Artigo Convidado 2

Eficiência, Aplicabilidade, Desafios e Perspectivas Acerca das Baterias de Lítio Enxofre: Avaliação de Indicadores Científicos e de Interações Moleculares

Fernando C. Oliveira, Lauriane G. Santin & Solemar S. Oliveira

Uma tecnologia que promete minimizar os impactos ambientais e aumentar a autonomia das baterias de smartphones e carros elétricos vem ganhando destaque entre pesquisadores do mundo todo. Em função disso, elencou-se a eficiência das Baterias de Lítio Enxofre (BLE) por meio de uma revisão bibliográfica. Realizou-se um estudo cienciométrico das publicações relacionadas às BLE, utilizando a coleção principal da base de dados Scopus, da editora Elsevier, em uma busca pelo termo "Lithium sulfur battery", considerando o período de 1960 a 2021. Desde 2012 até 2020, ocorreu um aumento do número de publicações. O país com maior número de publicações nessa área é a China, com cerca de 6500 documentos. Durante o levantamento bibliográfico da aplicabilidade e dos desafios acerca dessa tecnologia, percebeu-se que a eficiência do ciclo dessas baterias depende fortemente dos solventes utilizados. Avaliou-se a reatividade da solução por meio do estudo das propriedades geometricas dos solventes DIOX e DME. A solução 1:1 de DIOX e DME cumpre o requisito de baixa reatividade entre os solventes, garantindo a estabilidade dessa solução, característica importante para a escolha de solventes na fabricação de BLE.

Palavras-chave: cienciometria; dinâmica molecular; Car-Parrinello.

A technology that promises to minimize environmental impacts and increase the autonomy of smartphones and electric cars batteries has been gaining prominence among researchers around the world. As a result, the efficiency of Lithium Sulfur Batteries (LSB) was listed through a literature review. A scientometric study of publications related to LSB was carried out, using the main collection of the Scopus database, from the publisher Elsevier, in a search for the term "Lithium sulfur battery", considering the period from 1960 to 2021. From 2012 to 2020 occurred an increase in the number of publications. The country with the highest number of publications in this area is China, with about 6500 documents. During the bibliographic survey of the applicability and challenges of this technology, it was noticed that the efficiency of the cycle of these batteries strongly depends on the solvents used. The reactivity of the solution was evaluated through the study of the geometric properties of the solvents DIOX and DME. The 1:1 solution of DIOX and DME meets the requirement of low reactivity between solvents, ensuring the stability of this solution, an important characteristic for the choice of solvents in the manufacture of LSB.

Keywords: *scientometrics; molecular dynamics; Car-Parrinello.*

Introdução

No Brasil, diversos investimentos têm sido feitos para a produção de Baterias de Lítio Enxofre (BLE) visando à inserção do país no mercado de mobilidade elétrica, que possui projeção de crescimento nos próximos anos. Grandes empresas como a Oxis, a fabricante de baterias Moura, a desenvolvedora de sistemas de células a combustível Electrocell, a Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração e a Toshiba, planejam se estabelecer nesse segmento. A primeira fábrica do mundo desse tipo de bateria deverá ser inaugurada em 2022, pela Oxis Brasil. O principal interesse das empresas nessas baterias é o carregamento mais rápido e uma maior durabilidade. Dessa maneira, o uso dessas baterias irá revolucionar o mercado automobilístico. uma vez que será possível desenvolver veículos elétricos com carregamento rápido e baterias de longa duração (ZAPAROLLI,2019) 1.

Considerando o seu funcionamento, as baterias podem ser classificadas em dois tipos: baterias primárias e baterias secundárias. As baterias primárias possuem sistemas não recarregáveis, ocasionados por reações paralelas que provocam o comprometimento da estabilidade da célula, como por exemplo as baterias de zinco/dióxido de manganês (Leclanché), zinco/óxido de prata e lítio/dióxido de enxofre. As baterias secundárias são constituídas por sistemas recarregáveis, de modo que as reações eletroquímicas podem ser revertidas por meio da aplicação de uma corrente externa (PESQUERO et al. 2008; (KANG, W., et al, 2016)^{2,3}. Para ser considerada recarregável, a bateria deve ser capaz de suportar no mínimo 300 ciclos completos de carregamento e descarregamento, mantendo pelo menos 80% da sua capacidade de armazenamento inicial (BOCCHI et al., 2019)4. Alguns exemplos de baterias recarregáveis são: baterias chumbo/ácido, baterias de cádmio/óxido, baterias de níquel e baterias de íons lítio (PESQUEROet al. $2008)^2$.

As BLE são compostas por um ânodo (eletrodo negativo) de metal de lítio, um eletrólito orgânico

(condutor apropriado) e um cátodo (eletrodo positivo) composto de enxofre. A operação começa com a descarga, devido ao cátodo estar em estado carregado. Nessa etapa, o metal de lítio no eletrodo negativo é oxidado, produzindo assim os íons de lítio e elétrons. Os íons de lítio produzidos irão se mover para o eletrodo positivo através do eletrólito internamente. Enquanto os elétrons viajam para o eletrodo positivo, através do circuito elétrico externo, é gerada uma corrente elétrica. Ocorre, então, a redução do enxofre para produção de sulfeto de lítio, aceitando os íons de lítio e elétrons no eletrodo positivo. Reações reversas ocorrerem durante a carga (AURBACH, *et al*, 2009; MANTHIRAM et al., 2014)⁶.

O lítio é um metal leve e de alta densidade energética, ou seja, capaz de concentrar mais energia em um espaço menor quando comparado com as baterias de níquelcádmio utilizadas nos primeiros celulares e notebooks ou as automotivas convencionais de chumbo-ácido, empregadas para acionar o motor de veículos a combustão (ZAPAROLLI, 2019)¹.

Fatores específicos como condutividade aceitável, alta solubilidade de polisulfídios e atividade eletroquímica são determinantes na otimização da composição do eletrólito de BLE (KANG, W., *et al*, 2016)³. Segundo a literatura, os solventes mais utilizados na composição do eletrólito de BLE são o DIOX (1,3 *dioxolane*), cuja estrutura química é (CH₂)₂O2CH₂ e o DME (1,2 *dimethoxyethane*), cuja estrutura química é (C₄H₁₀O₂) (Figura 1 e 2) (SCHEERS et al., 2014)⁷.

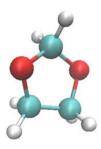


Figura 1: Estrutura molecular do solvente DIOX. Fonte: O autor.

