

UNIVERSIDADE PRESBITERIANA MACKENZIE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA DE MATERIAIS E NANOTECNOLOGIA

VICTOR LIMA SOBOTTKA

ADSORÇÃO E DIFUSÃO DE LÍTIO EM POLISSULFETO DE NIÓBIO
BIDIMENSIONAL (Nb_xS_y)

SÃO PAULO

2022

VICTOR LIMA SOBOTTKA

ADSORÇÃO E DIFUSÃO DE LÍTIO EM POLISSULFETO DE NIÓBIO
BIDIMENSIONAL (Nb_xS_y)

Dissertação de Mestrado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e Nanotecnologia da Universidade Presbiteriana Mackenzie, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre.

ORIENTADOR: PROF. DR. LEANDRO SEIXAS ROCHA

SÃO PAULO

2022

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da Mackenzie com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

S677a Sobottka, Victor Lima.
ADSORÇÃO E DIFUSÃO DE LÍTIO EM POLISSULFETO DE NIÓBIO
BIDIMENSIONAL (NBXSY) : [recurso eletrônico] / Victor lima Sobottka.
4658 KB ; il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e
Nanotecnologia) - Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo,
2022.

Orientador(a): Prof(a). Dr(a). Leandro Seixas Rocha.
Referências Bibliográficas: f. 60-62.

1. Baterias De íon-lítio. 2. Teoria Do Funcional Da Densidade (dft).
3. Propriedades Eletrônicas. 4. Propriedades Químicas. 5. Material De
Nióbio. I. Rocha, Leandro Seixas, *orientador(a)*. II. Título.

Bibliotecário(a) Responsável: Maria Gabriela Brandi Teixeira - CRB 8/6339

Folha de Identificação da Agência de Financiamento

Autor: Victor Lima Sobottka

Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Engenharia de Materiais e Nanotecnologia

Título do Trabalho: ADSORÇÃO E DIFUSÃO DE LÍTIO EM POLISSULFETO DE NIÓBIO
BIDIMENSIONAL (Nb_xSy)

O presente trabalho foi realizado com o apoio de ¹:

- CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
- CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
- FAPESP - Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo
- Instituto Presbiteriano Mackenzie/Isenção integral de Mensalidades e Taxas
- MACKPESQUISA - Fundo Mackenzie de Pesquisa
- Empresa/Indústria:
- Outro:

¹ **Observação:** caso tenha usufruído mais de um apoio ou benefício, selecione-os.

VICTOR LIMA SOBOTTKA

ADSORÇÃO E DIFUSÃO DE LÍTIUM EM POLISSULFETO DE NÍOBIUM
BIDIMENSIONAL (Nb_xS_y)

Dissertação de Mestrado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e Nanotecnologia da Universidade Presbiteriana Mackenzie, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre.

Aprovado em: 04/08/2022

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Leandro Seixas Rocha – Orientador
Universidade Presbiteriana Mackenzie



Prof.^a Dr.^a Camila Marchetti Maroneze
Universidade Presbiteriana Mackenzie



Prof. Dr. Rodrigo Garcia Amorim
Universidade Federal Fluminense

Dedico este trabalho primeiramente a minha família que sempre me apoiou, e aos amigos e colegas pelo incentivo.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Leandro Seixas Rocha, pelo conhecimento e orientações no decorrer dos estudos e realização deste trabalho.

Agradeço também a Universidade Presbiteriana Mackenzie por ter concedido uma bolsa de estudos para o meu projeto de pesquisa.

Concentre todos seus pensamentos na tarefa que está realizando. Os raios de sol não queimam até que sejam colocados em foco.
Alexander Graham Bell

RESUMO

As buscas por novos materiais para baterias de íon-lítio são essenciais para atender a demanda de armazenamento de energia na sociedade atual, portanto este trabalho investigou diferentes fases do material Nb_xS_y por meio da teoria do funcional da densidade (DFT). Nosso estudo mostrou uma forte ligação do lítio aos materiais bidimensionais, mesmo com o aumento da quantidade de íons de lítio. A energia de barreira para a difusão de um Li^+ variou de $\sim 0,74$ eV à $\sim 0,01$ eV. O estado eletrônico apresentou comportamento metálico para materiais prístinos e foi mantido com o aumento da litiação. Os estudos indicam que entre as diferentes fases Nb_xS_y a fase Nb_2S demonstrou através das propriedades de difusão que são bons candidatos para aplicação em eletrodos de baterias de íon-lítio.

Palavras-chave: Baterias de íon-lítio, teoria do funcional da densidade (DFT), propriedades eletrônicas, propriedades químicas, material de nióbio

ABSTRACT

The seek for new materials for Li-ion batteries are essential to meet the demand of energy storage in the current society, therefore this work investigated different phases of the material Nb_xS_y through density functional theory (DFT). Our study showed a strong binding of lithium to the bidimensional materials, even with the increase of quantity of lithium ions. The barrier energy for the diffusion of one Li^+ varied from ~ 0.74 eV to ~ 0.01 eV. The electronic state showed a metallic behavior for pristine materials and was maintained with the increasing of lithiation. The studies indicate that between the different phases of Nb_xS_y the phase Nb_2S has demonstrated through diffusion properties that they can be a promising electrode material for Li-ion batteries.

