<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>] O<sub>2</sub>, Li<sub>1+x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub>[8]. Além disso, a síntese destes materiais é mais fácil em relação, por exemplo, ao LiNiO<sub>2</sub>; contudo, estes materiais não são melhores em termos de capacidade específica e em ciclo de vida. Dentre os óxidos, os materiais constituídos por pentóxido de vanádio V<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>7</sup> estão entre os mais pesquisados, por serem materiais de alta capacidade específica e densidade de energia, além de apresentarem alta estabilidade química, baixo custo, fácil preparo e baixa toxicidade.

#### Materiais Orgânicos

Outro tipo de material amplamente pesquisado são os polímeros condutores eletrônicos (PCE), cuja característica é a facilidade com que são oxidados ou reduzidos e, dentre estes, a polianilina (PANI)



Esquema 1. Fórmula estrutural de polianiline

vem se destacando, devido à sua estabilidade química, processabilidade, facilidade de polimerização e dopagem, baixo custo, dentre outras propriedades.<sup>9</sup> Derivados dopados da polianilina, como a polianilina sulfonada (SPAN) e a polianilina-co-N-ácidopropanossulfônico (PAPSAH) são materiais que vêm sendo bastante estudados na atualidade.



**Esquema 2.** Fórmula estrutural da polianilina sulfonada (acima) e da polianilina-co-N-ácidopropanossulfônico (abaixo.

#### **Compósitos**

Além destes, encontram-se disponíveis os materiais que são considerados híbridos, ou seja, materiais que são constituídos por macromoléculas orgânicas e matrizes inorgânicas.<sup>6,10</sup> Estes materiais são compósitos que utilizam PCEs e materiais inorgânicos, tais como V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MnO<sub>2</sub>, MoS<sub>2</sub>, TiS<sub>2</sub> e CoO<sub>2</sub>. Estes materiais têm a vantagem de impedir a variação volumétrica do eletrodo durante o processo redox quando os materiais orgânicos são inseridos na região interlamelar, ocasionando um aumento na condutividade.

#### MATERIAIS ANÓDICOS

Por muito tempo, as baterias recarregáveis de íon-lítio utilizavam lítio metálico como eletrodo negativo, devido ao seu baixo peso, à alta voltagem e à alta densidade de energia. Contudo, quando o íon lítio era depositado eletroquimicamente na superfície deste eletrodo, no processo de recarga do dispositivo, a estrutura deste eletrodo se tornava porosa, levando à diminuição de sua vida útil, além da formação de filmes protetores do lítio fundamental do eletrodo.<sup>33</sup> As propriedades físicas e químicas do filme formado, via reação da solução com o ânodo de lítio metálico, afetava o comportamento de carga/descarga deste ânodo.<sup>11</sup>

Para resolver este problema, foi desenvolvido o chamado "Locking-Chair", cujo fenômeno de intercalação era utilizado como uma reação anódica, em que o composto de intercalação, inicialmente utilizado, era formado por grafite com íons lítio inseridos em sua estrutura,  $LixC_6$  (Fig.1).<sub>12</sub>



Figura 1. Estrutura tridimensional do LixC6

São requeridas três propriedades para os materiais baseados no carbono: alta capacidade, excelente reversibilidade e alta densidade de corrente de litiação.<sup>13</sup> No entanto, dentre todos os tipos de carbono estudados, somente poucos foram considerados como materiais anódicos promissores para baterias de íon-lítio, por apresentarem um certo grau de grafitização.

Materiais conhecidos como espinélios anódicos foram, também, experimentados,<sup>14</sup> em que se empregavam espinélios de baixa voltagem acoplados a espinélios de alta voltagem para se obterem células de voltagem intermediária. O acoplamento Li<sub>2+x</sub>Mn<sub>4</sub>O<sub>9</sub>/Li<sub>1-x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e Li<sub>4+x</sub>Mn<sub>5</sub>O<sub>12</sub>/Li<sub>1-x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> operaria a 1,2 volts e Li<sub>4+x</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>/Li<sub>1-x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> operaria cerca de duas vezes a voltagem de uma cela de níquel-cádmio. O ânodo de Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> é um material barato e de baixa toxicidade.<sup>14</sup>

Ligas metálicas foram também propostas<sup>15</sup> e a liga nanoestruturada de Sn-Co-C contribui em cerca de 30% de aumento na capacidade da cela, representando uma nova geração de baterias recarregáveis de íonlítio. Ligas de lítio e silício podem armazenar até 4200 mAh.g<sup>-1</sup>, correspondentes à formação de Li<sub>4</sub>,1<sub>4</sub>Si comparado ao grafite, correspondente à formação de LiC<sub>6</sub>.<sup>16</sup>

#### SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS

Em baterias de íon-lítio, os eletrólitos são constituídos pela dissociação de sais de lítio,  $(\text{LiClO}_4, \text{LiPF}_6, \text{LiCF}_3\text{SO}_3, \text{etc})$  em um solvente orgânico aprótico, ou mais precisamente em uma mistura destes solventes,<sup>17</sup> com a finalidade de se obter um conjunto desejável de propriedades que sejam adequadas para a alta performance das baterias. Estes solventes orgânicos representam grande interesse industrial devido ao seu uso como eletrólitos e se encontram entre os mais eficientes em termos de ciclabilidade em baterias recarregáveis de íon-lítio.<sup>17</sup>

Os solventes apróticos dipolares são caracterizados por apresentarem altos valores das constantes dielétricas e alta estabilidade química, permitirem alta solubilidade de uma grande quantidade de íons e moléculas neutras, e por sua baixa acidez em comparação aos solventes próticos. As estruturas de alguns solventes apróticos utilizados em baterias de íon-lítio são mostradas na Fig.2.