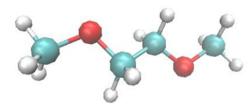


Figura 2: Estrutura molecular do solvente DME. Fonte: O autor.

A literatura sugere que a eficiência do ciclo das células BLE depende fortemente dos solventes utilizados, especialmente das propriedades de nível molecular. Sabese que alterações na concentração dos solventes mudam significativamente as características como a viscosidade, solubilidade e atividade eletroquímica dos sais de enxofre nas BLE (SCHEERSet al., 2014)7. Em função disso, estudos de Dinâmica molecular de solventes relatados na literatura são de fundamental importância para subsidiar estudos de natureza experimental e para somar-se aos esforços no intuído de compreender a natureza desses processos em escala atômica. Neste sentido, sabe-se que a análise das características geométricas dos solventes mais utilizados no desenvolvimento das BLE é de fundamental importância para o desenvolvimento desses dispositivos, visto que outros trabalhos vêm sendo desenvolvidos utilizando a dinâmica molecular como ferramenta para elucidar processos e reações intermoleculares no estudo das BLS (Park,et al, 2018)8. Para compreender como as pesquisas relacionadas as baterias de lítio enxofre se comportaram nos últimos anos foi realizado um estudo cienciométrico. Segundo Quandt et al., (2009)9 a cienciometria estuda a emergência e crescimento de áreas científicas, a formação de recursos humanos e compilações de indicadores científicos.

DINÂMICA MOLECULAR

A Dinâmica molecular baseia-se na mecânica clássica, e utiliza a segunda lei de Newton para prever a dinâmica de um sistema composto de muitas partículas clássicas interagindo através de um potencial em intervalos de tempo em um volume preestabelecido de acordo com os objetivos da simulação (GUTIERRES,2015)¹⁰. Para se obterem as propriedades macroscópicas de interesse, a aplicação da

mecânica estatística é requerida, a qual tem a função de calcular propriedades observáveis macroscópicas (pressão, energia interna, volume, temperatura, entropia, energia livre etc.), a partir de outras microscópicas (NAMBA *et al.*, 2008)¹¹.

A Dinâmica molecular clássica é muito utilizada na análise de sistemas moleculares por ser capaz de tratar sistemas grandes e um menor tempo computacional, mas não é eficiente para descrever propriedades que dependem intrinsicamente do comportamento dos elétrons, como por exemplo, efeito de tunelamento quântico. Em função disso, a Dinâmica molecular clássica não é ideal para o estudo de sistemas eletrônicos, porque realiza cálculos sem considerar a estrutura eletrônica do sistema. Para esses estudos, utiliza-se a técnica da Dinâmica Molecular Ah Initio (DMAI), que permite realizar uma conexão entre o cálculo da estrutura eletrônica e descrição das propriedades físicas do sistema (MARX & HUTTER,2009)12. Na técnica de DMAI, os núcleos são tratados como partículas clássicas (contribuição do método de DMC) e os elétrons como partículas quânticas (contribuição dos métodos de estrutura eletrônica).

A DMAI é implementada em vários métodos, entre eles a Dinâmica molecular de Car e Parrinello (DMCP)¹³. Uma das principais características desse método é considerar a energia total do sistema de íons e elétrons interagentes, como uma função da variável clássica para os íons e da variável quântica para os elétrons. Em outras palavras, esse método utiliza física clássica para a descrição do movimento nuclear e a mecânica quântica para a descrição do comportamento eletrônico (MARX & HUTTER,2009)¹².

O método de Car-Parrinello combina o problema da estrutura eletrônica com a dinâmica molecular dos átomos, diferente do esquema de estrutura eletrônica tradicional, que obtém soluções pela diagonalização de matrizes. Uma das vantagens deste método é que ele trata simultaneamente os íons, por meio da mecânica clássica e a estrutura eletrônica por meio da mecânica quântica. Na dinâmica molecular de Car-Parrinello, atualizar os graus de liberdade eletrônicos para cada configuração de íon não envolve uma minimização significativa do funcional de energia de Kohn-Sham (CAR & PARRINELLO, 1985)¹³.

COMPOSIÇÃO E ESTRUTURA GERAL DAS BATERIAS DE LÍTIO ENXOFRE

As baterias de lítio enxofre (BLE) são compostas primordialmente dos elementos lítio e enxofre, além do eletrólito e de outras substâncias. Seu eletrodo positivo é basicamente composto de enxofre em uma grade de carbono, e o eletrodo negativo é feito de metal puro de lítio (VOGT,2018)¹⁴. A reação química dos dois elementos mostra que as baterias de BLE têm uma alta capacidade específica teórica de 1.672 mAh/g, que é dez vezes maior do que as baterias de íons de lítio. A capacidade teórica do lítio metálico como eletrodo é igual a 3.862 mAh/g. A energia específica da bateria de 2.600 Wh/kg é a meta teórica (VOGT,2018; HE & MANTHIRAM,2019)^{14,15}.

O eletrólito é um dos principais componentes que fazem a bateria funcionar normalmente. Sua principal função é transportar efetivamente os íons entre os eletrodos, por isso, o eletrólito necessita de uma alta condutividade iônica, principalmente, para os cátions Li⁺(ALMEIDA,2015)¹⁶. O cátodo é um componente chave para otimizar o funcionamento normal deste tipo de bateria e pode ser obtido de várias maneiras diferentes. Por exemplo, muitos esforços têm sido feitos para melhorar a estrutura do cátodo e sua composição química. Nesse sentido, o enxofre tornouse um material ativo catódico atraente devido ao seu baixo custo, baixo peso equivalente, propriedades não tóxicas e alta capacidade específica teórica (JIN *et al.*, 2003)¹⁷.

O ânodo é uma parte importante do sistema de bateria BLE, porque a estabilidade do ânodo determina a estabilidade de longo prazo do ciclo da bateria BLE. O lítio metálico é usado principalmente como ânodo de baterias de BLE devido ao seu baixo potencial e alta capacidade, resultando em alta densidade de energia. Porém, o lítio metálico é instável quando em contato com eletrólitos orgânicos, o que prejudicará a segurança das baterias recarregáveis à base de lítio metálico (HU, et al., 2014; MANTHIRAM et al., 2014; SHIN, et al., 2013) 18, 6, 19.