Keywords: Lithium-ion batteries, density functional theory (DFT), electronic properties, chemical properties, niobium material

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1. Consumo de energia primária no mundo, China, Estados Unidos, Índia, Rússia, Brasil e Reino Unido de 1965 a 2019. 9
- Figura 2. Demanda de baterias íon-lítio para veículos elétricos e armazenamento de energia 10
- Figura 3. Representações esquemática dos materiais bidimensionais: (a) Nb₂S, (b) Nb₃S₄, (c) Nb₂S₃, (d) NbS, (e) NbS₂, e (f) NbS₃. Átomos de Nb são representados em verde, e os átomos de S são representados em amarelo. 13
- Figura 4. Ilustração esquemática da primeira bateria de íon-lítio (LiCoO₂/Li⁺ eletrólito/grafite). 15
- Figura 5. Fluxograma do esquema iterativo para convergência da densidade de elétrons..... 25
- Figura 6. (a) Funções de onda radial, $u_{nl}(r)$, para o átomo de Si através de cálculos DFT. O núcleo está localizado em $r = 0$. Para comparação o comprimento da ligação entre átomos de Si (estrutura diamante) é mostrado. (b) Densidade de carga total (radial) dos elétrons do caroço e dos elétrons de valência. (c) Função de onda do orbital 3s do átomo de Si (linha preta) sendo comparada com uma função igualmente espaçada em 0.3 Å (círculo e linha azul). (d) Pseudização da região próxima ao núcleo do orbital 3s do átomo de Si (região em laranja), com a função de onda original sendo substituída por uma função equivalente (em vermelho). 28
- Figura 7. Representação esquemática da adsorção do átomo de Ag na superfície de Cu (100) em diferentes posições..... 32
- Figura 8. Ilustração esquemática de uma energia superficial bidimensional, $E(x,y)$, de um átomo de Ag em Cu(100). A posição de mínima local está localizada na posição intersticial. 33
- Figura 9. Energias calculadas através do DFT para o átomo de Ag se movendo no caminho de mínima energia entre duas posições intersticiais no Cu (100). Energia é relativa à energia de Ag na posição intersticial. A coordenada de reação é a linha reta no plano x-y conectando duas energias mínimas adjacentes. 34
- Figura 10. Ilustração esquemática de uma energia superficial bidimensional com dois pontos locais de mínima energia separados pelo estado de transição. As curvas mais escuras são contornos de energia igual a energia do estado de transição. O estado de transição é o ponto de intersecção entre as curvas mais escuras. As curvas tracejadas indicam

contornos de energia menores que a energia do estado de transição. O CME é indicado com uma linha escura. Círculos preenchidos mostram as localizações das imagens usadas nos cálculos de banda elástica.	36
Figura 11. Resultados das imagens se a Figura 10 forem ajustadas usando o método de bandas elásticas com constantes de molas muito baixo. A curva mostra o perfil de energia para o verdadeiro caminho mínimo de energia entre duas energias mínima.	38
Figura 12. Similar a Figura 10, mas mostrando um conjunto de imagens a partir do cálculo de bandas elásticas que exhibe o " <i>corner cutting</i> ".	38
Figura 13. Ilustração esquemática de uma barreira de energia com 7 imagens intermediárias interconectadas. O círculo vermelho representa o estado de transição, os círculos pretos, o estado inicial e final do sistema, e em azul, as imagens intermediárias. Em detalhe no retângulo a direita é apresentado as forças perpendiculares e paralelas atuantes no cálculo da força <i>NEB</i> , assim como as imagens adjacentes.	40
Figura 14. Diferença da energia potencial entre o estado de transição e o estado inicial.	40
Figura 15. DOS para bulk de prata, calculado usando uma supercélula contendo dois átomos e utilizando um espaço k de 74 x 74 x 74 pontos.	42
Figura 16. DOS calculada para bulk de Si.	43
Figura 17. Estrutura em camadas do MX_2	44
Figura 18. Material 2D NbS_2 , em amarelo é apresentado os átomos de enxofre, e em verde os átomos de nióbio.	44
Figura 19. Material 2D NbS_3 , em amarelo é apresentado os átomos de enxofre, e em verde os átomos de nióbio.	45
Figura 20. Material 2D NbS , em amarelo é apresentado os átomos de enxofre, e em verde os átomos de nióbio.	46
Figura 21. Material 2D Nb_3S_4 , em amarelo é apresentado os átomos de enxofre, e em verde os átomos de nióbio.	46
Figura 22. Material 2D Nb_2S , em amarelo é apresentado os átomos de enxofre, e em verde os átomos de nióbio.	47
Figura 23. Material 2D Nb_2S_3 , em amarelo é apresentado os átomos de enxofre, e em verde os átomos de nióbio.	47
Figura 24. Diferentes fases de materiais bidimensionais baseados em nióbio, círculos em preto representam os locais considerados para adsorção do lítio: (a) Nb_2S , (b) Nb_2S_3 , (c) Nb_3S_4 , (d) NbS , (e) NbS_3 , (f) NbS_2	48