**Figura 2.** Estruturas de alguns dos solventes empregados em dispositivos secundários de íon-lítio: (A) etilenocarbonato (EC), (B) propilenocarbonato (PC), (C) tetraidrofurano (THF), (D) dimetilcarbonato (DMC) e (E) etilmetilcarbonato (EMC).

Uma vez que as baterias recarregáveis de íon-lítio operam usualmente entre as temperaturas de -20°C e 60°C, solventes com baixo ponto de fusão, alto ponto de ebulição e baixa pressão de vapor são de grande interesse prático. Embora os ésteres cíclicos de ácido carboxílico (carbonatos), como o propilenocarbonato (PC) e o etilenocarbonato (EC), tenham altas constantes dielétricas, suas viscosidades são altas devido às interações entre as suas moléculas, resultando em um desvio da carga elétrica das moléculas.<sup>18</sup> Solventes com baixa viscosidade são mais desejáveis, uma vez que facilitam o movimento do íon lítio no meio. Carbonatos acíclicos, como dimetilcarbonato (DMC) e dietilcarbonato (DEC), embora apresentem valores bastante baixos para suas viscosidades e constantes dielétricas, não impõem restrições ao movimento do íon lítio entre suas moléculas (a condutividade iônica do Li<sup>+</sup> é proporcional à sua mobilidade e ao número de íons móveis). Além do mais, se a constante dielétrica se tornar grande, a força coulombiana entre os sítios positivo e negativo em uma molécula se torna alta, concedendo um grau de dissociação iônica às moléculas vizinhas.19

A mistura de solventes é, no mínimo, composta por um solvente de baixa volatilidade e de alta constante dielétrica e por um solvente de baixa viscosidade e de alta volatilidade.<sup>20</sup> O etilenocarbonato tem sido proposto como um solvente melhor que o propilenocarbonato, devido à sua alta constante dielétrica e à baixa viscosidade. Estas propriedades realçam a condutividade iônica porque favorecem a razão entre a dissociação salina e a alta difusão iônica. Contudo, o etilenocarbonato se encontra no estado sólido à temperatura ambiente, cujo ponto de fusão corresponde a 36,2 °C. Estes dois carbonatos cíclicos estão entre os dois mais importantes solventes ou co-solventes utilizados como eletrólitos no desenvolvimento de baterias recarregáveis de íon-lítio. Contudo, outros solventes podem ser utilizados na elaboração das soluções eletrolíticas, como as misturas de propilenocarbonato e carbonatos lineares.<sup>21</sup> como dimetilcarbonato e etilmetilcarbonato (EMC), são também requeridos para aplicações práticas.

Os solventes cíclicos apresentam um grande alcance de eletroatividade. Todavia, apresentam alta viscosidade, tornando ruim a eficiência cíclica do lítio (quando utilizado lítio metálico

como ânodo) na ausência de aditivos. A adição de éteres de baixo ponto de ebulição<sup>22</sup>, como tetrahidrofurano (THF), dimetoxietano (DME), dietoxietano (DEE) ou carbonatos lineares<sup>20</sup>, como dimetilcarbonato (DMC) ou dietilcarbonato (DEC), apresentando alto poder de solvatação na direção do íon lítio e baixa viscosidade, aumentam significativamente a condutividade do eletrólito. Como consequência, a sobrevoltagem, devido à resistência eletrolítica, é minimizada e o comportamento cíclico da combinação dos solventes é realçado.<sup>20,21,22</sup> Soluções mistas de propilenocarbonato com etilenocarbonato e/ou dimetilcarbonato foram utilizadas como solventes de baterias recarregáveis de íon-lítio. Tanto o propilenocarbonato quanto o etilenocarbonato são solventes que apresentam alta constante dielétrica, promovendo uma dissociação do sal de lítio presente na solução eletrolítica de forma significante. O dimetilcarbonato é um solvente que apresenta uma baixa viscosidade e, graças a esta propriedade, promove um aumento significativamente grande na condutividade da solução eletrolítica.17,21

O estudo da solvatação do íon lítio nos carbonatos PC, EC e DMC e misturas de carbonatos cíclicos e lineares foi realizado, em que se verificou que o volume molar do íon lítio, infinitamente diluído, não depende da natureza destes solventes ou de suas misturas e, tal comportamento, é atribuído ao fato de que o Li<sup>+</sup> é fortemente coordenado pelos solventes, na forma base de Lewis.19 Quando o lítio é intercalado ao carbono, a questão da dessolvatação é crucial quando a coinserção do solvente é possível. A redução subsequente do solvente na camada de grafite leva, geralmente, à destruição do material carbonáceo (utilizando, por exemplo, propilenocarnonato como solvente).<sup>23</sup> A não intercalação de solvente ocorre quando etilenocarbonato é usado como solvente e boa reversibilidade do ânodo de carbono é obtida.24 Contudo, o mecanismo de intercalação do lítio no carbono ainda é um processo não muito bem definido com clareza.