A escolha do sal de lítio usado como fonte de lítio para o eletrólito depende da estabilidade química e eletroquímica do ânion e do grau de dissociação do sal em um solvente específico. Altas concentrações de íons de lítio livres têm sido buscadas, mas a reatividade dos ânions requer um bom

desempenho de formação de uma película entre um ânodo fortemente reduzido e uma boa resistência à oxidação (SCHEERS *et al.*, 2014)⁷.

Para que a BLE opere com sucesso, o eletrólito deve atender a muitos requisitos, como alta condutividade iônica, boa solubilidade de polissulfeto, baixa viscosidade, estabilidade eletroquímica, estabilidade química e segurança em relação ao lítio. Na maioria dos casos, o uso de um único solvente orgânico não pode atender facilmente a todos esses requisitos, por isso é muito importante otimizar o eletrólito com base em uma mistura de solventes e aditivos (CHOI *et al.*, 2007; HE & MANTHIRAM, 2019)^{20,15}.

Nas BLE têm dominado a mistura binária de 1,3-dioxolano (DIOX - $(CH_2)_2O_2CH_2$) e 1,3-dimetoxietano (DME - $C_4H_{10}O_2$) na proporção de 1:1. O soluto tem de ser capaz de formar uma solução estável sem reagir com os materiais ativos dos elétrodos.(ALMEIDA,2015)¹⁶. O DME é um éter líquido, com alta tensão superficial. Sua temperatura de ebulição é mais elevada, a 85°C, é altamente volátil, inflamável e tóxico a longo prazo. Por causa de sua baixa viscosidade, geralmente, é escolhido como o eletrólito. DIOX é um acetal heterocíclico, altamente inflamável, com ponto de ebulição a 75°C, MM = 74 (MANGINI,2020)²¹.

A proporção de DME e DIOX na mistura de 1:1 pode evitar os problemas inerentes dos compostos individuais. DIOX exibe alta mobilidade de íons e efetivamente reduz a viscosidade do meio eletrolítico, enquanto a presença de sal de lítio prejudica seu desempenho em uma porcentagem desprezível. No entanto, esse solvente sozinho não é suficiente para dissolver o sal de lítio. Por isso, o DME deve ser misturado, pois embora seja menos eficiente nesse aspecto, o DME tem maior capacidade de dissociação e sua adição não causa alteração significativa da viscosidade (KIM; JEONG,2011)²².

PRINCIPAIS UTILIZAÇÕES DAS BLE E TENDÊNCIAS DE MERCADO

As baterias de lítio enxofre são o tipo de bateria mais promissora segundo dados de patenteamento, com uma taxa de crescimento de 33,3%, a maior taxa de crescimento dentre todas as baterias (TÁVORA, 2016) ²³. No entanto, para que ocorra a adoção de células BLE algumas características

precisam ser melhoradas, incluindo a aprimoração do ciclo de vida dessas baterias, capacidade de taxa aumentada e densidade de energia volumétrica reduzida

Segundo Fotouhi *et al.* (2017)²⁴ ,espera-se que os mercados das baterias de BLE se expandam e seja a bateria mais utilizada na área aeroespaciais e espaciais. Outro setor com interesse no uso dessas baterias é o de desenvolvimento de veículos aéreos não tripulados de longa duração e elevadas altitudes. Estes veículos voam na estratosfera, e utilizam painéis solares para proporcionar ao seu sistema de propulsão cargas úteis, e recarregar suas baterias durante o dia. As baterias serão utilizadas para alimentar o sistema à noite.

Algumas características das baterias de BLE como peso leve e segurança aprimorada são vantajosas para a área espacial, em que normalmente a energia é preferida em relação à potência. Atualmente, as fontes de bateria disponíveis são pesadas, reduzindo a função que podem desempenhar nas aplicações de aviação e espaciais. Sendo assim, a aplicação no setor aeroespacial é potencialmente a oportunidade mais transformadora oferecida pelas células BLE (TÁVORA,2016)²³.

Outra possível aplicação das baterias de BLE é em drones de curta duração. Podendo ser utilizados para lazer, mapeamento, entregas ou fotografia, o que tornaria esses equipamentos capazes de voar por mais tempo, além de aumentar sua capacidade de carga. Os drones maiores, utilizados para serviços de segurança e outras tarefas, que possuem um tempo de vôo de 8 a 10 horas, também poderiam receber essas baterias. O mercado de veículos automotores pesados, também poderá ser influenciado pelas baterias BLE, assim como mercados que no momento ainda não estão sendo cogitados (FOTOUHI *et al.*, 2017)²⁴.

Metodologia

A análise do interesse científico pelas BLE foi feita por meio de um estudo cienciométrico, que foi realizado utilizando a coleção principal da base de dados Scopus, da editora Elsevier, em uma busca pelo termo "Lithium sulfur battery". A busca foi realizada em títulos de artigos, resumos e palavras-chave, entre os anos de 1960 até o

dia 15 de maio de 2021. Foram analisados o número de publicações por ano, os países de publicação, as instituições e os principais periódicos que mais se interessam pelo tema.

Para a DM, inicialmente, foram definidos os sistemas a serem simulados: Uma molécula do solvente DIOX e outra do DME. Foram realizadas 3 simulações: DIOX em fase gasosa (uma molécula apenas), DME em fase gasosa (uma molécula apenas) e DIOX e DME em solução 1:1, sendo 3 moléculas de DIOX e 3 de DME. Para a realização da simulação computacional ab initio de DMCP foi utilizado o código computacional CPMD (CPMD, 1997-2001)²⁵. A função de onda eletrônica foi levada para o mínimo de energia, já que a DMCP não é feita para estados excitados. A dinâmica foi realizada, através da integração das equações de movimento, utilizando o algoritmo Verlet (VERLET, 1967)²⁶ tanto para o sistema eletrônico quanto para o sistema iônico. A estrutura eletrônica foi tratada dentro da aproximação do gradiente generalizado para a DFT. Os elétrons do caroco foram tratados através dos pseudopotenciais ultrasoft de Vanderbilt (VANDERBILT, 1990)²⁷, enquanto os elétrons de valência foram representados pelo conjunto de funções de base de ondas planas. O parâmetro de massa fictícia µ utilizado foi 400 a.u. e o passo de integração Δt foi de 5 a.t.u. Foi utilizado uma temperatura de 300 K para controle do sistema iônico. A temperatura do sistema eletrônico não foi controlada. As coordenadas das posições atômicas do sistema foram coletadas a cada 10 passos de integração (1,21 fs) durante os 300 mil passos de simulação computacional atingidos para ambos os sistemas em fase gasosa e 46 mil passos em solução DIOX-DME. Para a determinação dos comprimentos de ligação e ângulos de ligação foi utilizado o software GQTEA. Essa análise foi feita para ambos os sistemas em fase gasosa.

Resultados

ANÁLISE DO INTERESSE CIENTÍFICO PELAS BATERIAS DE LÍTIO ENXOFRE

Foi realizada uma busca na base de dados Scopus, da editora Elsevier, pelo termo "*Lithium sulfur battery*" a fim de compreender quais as principais áreas que se interessam pelo desenvolvimento das baterias de lítio enxofre e

avaliar parâmetros como quantidade de publicação, ano de publicação, países de origem de fabricação e principais instituições que publicam sobre o tema.

De 1970 até 2021, foram publicados 10746 trabalhos relacionados às baterias de lítio enxofre. Em 2009, um trabalho publicado por Ji, Lee e Nazar (2009)²⁸ conseguiu demonstrar que as baterias recarregáveis de lítio enxofre possuem funcionamento robusto e com alto desempenho, potencializando a aplicação deste tipo de baterias. O que despertou ainda mais o interesse da comunidade científica e das empresas. Possivelmente, esse foi um dos principais motivos da multiplicação de artigos publicados sobre o tema. Em 2011, com cerca 97 trabalhos publicados, o dobro do ano anterior. Desde então, o número de publicações aumenta a cada ano, sendo publicados em 2020 mais de 2000 trabalhos e, em 2021 até o momento, foram publicados 998 trabalhos (Figura 3).

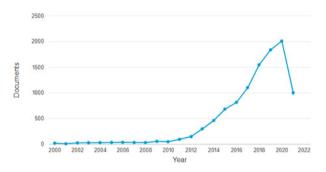


Figura 3: Publicações de trabalhos sobre bateria de lítio enxofre por ano. Fonte: Scopus²⁶ (2021).

O interesse pela produção de trabalhos relacionados às BLE foi estimulado em 2018 também pelo anúncio da primeira fábrica em escala industrial dessas baterias. Segundo Zaparolli (2019)¹, esse projeto deverá ser instalado no Brasil e é liderado pela Companhia de Desenvolvimento de Minas Gerais (Codemge), em parceria com a Oxis Energy, uma companhia inglesa. O início das operações é previsto para 2022 com uma produção anual de 300 mil células de bateria no primeiro ano e 1,2 milhão no segundo.

Os principais jornais científicos que publicam sobre as baterias de lítio enxofre estão apresentadas na Figura 4. Dentre eles, podemos destacar: ACA applied Materials and Interfaces, Journal Of Power Sources e Advanced Energy Materials. Até o ano de 2011, apenas a revista Electrochimica e Journal Of Power Sources publicavam trabalhos relacionados ao tema. E entre os anos de 2017 a 2019, a revista com o maior número de publicações foi a Journal Of Materials Chemistry A. Dentre essas revistas, a que possui maior fator de impacto é a Advanced Energy Materials (25.245), sendo assim, o periódico mais citados da área e o com maior relevância na publicação. Isso demonstra o interesse das engenharias pelo desenvolvimento das baterias de lítio enxofre.

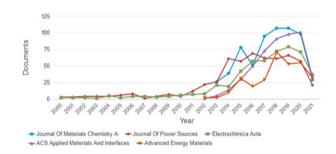


Figura 4: Publicações de trabalhos de bateria de lítio enxofre por fonte de publicação.

Os países que mais publicam sobre baterias de lítio enxofre são: China, Estados Unidos, Coreia do Sul, Japão, Alemanha e Austrália, respectivamente, conforme mostrado na Figura 5. A China é responsável por aproximadamente 60% do total de fabricação sobre o tema. Os Estados Unidos 18% e a Coreia 7%. Os países que mais publicam são os mais interresados no segmento de baterias para mobilidade elétrica (ZAPAROLLI,2019)¹. Segundo Vogt(2018)¹⁴, o número de pesquisadores nas universidades chinesas é possivelmente maior que nos Estados Unidos da América (EUA), onde boa parte dos pesquisadores nas universidades são chineses.

O interesse desses países decorre também das vantagens da aplicação das BLE, como por exemplo, ser

miniaturizável, podendo ser utilizada em equipamentos portáteis e em outros de maior escala, como carros elétricos. Essa última aplicação é importante para o fornecimento de energia limpa, que é atualmente uma preocupação mundial. Isso porque pode contribuir com a redução da emissão de gases provenientes da combustão de derivados de petróleo, que são uma das principais causas do aquecimento global (BOCCHI *et al.*, 2019)⁴.

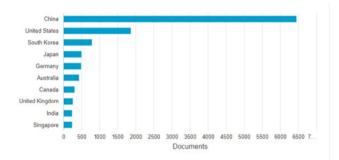


Figura 5: Principais países que publicam trabalhos com o tema de bateria de lítio enxofre.Fonte: Scopus(2021)²⁶.

Em concordância com os resultados encontrados para países de publicação, observa-se que fundações são também as principais responsáveis por patrocinar estudos nessa área. As fundações National natural Science Foundation of China, Ministry of Science and Technology e Ministry of Education of the People's são responsáveis por financiar 53% dos estudos anexados na Scopos (Figura 6).

A National Natural Science Foundation of China criada em 1986 é principal responsável pelo financiamento de pesquisas das baterias de lítio enxofre. Essa instituição passou em 2018 a ser gerida pelo Ministério da Ciência e Tecnologia da China. Os financiamentos são destinados a promoção de pesquisa, fomento de talentos e construção de infraestrutura para pesquisa básica.

De acordo com a Figura 7, as cinco principais áreas em que esses estudos estão cadastrados são: Ciências de Materiais (25,3%), Química (23,2%), Energia (14,5%), Engenharia (12,9%) e Engenharia Química (11,2%). É notória a contribuição das Engenharias na elaboração de estudos que norteiam e complementam o desenvolvimento das baterias de

lítio enxofre, bem como nos avanços tecnológicos referentes à área das baterias. A Ciências de Materiais estuda desde melhoria das principais fontes de energia até novos sistemas de transmissão e preservação, bem como novos produtos e serviços ao consumidor (HAHN, 1994)²⁹.

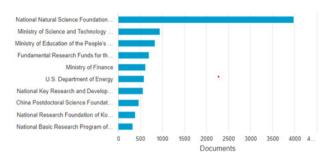


Figura 6: Principais financiadores de trabalhos de bateria de lítio enxofre. Fonte: Scopus(2021)²⁶.