#### DINÂMICA MOLECULAR DE CAR-PARINELLO

Em 1985, Roberto Car e Michelle Parrinello<sup>27</sup> desenvolveram um método de dinâmica molecular<sup>25,26</sup> que combinava a dinâmica molecular clássica ao cálculo da estrutura eletrônica das moléculas de um sistema, descrevendo o movimento das partículas pela Lagrangiana em que o primeiro e o segundo termos são, respectivamente, as energias cinéticas eletrônica e iônica, o terceiro termo denota o funcional energia de Kohn-Sham e o último termo apresenta uma propriedade que faz com que o movimento eletrônico seja forçado para a hipersuperfície graças à restrição de ortogonalidade orbital  $\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$ , de modo que estas restrições na função de onda leva a "restrições de força" nas equações de movimento<sup>28</sup>.

$$\mathcal{L}_{CP} = \frac{\mu}{2} \sum_{i=1}^{n} \langle \dot{\psi}_{i}(r) | \dot{\psi}_{i}(r) \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n} M_{I} \dot{R_{I}}^{2} - E_{KS}(\{\psi_{i}\}, \{R_{I}\}) + \sum_{ij}^{n} \Lambda_{ij} \langle \psi_{i} | \psi_{j} \rangle - \delta_{ij}$$
(2)

O método é hoje conhecido como Dinâmica Molecular de Car-Parrinello<sup>27</sup> e possibilita o cálculo das propriedades eletrônicas do estado fundamental de sistemas grandes e desordenados em nível de cálculo de estrutura eletrônica, bem como a realização de simulações em dinâmica molecular ab initio de forma a utilizar a mecânica clássica<sup>25,26</sup> para descrever o movimento iônico e a aproximação de Born-Oppenheimer<sup>28</sup> para separar as coordenadas nuclear e eletrônica.

As equações de movimento do sistema dinâmico são derivadas da Lagrangiana a partir das equações associativas de Euler-Lagrange, resultando e em que estas equações de movimento conservam energia.

$$M_I \ddot{R}_I(t) = -\frac{\partial E_{KS}}{\partial R_I} = F_I \tag{3}$$

$$\mu \ddot{\psi}_i(t) = -\frac{\delta E_{KS}}{\delta \psi_i^*(t)} + \sum_j \Lambda_{ij} \psi_j \tag{4}$$

$$E_{cons} = \frac{\mu}{2} \sum_{i=1}^{n} \langle \dot{\psi}_i(r) | \dot{\psi}_i(r) \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n} M_I R_I^2 + E_{KS}(\{\psi_i\}, \{\mathbf{R}_I\})$$
(5)

Os cálculos de estrutura eletrônica são descritos através da aproximação da densidade local<sup>29</sup> do funcional densidade (LDA)<sup>30</sup>, em que o funcional energia de Kohn-Sham é, na aproximação de Car-Parrinello, uma função de um conjunto de coeficientes do conjunto de ondas planas, em que cada um destes coeficientes é interpretado como a coordenada de uma partícula clássica.

A otimização da geometria molecular de um sistema é realizada através dos algoritmos Steepest Descent, Damp ou Conjugate Gradient<sup>28,31</sup> e as equações de movimento são integradas através do algoritmo *Verlet*<sup>27,31,32</sup>, originalmente empregado por Car e Parrinello. Em 1994, o algoritmo Velocity Verlet/RATTLE<sup>33</sup> foi implementado no método de Car-Parrinello.

0 método de Car-Parrinello foi aplicado originalmente usando conjuntos de base de ondas planas, empregando-se condições de contorno periódicas em conjunção com os pseudopotenciais<sup>27,34</sup>, apropriados para a realização dos cálculos atômicos de todos os elétrons de primeiros princípios. Uma propriedade importante dos pseudopotenciais é a sua transferabilidade28, ou seja, os pseudopotenciais construídos para algum ambiente específico pode ser usado para as mesmas espécies atômicas, mas em um ambiente quimicamente diferente. A obtenção de um pseudopotencial se dá por meio da inversão da equação radial de Schrödinger para as pseudofunções de onda. Na versão original do método de Car-Parrinello, os pseudopotenciais de norma-conservada<sup>34</sup> foram utilizados em sua forma completamente separável e, em seguida, foram implementados os pseudopotenciais ultrasoft de Vanderbilt na estrutura do método<sup>35</sup>.