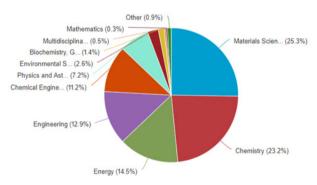


Figura 7: Documentos por área de publicação relacionados à bateria de lítio enxofre. Fonte: Scopus (2021) ²⁶.

O desafio para a engenharia é grande em vários setores, com destaque para a mobilidade elétrica, em que o desenvolvimento de baterias mais eficientes é uma das maiores demandas. Segundo a FGV Energia (2017)³⁰ alguns dos países listados também estabeleceram ou estão discutindo datas para banir carros movidos a combustíveis fósseis: Noruega (meta de vender apenas carros elétricos após 2025), Alemanha (banir veículos à combustão interna - VCIs - após 2030) e Índia (também banir VCIs após 2030).

ANÁLISE DA GEOMETRIA DO SISTEMA

A estrutura da molécula é definida pelo arranjo espacial, em que os átomos se alinham e formam ligações químicas. Este arranjo espacial é definido principalmente pela distância de ligação, ângulo de ligação e ângulo diedro. As estruturas do DIOX e DME são mostradas nas Figuras 8 e 9.

$$H_{5}$$
 H_{6} C_{9} C_{10} C_{10} C_{8} C_{7} C_{8} C_{8} C_{7} C_{8} C_{7} C_{8} C_{8} C_{7} C_{8} C_{8} C_{8} C_{7} C_{8} $C_$

Figura 8: Numeração utilizada para o DIOX (C3H6O2). Fonte: O autor.

$$H_{2}$$
 H_{3}
 C_{11}
 C_{15}
 C_{12}
 C_{13}
 C_{14}
 C_{14}
 C_{14}
 C_{14}
 C_{14}
 C_{14}
 C_{14}
 C_{14}
 C_{15}
 C_{15}
 C_{15}
 C_{16}
 C_{14}
 C_{14}
 C_{15}
 $C_{$

Figura 9: Numeração utilizada para o DME (C4H10O2). Fonte: O autor.

O controle das energias nos sistemas eletrônicos e iônicos é feito para verificar se não houver trocas de energia entre os subsistemas iônico e eletrônico e, portanto, garantir a permanência dos elétrons no estado de menor energia (estado fundamental). Isso garante que os resultados obtidos por meio da dinâmica possuem significado físico confiável (Figura 10 e 11).

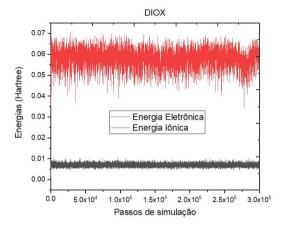


Figura 10: Energias iônica e eletrônica para a simulação do DIOX. Fonte: O autor.

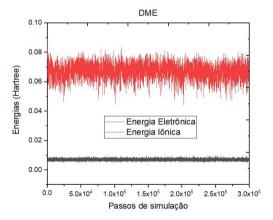


Figura 11: Energias iônica e eletrônica para a simulação do DME. Fonte: O autor.

Como pode ser observado nas Figuras 10 e 11, não houver trocas de energia entre os subsistemas iônico e eletrônico, durante todo tempo das simulações, garantindo que os elétrons não saíram do estado fundamental, em ambos os sistemas simulados. Se as curvas de energias tivessem se cruzado, significaria que os elétrons saíram do estado fundamental e alcaçaram estados excitados, invalidando os resultados de DMCP.

Os comprimentos de ligação aqui analisados são as distâncias entre os átomos da molécula de DIOX. Os valores médios no vácuo e os respectivos desvios estão dispostos na Tabela 1.

Os comprimentos de ligação das moléculas de DIOX que sofreram as maiores variações de acordo com o cálculo do desvio padrão foram $C_7 - C_8$, $C_9 - O_{10}$, $C_9 - O_{11}$, $C_7 - O_{10}$ e $C_8 - O_{11}$, cujos valores de desvio padrão são, respectivamente, 0,0359, 0,0357, 0,0348, 0,0344 e 0,0340.

Os comprimentos de ligação aqui analisados são as distâncias entre os átomos da molécula de DME. Os valores médios no vácuo e os respectivos desvios estão dispostos na Tabela 2.

Os comprimentos de ligação das moléculas de DME que sofreram as maiores variações de acordo com o cálculo do desvio padrão foram $C_{12}-C_{13}$, $C13-H_6$, $C_{13}-O_{16}$, $C_{13}-H_7$ e $C_{12}-O_{15}$, cujos valores de desvio padrão são, respectivamente, 0,0336, 0,0327, 0,0322, 0,0322 e 0,0321.

Os ângulos de ligação aqui analisados são os ângulos entre os átomos da molécula de DIOX. Os valores médios de ligação no vácuo e os respectivos desvios estão dispostos na Tabela 3.

Tabela 1: Comprimentos de ligação da molécula de DIOX.

Átomos	Comprimento de Ligação (Å)	Diferença Absoluta (Å)	Desvio padrão
$C_7 - H_1$	1,1095	0,0011	0,0329
$C_7 - H_2$	1,1092	0,0010	0,0321
$C_7 - O_{10}$	1,4591	0,0012	0,0344
$C_7 - C_8$	1,5435	0,0013	0,0359
$C_8 - H_3$	1,1093	0,0011	0,0329
$C_8 - H_4$	1,1096	0,0011	0,0331
$C_8 - O_{11}$	1,4583	0,0012	0,0340
$C_9 - H_5$	1,1119	0,0010	0,0321
$C_9 - H_6$	1,1115	0,0011	0,0326
$C_9 - O_{10}$	1,4381	0,0013	0,0357
$C_9 - O_{11}$	1,4364	0,0012	0,0348

Tabela 2: Comprimentos de ligação da molécula de DME.

Átomos	Comprimento de Ligação (Å)	Diferença Absoluta (Å)	Desvio padrão
CII		` '	
$C_{11} - H_1$	1,1089	0,0010	0,0318
$C_{11} - H_2$	1,1118	0,0010	0,0317
$C_{11} - H_3$	1,1109	0,0010	0,0318
C ₁₁ - O ₁₅	1,4359	0,0010	0,0315
C ₁₂ -O ₁₅	1,4380	0,0010	0,0321
$C_{12} - H_4$	1,1147	0,0010	0,0310
$C_{12} - H_5$	1,1142	0,0010	0,0320
$C_{12} - C_{13}$	1,5269	0,0011	0,0336
$C_{13} - H_6$	1,1148	0,0011	0,0327
$C_{13} - H_7$	1,1150	0,0010	0,0322
$C_{13} - O_{16}$	1,4383	0,0010	0,0322
$C_{14} - H_8$	1,1086	0,0009	0,0303
$C_{14} - H_9$	1,1114	0,0010	0,0317
$C_{14} - H_{10}$	1,1117	0,0009	0,0308
C ₁₄ – O ₁₆	1,4350	0,0009	0,0305

Tabela 3: Ângulos de ligação da molécula de DIOX.

Átomos	Ângulos de Ligação (°)	Diferença Absoluta (°)	Desvio padrão
$H_5 - C_9 - H_6$	111,0244	21,2369	4,6083
$H_5 - C_9 - O_{11}$	109,6678	16,6274	4,0777
$H_5 - C_9 - O_{10}$	109,6278	16,7927	4,0979
$H_6 - C_9 - O_{1O}$	109,6377	16,4034	4,0501
$H_6 - C_9 - O_{11}$	109,6283	16,5163	4,0640
$O_{11} - C_9 - O_{10}$	106,8141	5,9944	2,4483
$C_9 - O_{11} - C_8$	103,2035	10,6988	3,2709
$C_9 - O_{10} - C_7$	103,5383	10,5353	3,2458
$O_{11} - C_8 - H_4$	109,1222	16,2314	4,0288

33

Tabela 3: Ângulos de ligação da molécula de DIOX - continuação.

$O_{11} - C_8 - H_3$	109,0506	16,4822	4,0598
$O_{11} - C_8 - C_7$	103,0082	7,2686	2,6960
$H_4 - C_8 - H_3$	109,5159	21,5133	4,6382
$H_4 - C_8 - C_7$	112,6881	20,8980	4,5714
$H_3 - C_8 - C_7$	112,7801	21,5755	4,6449
$C_8 - C_7 - O_{10}$	103,1205	6,6900	2,5865
$C_8 - C_7 - H_1$	112,7087	20,3666	4,5129
$C_8 - C_7 - H_2$	112,7047	21,1820	4,6024
$H_1 - C_7 - O_{10}$	109,0937	16,5546	4,0687
$\mathbf{H}_1 - \mathbf{C}_7 - \mathbf{H}_2$	109,4716	23,2144	4,8181
$H_2 - C_7 - O_{10}$	109,0779	15,9642	3,9955

Os ângulos de ligação da molécula de DIOX que sofreram as maiores variações de acordo com o cálculo do desvio padrão foram $H_1-C_7-H_2$, $H_3-C_8-C_7$, $H_4-C_8-H_3$, $H_5-C_9-H_6$ e $C_8-C_7-H_2$, cujos valores de desvio padrão são, respectivamente, 4,8181, 4,6449, 4,6382, 4,6083 e 4,6024.

Os ângulos de ligação aqui analisados são os ângulos entre os átomos da molécula de DME. Os valores médios de ligação no vácuo e os respectivos desvios estão dispostos na Tabela 4.

Tabela 4: Ângulos de ligação da molécula de DME.

Átomos	Ângulos de Ligação (°)	Diferença Absoluta (°)	Desvio padrão
$H_2 - C_{11} - H_3$	108,728	21,368	4,623
$H_2 - C_{11} - H_1$	108,891	24,173	4,917
$H_2 - C_{11} - O_{15}$	110,635	18,779	4,333
$H_3 - C_{11} - H_1$	108,890	22,010	4,692
$H_3 - C_{11} - O_{15}$	110,060	21,236	4,608
$H_1 - C_{11} - O_{15}$	109,080	21,007	4,583
$C_{11} - O_{15} - C_{12}$	113,349	15,869	3,984

$O_{15} - C_{12} - C_{13}$	111,162	19,612	4,429
$O_{15} - C_{12} - H_5$	109,801	18,878	4,345
$O_{15} - C_{12} - H_4$	109,100	20,154	4,489
$H5 - C_{12} - H_4$	107,913	22,361	4,729
$H_5 - C_{12} - C_{13}$	109,403	20,290	4,504
$H_4 - C_{12} - C_{13}$	108,927	20,257	4,501
$C_{12} - C_{13} - H_6$	109,555	19,795	4,449
$C_{12} - C_{13} - H_7$	108,927	19,739	4,443
$C_{12} - C_{13} - O_{16}$	110,686	17,693	4,206
$H_6 - C_{13} - O_{16}$	110,200	17,584	4,193
$H_6 - C_{13} - H_7$	107,841	22,017	4,692
$H_7 - C_{13} - O_{16}$	109,123	19,320	4,395
$C_{13} - O_{16} - C_{14}$	113,207	14,914	3,862
$O_{16} - C_{14} - H_9$	110,337	18,703	4,325
$O_{16} - C_{14} - H_8$	108,930	20,898	4,571
$O_{16} - C_{14} - H_{10}$	110,570	18,735	4,328
$H_9 - C_{14} - H_{10}$	108,707	22,448	4,738
$H_9 - C_{14} - H_8$	108,926	21,914	4,681
$H_{10} - C_{14} - H_{8}$	108,853	23,225	4,819

Os ângulos de ligação da molécula de DME que sofreram as maiores variações de acordo com o cálculo do desvio padrão foram $H_2 - C_{11} - H_1$, $H_{10} - C_{14} - H_8$, $H_9 - C_{14} - H_{10}$, $H_5 - C_{12} - H_4$, $H_6 - C_{13} - H_7$ e $H_3 - C_{11} - H_1$, cujos valores de desvio padrão são, respectivamente, 4,917, 4,819, 4,738, 4,729, 4,692 e 4,692.

Os valores encontrados para as distâncias de ligação das moléculas de DIOX e DME são dadas em angström (Å). Os respectivos valores experimentais das distâncias e ângulos desses compostos não foram encontrados na literatura. Esses resultados são muito importantes para que as características geométricas desses compostos sejam completamente elucidadas. A publicação desses resultados é

importante para juntar esforços e colaborar para o completo entendimento das características moleculares de compostos de interesse industrial.