## Metodologia

Para o estudo da primeira camada de solvatação do íon lítio no dimetilcarbonato, foi construído um sistema contendo quatro moléculas do solvente e um íon lítio através do programa HyperChem Release 7.5 e previamente otimizado com o auxílio do pacote de programas gaussian 2003, utilizando o conjunto de base 6-31G\* e o funcional correlação e troca B3LYP. As energias de ligação foram determinadas para os complexos [Li(DMC)]+, [Li(DMC)<sub>2</sub>]+, [Li(DMC)<sub>3</sub>]+, , [Li(DMC)<sub>4</sub>]+ e [Li(DMC)<sub>5</sub>]<sup>+</sup>, em que suas energias foram corrigidas pelos métodos BSSE e EPVE.

O sistema previamente otimizado foi acomodado em uma caixa cúbica de dimensões 30 angstrons, com o auxílio do pacote de programas Quatum-ESPRESSO. O parâmetro utilizado para a massa fictícia foi de 300 u.a. com uma massa de corte de 2,5 Ry. Foi utilizado um conjunto de bases de ondas planas com uma energia cinética de corte para as ondas planas igual a 40 Ry, o funcional de correlação e troca de Becke-Lee-Yang-Parr (BLYP) e para a descrição das interações núcleo-elétron foram utilizados pseudopotenciais ultrasoft de Vanderbilt, do tipo blyp-van ak.

A minimização da energia do sistema foi realizada com os algoritmos Steepest Descent, Damp e Conjudate Gradient enquanto que a integração das equações de movimento foi realizada com o algoritmo *Verlet*. As propriedades estruturais dos sistemas moleculares foram avaliadas através dos programas Visual Molecular Dynamics (VMD) e SciLab 5.0.2 e os gráficos, foram construídos com o auxílio do programa Origin 6.0 Professional.

## Resultados e Discussão

O movimento do íon lítio na solução eletrolítica, durante o processo de carga e descarga de uma bateria recarregável de íon-lítio, depende da identidade do solvente utilizado nestes dispositivos, além da primeira camada de solvatação formada, sendo a estrutura de solvatação dos íons em solução iônica um fator importante na descrição do caráter eletroquímico das soluções eletrolíticas. Observações experimentais mostram que o número de coordenação do íon lítio em dimetilcarbonato é quatro, cuja estrutura da camada de solvatação é tetraédrica, conforme Fig.3(A). A adição de uma quinta molécula do dimetilcarbonato não modifica a estrutura tetraédrica da primeira camada de solvatação (Fig.3(B)).

A energia de ligação, bem como o tipo de interação que ocorre entre as moléculas do DMC e do íon lítio influenciam na solvatação deste íon. Os termos repulsivos de Van der Waals e o compartilhamento eletrônico do oxigênio do grupo carbonila do solvente com o íon lítio correspondem às interações presentes nesta camada de solvatação. O compartilhamento entre os elétrons na interação C=0 … Li<sup>+</sup> depende do tipo de ligação que ocorre entre o átomo de oxigênio do solvente, do caráter doador do grupo substituinte ligado ao oxigênio do DMC e do número de ligantes que coordena o íon lítio, de modo que a energia de ligação,  $\Delta E_{lig}$ , desta interação é calculada por meio da expressão

$$\Delta E_{lig} = \frac{E_{Li(DMC)_n^+} - E_{Li^+} - nE_{DMC}}{n}.$$
 (6)

O número de moléculas do DMC, capazes de solvatar o íon lítio, depende diretamente da energia de ligação ocorrida entre as espécies. A Tabela 1 mostra os resultados obtidos para as energias de ligação, indicando que quatro moléculas do DMC formam a primeira camada de solvatação do íon neste solvente. A adição de uma quinta molécula do dimetilcarbonato nesta estrutura resulta em uma energia de ligação muito elevada, sendo desfavorável a formação de uma camada com cinco moléculas do solvente.

O erro ocorrido nas energias de ligação as estruturas da camada de solvatação estão relacionadas à sobreposição das funções de base para sistemas grandes. Esse erro é conhecido como BSSE (basis set superposition error) e as energias de ligação para os complexos  $[Li(DMC)_2]^+$ ,  $[Li(DMC)_3]^+$ ,  $[Li(DMC)_4]^+$  e  $[Li(DMC)_5]^+$  foram corrigidas através do método BSSE. Outro método aplicado, paralelamente, na correção das energias de ligação dos complexos é o ZPVE.

Tabela 1. Energias de ligação das interações do DMC com o íon lítio.

		)		
Reação	Ab Initio	Ab Initio c/ ZPVE	BSSE	BSSE c/ ZPVE
$Li^+ + 1 DMC \rightarrow [Li(DMC)]^+$	-6,9926	-6,0325	-49,8650	-48,9049
$Li^+ + 2 DMC \rightarrow [Li(DMC)_2]^+$	-37,5871	-38,3632	-92,4638	-93,2398
$Li^+\!+\!3\ DMC \rightarrow [Li(DMC)_3]^+$	-1,8780	-2,2167	-38,6352	-38,9739
$Li^+ + 4 \text{ DMC} \rightarrow [Li(DMC)_4]^+$	-0,2205	-0,4507	-8,6514	-8,8817
$Li^+ + 5 DMC \rightarrow [Li(DMC)_5]^+$	+1,0217	+1,0639	+1,0304	+1,0726



Figura 3. (A) Primeira camada de solvatação do íon lírio em DMC e (B) primeira camada de solvatação com o acréscimo de uma molécula do DMC.