ANÁLISE DA INTERAÇÃO ENTRE OS SOLVENTES DIOX E DME VIA DMCP

Sabe-se que a formação de uma solução estável, capaz de não reagir com os materiais ativos dos eletrodos, é fundamental para o bom funcionamento das BLE. Nesse intuito, o primeiro requisito a ser cumprido é uma composição de solventes que não seja muito reativa consigo mesmo. Dessa maneira, é importante que, quando em solução, ligações de hidrogênio não se formem entre os solventes. Para analisar a estabilidade desses compostos em solução, avaliou-se o comportamento dos solventes DIOX e DME, em solução 1:1, via DMCP.

Para verificar a validade física dos resultados, analisaram-se inicialmente as energias dos subsistemas iônico e eletrônico, como pode ser visto no gráfico da Figura 12. Como pode ser observado, não houve trocas de energias e o sistema se manteve no estado fundamental durante todo tempo de simulação.

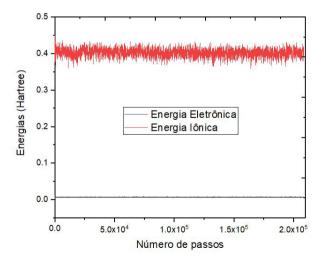


Figura 12: Energias iônica e eletrônica para a simulação de DIOX e DME.Fonte: O autor.

Para que a interação seja classificada como ligação de hidrogênio, como requisito inicial, é necessário que a distância interatômica esteja entre 1,2 e 3,2 Å. Para avaliar as distâncias intermoleculares durante a dinâmica, podemse observar os valores das distâncias iniciais e finais atingidas pelas moléculas durante a dinâmica na Tabela 5.

Tabela 5: Distâncias entre as moléculas dos solventes na configuração inicial da dinâmica e na configuração final (após 46 mil passos).

Ligação entre moléculas	Distâncias na po- sição inicial (Å)	Distâncias na posição final (Å)
DME1-DIOX1	1,93	7,96
DME1-DIOX2	3,03	10,88
DME2-DIOX1	2,43	7,67
DME2-DIOX2	1,90	12,97
DME2-DIOX3	3,11	18,92
DME3-DIOX2	2,79	7,67
DME3-DIOX3	2,54	7,28

Percebe-se que, assim como demandado para a composição de uma solução eficiente para a construção das BLE, não são verificadas interações do tipo ligação de hidrogênio entre os solventes na maior parte do tempo da realização da dinâmica, visto que as distâncias entre as moléculas de DIOX e DME tendem a aumentar durante a simulação. Todas as distâncias inicialmente avaliadas aumentam significativamente (Figura 13 e 14).

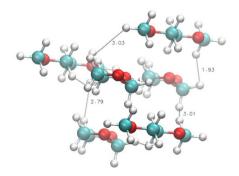


Figura 13: Posições iniciais dos solventes DIOX e DME na simulação.Fonte: O autor.

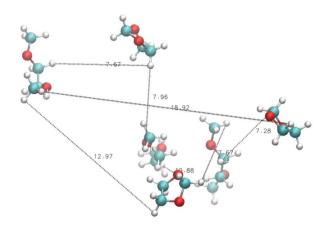


Figura 14: Posições finais dos solventes DIOX e DME na simulação. Fonte: O autor.

É certo que interações do tipo ligação de hidrogênio acontecem em determinados momentos da evolução do processo dinâmico simulado. Isso ocorre devido à própria natureza dessa interação, que ocorre com frequência entre átomos de oxigênio e hidrogênio. Entretanto, não foi verificada nenhuma interação desse tipo que tenha se mantido durante um tempo significativo de simulação. Pode-se afirmar, portanto, que a solução 1:1 de DIOX e DME cumpre o requisito de baixa reatividade entre os solventes, garantindo a estabilidade dessa solução.

Conclusão

A avaliação das publicações científicas sobre as BLE por meio de um estudo cienciométrico mostrou o aumento do interesse científico pelo tema a partir do ano de 2012. Conclui-se que, de 2012 até 2020 o número de publicações foi crescente. A China é o país que mais publicou sobre o tema nos anos avaliados. Cientistas chineses publicaram quase 6500 documentos sobre o tema, enquanto os EUA, segundo país que mais publica sobre o tema, tem menos de 2000 documentos indexados. A área que mais publica artigos sobre o tema é a Ciências de Materiais, com 24,9% do total de publicações, seguida pela Química (23,1%),

Energia (14,5%) e Engenharia (13,7%). Conclui-se, portanto, que o papel das engenharias no desenvolvimento de estudos e indexação de trabalhos sobre as BLE é de grande importância, representando uma parcela siginificativa do número total de trabalhos disponíveis na plataforma Scopus, da editora Elsevier.

Em todos os sistemas simulados, não houve trocas de energia entre os subsistemas iônico e eletrônico, garantindo a permanência dos elétrons no estado de menor energia, o que valida os resultados encontrados.

A geometria dos solventes 1,3 dioxolane (DIOX) e 1,2 dimethoxyethane (DME) foi descrita por meio das distâncias e ângulos intermoleculares. Esses resultados são importantes para que as características geométricas desses compostos sejam completamente elucidadas. A publicação desses resultados é importante para juntar esforços no completo entendimento das características moleculares de compostos de interesse industrial, visto que os valores experimentais das distâncias e ângulos desses compostos não foram encontrados na literatura.

Verificou-se que, na solução 1:1 de DIOX e DME, as moléculas se afastam durante o processo de dinâmica e não voltam a se aproximar, cumprindo com o requisito de baixa reatividade entre os solventes. Isso garante a estabilidade da solução, característica importante para a escolha de solventes na fabricação de BLE.

Referências

- 1. ZAPAROLLI, D. FOCO NAS BATERIAS DE LÍTIO. Revista Pesquisa Fapesp, ed. 285, nov. **2019**.
- PESQUERO, N. C.; BUENO, P. R.; VARELA, J. A.; LONGO,
 Materiais cerâmicos de inserção aplicados a baterias de íons lítio.
 Cerâmica [online], vol.54, n.330, pp.233-244, 2008.
- 3. KANG, W., et al, A review of recent developments in rechargeable lithium–sulfur batteries. Nanoscale, v. 8, p. 16541–16588, **2016**.
- 4. BOCCHI, N.; BIAGGIO, S. R.; ROCHA-FILHO, R. C. Prêmio Nobel de Química de 2019 Láurea pelo Desenvolvimento das Baterias de Íons Lítio. Química Nova na Escola, v. 41, n. 4, p. 320-326, **2019**.
- 5. AURBACH, D.; POLLAK, E.; ELAZARI, R.; SALITRA, G.; KELLEY, C. S.; AFFINITO, J. On the Surface Chemical Aspects of Very High Energy Density, Rechargeable Li–Sulfur Batteries. Journal Of The Electrochemical Society, v. 156, n. 8, p. 694-702, 2009.