A energia de ligação tende a aumentar à medida que o número de ligantes do DMC aumenta na camada de solvatação do íon lítio até que esta camada se torna saturada quando quatro moléculas do solvente são adsorvidas pelo íon. A energia de ligação elevada no complexo  $[Li(DMC)_{s}]^{+}$ mostra que a quinta molécula não interage de forma direta com o íon lítio e esta situa-se apenas nas proximidades da camada de solvatação. A energia de ligação mais baixa se encontra no complexo  $[Li(DMC)_{2}]^{+}$  e isso se deve ao fato de as moléculas do DMC se encontrarem geometricamente a uma distância máxima, de maneira que o impedimento estérico é mínimo, cujo ângulo é, aproximadamente, 180°.

As energias de ligação observadas na interação Li<sup>+</sup>– DMC são inferiores, por exemplo, às energias de ligação na interação Li<sup>+</sup>–EC<sup>36</sup>, o que demonstra que o transporte do íon lítio através da solução eletrolítica de dimetilcarbonato é eficiente, já que o caroço formado na primeira camada de solvatação não é uma estrutura rígida a ponto de prender o íon em seu interior e dificultar sua liberação para os eletrodos do dispositivo durante o processo carga/descarga.

A simulação do complexo [Li(DMC)]<sup>+</sup> via dinâmica molecular de Car-Parrinello concorda tanto com os resultados obtidos pelos cálculos ab initio deste trabalho, quanto com os resultados obtidos experimentalmente.37 São observadas três estruturas conformacionais para a molécula do dimetilcarbonato: a estrutura cis-cis-DMC, a cis-trans-DMC e trans-trans-DMC. O confôrmero cis-cis corresponde à estrutura mais estável dentre as três estruturas apresentadas e em soluções do dimetilcarbonato estes confôrmeros coexistem em equilíbrio, sendo a conformação cis-cis a mais observada. Na camada de solvatação do íon lítio com as moléculas do DMC, as interações mais favorecidas ocorrem com o confôrmero mais polar, que é o cis-trans-dimetilcarbonato, uma vez que seu dipolo elétrico é mais elevado devido à sua estrutura, proporcionando uma interação mais eficiente com o íon.



Figura 4. Gráficos das energias de ligação do íon lítio com o solvente dimetilcarbonato em nível ab initio com as correções BSSE e ZPVE.



Figura 5. As estruturas conformacionais para a molécula do dimetilcarbonato.



Figura 6. Funções de distribuição radial de pares para a interação do íon lítio em dimetilcarbonato na primeira camada de solvatação.

Tabela 2. Propriedades estruturais das moléculas do dimetilcarbonato na primeira camada de solvatação do íon lítio nos níveis de teoria DFT/B3LYP/6-31G\* e dinâmica molecular de Car-Parrinello.

Conformações da Estrutura [Li(DMC)₄] <sup>+</sup>								
cis-cis-dimetilcarbonato			cis-trans-Dimetilcarbonato					
Propriedades Estruturais		Teoria		Propriedades	Teoria			
		Car-	DFT/B3LYP/	Estruturais	Car-	DFT/B3LYP/		
		Farmeno	0-31G			4.0007		
Comprimentos de Ligação (Å)		2,1693	1,9418		2,0071	1,9987		
	$O_2 = C_1$	1,2369	1,2338	$O_{2'} = C_{1'}$	1,2354	1,2376		
	C <sub>1</sub> – O <sub>3</sub>	1,3547	1,3427	C <sub>1'</sub> – O <sub>3'</sub>	1,3515	1,3451		
	C <sub>1</sub> – O <sub>5</sub>	1,3524	1,3434	C <sub>1'</sub> – O <sub>5'</sub>	1,3556	1,3459		
	O <sub>3</sub> - C <sub>4</sub>	1,4836	1,4587	O <sub>3'</sub> – C <sub>4'</sub>	1,4890	1,4709		
	$O_5 - C_6$	1,4820	1,4591	O <sub>5'</sub> – C <sub>6'</sub>	1,4858	1,4650		
	Li O8	2,0855	1,9689	Li O8'	2,0801	1,9876		
	$O_8 = C_7$	1,2367	1,2390	O <sub>8'</sub> = C <sub>7'</sub>	1,2339	1,2361		
	C <sub>7</sub> – O <sub>9</sub>	1,3512	1,3428	C <sub>7'</sub> – O <sub>9'</sub>	1,3536	1,3465		
	C7 – O11	1,3502	1,3443	$C_{7'} - O_{11'}$	1,3573	1,3457		
	O <sub>9</sub> - C <sub>10</sub>	1,4776	1,4585	O <sub>9'</sub> - C <sub>10'</sub>	1,4924	1,4706		
	O <sub>11</sub> – C <sub>12</sub>	1,4771	1,4581	$O_{11'} - C_{12'}$	1,4900	1,4656		
Ângulos de Ligação (°)	Li O <sub>2</sub> = C <sub>1</sub>	153,5663	166,9581	Li O <sub>2'</sub> = C <sub>1'</sub>	141,9526	135,9718		
	$O_2 = C_1 - O_3$	125,9001	125,5256	$O_{2'} = C_{1'} - O_{3'}$	121,0006	121,2915		
	$O_2 = C_1 - O_5$	125,9398	126,1721	$O_{2'} = C_{1'} - O_{5'}$	125,2105	125,1572		
	$C_1 - O_3 - C_4$	117,3822	115,9713	$C_{1'} - O_{3'} - C_{4'}$	120,9410	119,4619		
	$C_1 - O_5 - C_6$	117,6500	116,0663	$C_{1'} - O_{5'} - C_{6'}$	117,9860	116,4504		
	Li O <sub>8</sub> = C <sub>7</sub>	155,6965	155,0743	Li O <sub>8'</sub> = C <sub>7'</sub>	148,1233	141,5544		
	$O_8 = C_7 - O_9$	125,8436	125,3756	$O_{8'} = C_{7'} - O_{9'}$	120,6013	121,3544		
	$O_8 = C_7 - O_{11}$	125,5569	126,4220	O <sub>8'</sub> = C <sub>7'</sub> - O <sub>11'</sub>	124,9422	125,1753		
	$C_7 - O_9 - C_{10}$	117,6151	115,9507	$C_{7'} - O_{9'} - C_{10'}$	121,1775	119,2891		
	$C_7 - O_{11} - C_{12}$	117,3790	116,1302	$C_{7'} - O_{11'} - C_{12'}$	118,0337	116,3402		
	O <sub>2</sub> Li O <sub>8</sub>	111,6738	111,0459	O2' *** Li *** O8'	108,7477	112,5039		
	O <sub>2</sub> Li O <sub>2'</sub>	103,5938	105,7854	O <sub>8</sub> Li O <sub>8'</sub>	101,5398	106,2130		
	O2 Li O8.	117,5001	105,0248	O <sub>2'</sub> Li O <sub>8</sub>	106,7915	115,8132		



Figura 7. As estruturas cis-cis-dimetilcarbonato e cis-trans-dimetilcarbonato na primeira camada de solvatação.

O íon lítio interage preferencialmente com o átomo de oxigênio carbonílico da molécula do dimetilcarbonato, onde as funções de distribuição radial de pares,

$$g_{ij}(r) = \frac{\sum_{i,j} \delta(r - r_{ij})}{4\pi r^2 \rho_j dr},\tag{7}$$

foram utilizadas para realizar esta observação, m que r<sub>ii</sub> é a distância entre o íon lítio e os outros átomos do dimetilcarbonato e p<sub>i</sub> é a densidade do j-ésimo átomo do dimetilcarbonato. Os gráficos de distribuição radial de pares apontam que o íon lítio se encontra fortemente coordenado pelo átomo de oxigênio carbonílico do DMC, a uma distância de 2,1 angströns (Fig.6(A)). Já as interações do íon lítio aos átomos de carbono do grupo carbonila apresentam baixa intensidade, mostrando que o íon sobrepõe levemente e de forma dinâmica a nuvem eletrônica nestes átomos (Fig.6(B)). Finalmente, observa-se que não ocorrem interações entre o íon lítio e os átomos de hidrogênio do solvente, uma vez que os hidrogênios são eletronicamente deficientes, atuando como ácidos (Fig.6(C)).



Figura 8. Energias produzidas pela simulação em dinâmica molecular de Car-Parrinello para a primeira camada de solvatação, com massa fictícia  $\mu = 300$ u.a. e tempo de simulação  $\Delta t = 0,12$  ps.

As propriedades estruturais das moléculas do dimetilcarbonato para a primeira camada de solvatação se encontram na Tabela 2. Os átomos do dimetilcarbonato se encontram enumerados para melhor identificação na Tabela. Os comprimentos médios para as ligações Li  $\cdots$ 0, C=0, O-CO e O-CH<sub>3</sub> para as moléculas do dimetilcarnonato presentes na camada de solvatação do lítio são, respectivamente, 2,09, 1,24 1,35 e 1,48 angströns, enquanto que os valores médios para os ângulos 0  $\cdots$  Li  $\cdots$  0 e Li  $\cdots$  0=C são, respectivamente, 108,31° e 149,83°.