- 6. MANTHIRAM, A.; FU, Y.; CHUNG, S.; ZU, C.; SU, Y. Rechargeable Lithium—Sulfur Batteries. Chemical Reviews, v. 114, n. 23, p. 11751-11787, **2014**.
- 7. SCHEERS, J.; FANTINI, S.; JOHANSSON, P. A review of electrolytes for lithium–sulphur batteries. Journal Of Power Sources, v. 255, p. 204 218, **2014**.
- 8. PARK, C. et al, Molecular simulations of electrolyte structure and dynamics in lithium–sulfur battery solventes, Journal of Power Sources, v. 373, p. 70–78, **2018**.
- 9. QUANDT, C. O.; CRUZ, J. A.; ROSA, C. A.; WELGACZ, H. T. A produção científica brasileira em gestão do conhecimento: análise cienciométrica e mapeamento de redes de autores do enegep, 1998-2008. Revista Gestão Industrial, v. 5, p. 172-188, **2009**.
- 10. GUTIERRES, L. I. Simulação por dinâmica molecular de efeitos induzidos pela irradiação iônica de filmes moleculares ultrafinos. 2015.
 111 f. Monografia (Especialização) Curso de Física Médica, Pontificia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.
- 11. NAMBA, A. M.; SILVA, V. B. da; SILVA, C. H. T. P. da. Dinâmica molecular: teoria e aplicações em planejamento de fármacos. Eclética Química, v. 33, n. 4, p. 13–24, **2008**.
- 12. MARX, D.; HUTTER, J. Ab Initio Molecular Dynamics: Basic Theory And Advanced Methods. Cambridge University Press, Cambridge, **2009**.
- 13. CAR, R., PARRINELLO, M. Unified Approach for Molecular Dynamics and Density Functional Theory. Physical Review Letters, v. 55, n. 22, p. 2471-2474, **1985**.
- 14. VOGT, R. Baterias de submarinos. Revista Marítima Brasileira, v. 138, n. 07/09, p. 105-105, **2018**.
- 15. HE, J., MANTHIRAM, A, A review on the status and challenges of electrocatalysts in lithium-sulfur batteries. Energy Storage Materials. v. 20, p. 50-75, **2019**.
- 16. ALMEIDA, C. M. F. Avaliação das Propriedades Eletroquímicas de Polímeros de Enxofre através de Voltametria Cíclica. 2015. 197 f. Dissertação (Mestrado) Curso de Energias Renováveis e Eficiência Energética, Instituto Politécnico de Bragança, Bragança, 2015.
- 17. JIN, B.; KIM, J. U.; GU, H. B. Electrochemical properties of lithium—sulfur batteries. Journal Of Power Sources, [S.L.], v. 117, n. 1-2, p. 148-152, **2003**.
- 18. HU, J. J.; LONG, G. K.; LIU, S.; LI, G. R.; GAO, X. P. A LiFSI–LiTFSI binary-salt electrolyte to achieve high capacity and cycle stability for a Li–S battery. Chem. Commun. v. 50, n. 93, p. 14647-14650, **2014**.
- 19. SHIN, E. S.; KIM, K.; OH, S. H.; CHO, W. I. Polysulfide dissolution control: the common ion effect. Chem. Commun., v. 49, n. 20, p. 2004-2006, $\bf 2013$.
- 20. CHOI, J.; KIM, J.; CHERUVALLY, G.; AHN, J.; AHN, H.; KIM, K.. Rechargeable lithium/sulfur battery with suitable mixed liquid electrolytes. Electrochimica Acta, v. 52, n. 5, p. 2075-2082, **2007**.
- 21. MANGINI, A. Batterie Li-ione innovative con anodi al silicio: studio di elettroliti additivati con carbonati. 2020. 130 f. Dissertação (Mestrado)

- Curso de Ingegneria Chimica e Dei Processi Sostenibili, Collegio di Ingegneria Chimica e Dei Materiali, Torino, **2020**.
- 22. KIM, H. S.; JEONG, C. S. Electrochemical Properties of Binary Electrolytes for Lithium-sulfur Batteries. Bulletin Of The Korean Chemical Society, v. 32, n. 10, p. 3682-3686, 20 out. **2011**.
- 23. TÁVORA, G. P. Análise da Evolução Tecnológica na Área das Baterias Elétricas. 2016. 84 f. Dissertação (Mestrado) Curso de Engenharia da Energia e do Ambiente, Universidade de Lisboa, Lisboa, 2016.
- 24. FOTOUHI, A.; AUGER, D.; O'NEILL, L.; CLEAVER, T.; WALUS, S. Lithium-Sulfur Battery Technology Readiness and Applications A Review. Energies, Reino Unido, v. 10, n. 12, p. 1937-1952, **2017**.
- 25. CPMD, Copyright IBM Corp., Zurich, Switzerland, 1990–2004; Copyright MPI fuer Festkoerperforschung Stuttgart, Stuttgart. Germany, 1997–2001
- 26. VERLET, L. Computer Experiments on Classical Fluids. I. Thermodynamic Properties of Lennard, Jones Molecules. Physical Review, v. 159, p. 98–103, **1967**.
- 27. VANDERBILT, D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. Physical Review B. v. 41, n. 11, p. 7892-7895, **1990**.
- 28. JI, X.; LEE, K. T.; NAZAR, L. F. A highly ordered nanostructured carbon–sulphur cathode for lithium–sulphur batteries. Nature Materials, v. 8, n. 6, p. 500-506, **2009**.
- 29. HAHN, S. Os papéis da ciência dos materiais e da engenharia para uma sociedade sustentável. Estudos Avançados, v. 8, n. 20, p. 36-42, 1994.
- 30. FGV Energia. Carros elétricos. 7ª ed. FGV, 2017. 112 p.

Fernando C. Oliveira¹, Lauriane G. Santin^{1*} & Solemar S. Oliveira²

*E-mail: laurianesantin@gmail.com

¹ Faculdade Evangélica Goianésia, Av. Brasil nº 2020 (1000) – Bairro Covoá – Goianésia – GO, CEP: 76.385-608

² Grupo de Química Teórica e Estrutural de Anápolis (QTEA) – Universidade Estadual de Goiás (UEG), Br. 153, Fazenda Barreiro do Meio, Anápolis – GO, CEP: 75.132-903.