Os orbitais de fronteira da estrutura da camada de solvatação apontam que os orbitais Homo -2, Homo -1 e Homo indicam a presenca dos orbitais  $\pi$  ao redor dos átomos de oxigênio no cis-cis-dimetilcarbonato. Os orbitais Homo -2 mostram os lóbulos dos orbitais  $\pi$  sobre os átomos de oxigênio carbonílicos dos confôrmeros cis-cis. Já nos confôrmeros cis-trans observam-se apenas pequenos lóbulos de orbitais sobre os átomos de oxigênio. A partir dos orbitais Homo <sup>-1</sup>, observam-se ligações  $\pi$  OC – O, em que aparece um nó na região do átomo de carbono. Novamente, aparecem pequenos lóbulos de orbitais  $\pi$  sobre os átomos de oxigênio no confôrmero cis-trans do dimetilcarbonato. O orbital Homo produz dois lóbulos bastante grandes centrados no átomo de oxigênio carbonílico e muito próximos ao íon lítio. Observam-se, também, os orbitais que contribuem com a formação das ligações  $\sigma$  em OC - O e O - CH<sub>2</sub>. Nenhum orbital molecular participa da interação Li<sup>+</sup> ... DMC. Os orbitais Lumo produzidos na região do íon lítio na estrutura [Li(DMC)]<sup>+</sup> não contribuem para a estrutura da camada de solvatação do complexo  $[Li(DMC)_{4}]^{+}$ .

Além do mais, cálculos de ordem de ligação, realizados para as ligações na estrutura da primeira camada de solvatação, revelaram que as ordens para as seguintes ligações O = C, OC - O,  $O - CH_3$  e Li ··· OC correspondem, respectivamente, a 1,57, 1,07, 0,86 e 0,06. Estes valores indicam a existência de uma ligação ressonante no grupo carbonila e apontam que o íon lítio apenas interage eletrostaticamente com os átomos de oxigênio carbonílicos da molécula do dimetilcarbonato, uma vez que o valor encontrado para a sua ordem de ligação é muito baixo, não indicando uma ligação covalente.

Durante a simulação, pela dinâmica molecular de Car-Parrinello, foram obtidas as energias cinéticas eletrônicas e iônicas para a estrutura do complexo [Li(DMC)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, comparadas no gráfico da Fig.9(a). Neste, observa-se que a separação adiabática ocorreu com uma diferenca de energia média de 0,05 kcal.mol<sup>-1</sup>, mostrando que as funções de onda permaneceram em seu estado fundamental durante toda a simulação. Os termostatos de Nosé-Hoover permitiram que a temperatura da cela de simulação se mantivesse oscilando em torno dos 27,33 °C, a energia total média do sistema oscilou em torno de -176,77.10-3 kcal.mol<sup>-1</sup> e a energia do sistema foi conservada, resultando em uma camada de solvatação estável em toda a simulação. Observe que as oscilações nos gráficos da Fig.9 tenderam a se estabilizar, com o avanço da simulação. Isto ocorreu, uma vez que a estrutura da primeira camada de solvatação não se encontrava inicialmente definida, mesmo com o sistema previamente estabilizado. À medida que a estrutura da camada de solvatação foi se estabilizando ao longo da simulação, as energias do sistema também se estabilizaram.

# Conclusão

De acordo com os cálculos ab initio e pela simulação em dinâmica molecular de Car-Parrinello, demonstrou-se que a primeira camada de solvatação do íon lítio em dimetilcarbonato está definida, de maneira que o íon lítio apresenta um número de coordenação igual a quatro, formando um arranjo tetraédrico. As interações ocorridas entre o íon lítio e os átomos de oxigênio carbonílicos, nesta estrutura, não produzem orbitais moleculares e foi demonstrado que a ordem de ligação dada em Li ··· O corresponde a um valor muito baixo, indicando que estas interações são puramente eletrostáticas com baixo caráter covalente. O transporte do íon lítio ocorrido na solução eletrolítica, nas reações de óxido-redução geradas entre os eletrodos de uma bateria recarregável no processo de carga/ descarga, é facilitado, gracas a esse baixo caráter covalente, uma vez que as interações Li ··· O não aprisionam o íon lítio no caroco formado pelo solvente.

# Referências

- Megahed, S. e Scrosati, B. Lithium-ion rechargeable batteries. Journal of Power Sources, vol. 51, pág. 79, 1994.
- Megahed, S. e Ebner, W. Lithium-ion battery for electronic applications. Journal Power Sources, vol. 54, pág. 155, 1995.
- Kobayashi, S. et. al. Kinetic studies on the Li ion transfer at the electrolyte interface. The Electrochemical Society, vol. 29, pág. 204, 2003.
- Wang, Q.S. et. al. Micro calorimeter study on the thermal stability of lithium-ion battery electrolytes. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, vol. 19, pág. 561, 2006.
- Pesquero, N. C. et. al. Materiais cerâmicos de inserção aplicados à bateria de íon lítio. Cerâmica, vol. 54, pág. 233, 2008.
- Varela, H. et. al. Materiais para cátodos de baterias secundárias de lítio. Química Nova, vol. 25, pág. 287, 2002.
- Koksbang, R. et al. Cathode materials for lithium rocking chair batteries. Solid State Ionics, vol. 84, pág. 1, 1996.
- Wang, M. e Navrotsky, A. Enthalpy of formation of LiNiO2, LiCoO2 and their solid solution, LiNi1-xCoxO2. Solid State Ionics, vol. 166, pág. 167, 2004.
- Matsunaga, T. et. al. Development of polyaniline-lithium secondary battery. Polymers Advanced Technologies, vol. 1, pág. 33, 1990.
- Kerr, T. A.; WU, H. e Nazar, L. F. Concurrent polymerization and insertion of aniline in molybdenum trioxide: formation and properties of a [poly(aniline)]0,24MoO3 nanocomposite. Chemistry of Materials, vol. 8, pág. 2005, 1996.
- 11. Sasaki, T. et. al. Formation mecanism of alkil dicarbonates in Li-Ion cells. Journal of Power Sources, vol. 150, pág. 208, **2005**.
- Azuma, H. et. al. Advanced carbon anode materials for lithium ion cells. Journal of Power Sources, vol. 81-82, pág. 1, 1999.
- Dresselhaus, M.S. e Dresselhaus, G. Intercalation compounds of graphite. Advances in Physics, vol. 30, pág. 139, 1981.
- Ferg, E. et. al. Spinel anodes for lithium-ion batteries. Journal of Electrochemitry Society, Vol. 141, pág. L147, 1994.
- Huggins, R. A. Lithium alloy negative electrodes. Journal of Power Sources, vol. 81-82, pág. 13, 1999.
- Luo, Z. et. al. High performance silicon carbon composite anode materials for lithium ion batteries. Journal of Power Sources, vol. 189, pág. 16, 2009.
- Blomgren, G. E. Electrolytes for advanced batteries. Journal of Power Sources, vol. 81-82, pág. 112, 1999.
- 18. Tobishima, S. et. al. Ethylene carbonate-based electrolytes for

rechargeable lithium batteries. Journal of Power Sources, vol. 26, pág. 449, **1989**.

- Naejus, R. et. al. Ion solvation in carbonate-based lithium battery electrolyte solutions. Electrochimica Acta, vol. 43, pág. 275, 1998.
- Tobishima, S. e Yamaki, J. Electrolytic characteristics of mixed solvent electrolytes for lithium secondary batteries. Electrochimica Acta, vol. 28, pág. 1067, 1983.
- Ein-eli, Y. Dimethyl carbonate (DMC) electrolytes The effect of solvent purity on Li-ion intercalation into graphite anodes. Electrochemistry Communications, vol. 4, pág. 644, 2002.
- Tobishima, S. et. al. Ethylene carbonate/ether solvents for electrolytes in lithium secondary batteries. Journal of Power Sources, vol. 20, pág. 293, 1987.
- Besenhard, J. O. The electrochemical preparation and properties of ionic alkali metal and NR4 graphite intercalation compounds in organic electrolytes. Carbon, vol. 14, pág. 111, 1976.
- Billaud, D.; Henry, F. X. e Willmann, P. Dependence of the morphology of graphitic electrodes on the electrochemical intercalation of lithium ions. Journal of Power Sources, vol. 54, pág. 383, 1995.
- ALDER, B. J. e WAINWRIGTH, T. E. Phase transition for a hard sphere system. Journal Chemical Physics, vol. 27, pág. 1208, 1957.
- Gibson, J. B. et. al. Dynamics of radiation damage. Physics Review, vol. 120, pág. 1229, 1960.
- Car, R. e Parrinello, M. Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory. Physical Review Letters, vol. 55, pág. 2471, 1985.
- Marx, D. e Hutter, J. Ab Initio Molecular Dynamics Basic Theory and Advanced Methods. Cambridge: Cambridge University Press, 2009.
- Hohenberg, P; Kohn, W. Inhomogeneous electron gas. Physical Review, vol. 136, pág. B864, 1964.
- Kohn, W. e Sham, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation Effects. Physical Review, Vol. 140, pág. A1133, 1965.
- Payne, M. C. et. al. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: Molecular dynamics and conjugate gradients. Review of Modern Physics, vol. 64, pág. 1045, 1992.
- Verlet, L. Computer "experiments" on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules. Physical Review, vol. 159, pág. 98, 1967.
- Anderson, H.c. Rattle A velocity version of the SHAKE algorithm for molecular-dynamics calculation. Journal of Computational Physics, vol. 52, pág. 24 (1983).

- Hamann, D. R., Schlüter, M. e Chiang, C. Norm-conserving pseudopotentials. Physical Review Letter, vol. 43, pág. 1494, 1979.
- Vanderbilt, D. Optimally smooth norm-conserving pseudopotentials. Physical Review B, vol. 32, pág. 8412, 1985.
- 36. Borodin, O. e Smith, G. D. Development of many-body polarizable force fields for Li-battery applications: 2. LiTFSI-doped oligoether, polyether, and carbonate-based electrolytes. Journal Physical Chemistry B, vol. 110, pág. 6293, 2006.
- Soetens, J. C. et. al. Molecular dynamics simulation and X-ray diffraction studies of ethylene carbonate, propylene carbonate and dimethyl carbonate in liquid phase. Journal of Molecular Liquids, vol. 92, pág. 201, 2001.

# Antonio S. N. Aguiar<sup>1</sup> & Solemar S. Oliveria<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Anhanguera Educacional de Anápolis, 75040-080, Anápolis, GO, Brasil.

<sup>2</sup>Universidade Estadual de Goiás, 75001-970, Anápolis, GO, Brasil.

\*E-mail: solemar@ueg.com.br