Figura 25. (a) Energia de adsorção para um lítio em diferentes sítios dos materiais baseados em nióbio, variando de S1 a S4, e (b) variação da energia de adsorção conforme a quantidade de lítio é aumentada, a linha tracejada representa a energia de coesão do lítio (-1.39 eV).	50
Figura 26. Diferentes fases do Nb_xS_y com concentração de n-1 lítios (um buraco).....	51
Figura 27. (a) Barreira de energia para diferentes fases dos materiais Nb_xS_y com um lítio adsorvido (b) barreira de energia para diferentes fases dos materiais Nb_xS_y com uma maior quantidade de lítios adsorvidos.	51
Figura 28. Barreira de energia para o material Nb_2S com 1 lítio adsorvido no sítio 1 (em amarelo), sítio 2 (em vermelho) e com 15 lítios adsorvidos no sítio 2 (em azul).	52
Figura 29. (a) Caminho entre o estado inicial e final relaxado para 1 lítio adsorvido no sítio 1 do material Nb_2S , (b) caminho entre o estado inicial e final relaxado para 1 lítio adsorvido no sítio 2 do material Nb_2S , (c) caminho entre o estado inicial e final relaxado para 15 lítios adsorvidos no sítio 2 do material Nb_2S , (d) estado inicial e final relaxado para 15 lítios adsorvidos no sítio 1 para o material Nb_2S e 4 deslocamentos do sítio 1 para um sítio intermediário (entre S1 e S2) indicadas por uma seta em vermelho.	52
Figura 30. Barreira de energia para o Nb_2S com 15 lítios adsorvidos no sítio 1.....	54
Figura 31. Representação esquemática do caminho de mínima energia para o deslocamento do Li nas diferentes fases do Nb_xS_y : (a) Nb_2S , (b) Nb_2S_3 , (c) Nb_3S_4 , (d) NbS , (e) NbS_3 , (f) NbS_2	55
Figura 32. Densidade de estados projetado (PDOS) para o Nb_xS_y com diferentes quantidades de Li adsorvido, em azul os estados para o nióbio, em vermelho para o enxofre, e em verde para o lítio.	56
Figura 33. Diferença da densidade de carga, $\Delta\rho$, para Nb_xS_y . Em vermelho é mostrado a falta de elétrons, em azul o acúmulo de elétrons, enquanto em verde é apresentado as cargas neutras: (a) Nb_2S , (b) Nb_2S_3 , (c) Nb_3S_4 , (d) NbS , (e) NbS_3 , (f) NbS_2	57
Figura 34 - Otimização do parâmetro <i>MeshCutoff</i>	63
Figura 35 - Otimização dos pontos k.....	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Parâmetros estruturais dos polissulfetos de nióbio	13
Tabela 2. Comparação entre diferentes materiais bidimensionais para a adsorção de um único íon de lítio.....	49
Tabela 3. Resumo quantitativo e variação percentual do cálculo de <i>Nudged Elastic Band</i> para barreiras de energia de diferentes fases do Nb_xS_y , com um lítio adsorvido e n lítio adsorvidos.....	52

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	8
1.1 OBJETIVOS	11
1.1.1 Objetivo Geral	11
1.1.2 Objetivos Específicos	11
1.2 JUSTIFICATIVA	11
1.3 METODOLOGIA	12
2 REVISÃO DA LITERATURA	15
2.1 BATERIAS ÍON-LÍTIO	15
2.1.1 Ânodo	17
2.1.2 Cátodo	18
2.2 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE	18
2.2.1 Teorema Hohenberg-Kohn	22
2.2.2 Equações de Kohn e Sham	24
2.2.3 Funcional de Troca-Correlação	26
2.3 SIESTA	28
2.3.1 Pseudopotencial	28
2.3.2 Conjunto de base	31
2.4 TEORIA DO ESTADO DE TRANSIÇÃO	32
2.4.1 Encontrando os Estados de Transição	35
2.4.2 Método de Banda Elástica	37
2.4.3 Método <i>Nudged Elastic Band</i>	39
2.5 DENSIDADE DE ESTADOS	41
2.6 MATERIAIS BASEADOS EM NIÓBIO PARA ARMAZENAMENTO DE ENERGIA	44
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
3.1 ENERGIA DE ADSORÇÃO	48
3.2 DIFUSÃO	50
3.3 DENSIDADE DE ESTADOS	55
3.4 TRANSFERÊNCIA DE CARGA	57
4 CONCLUSÃO	59

REFERÊNCIAS	60
APÊNDICES	63

1 INTRODUÇÃO

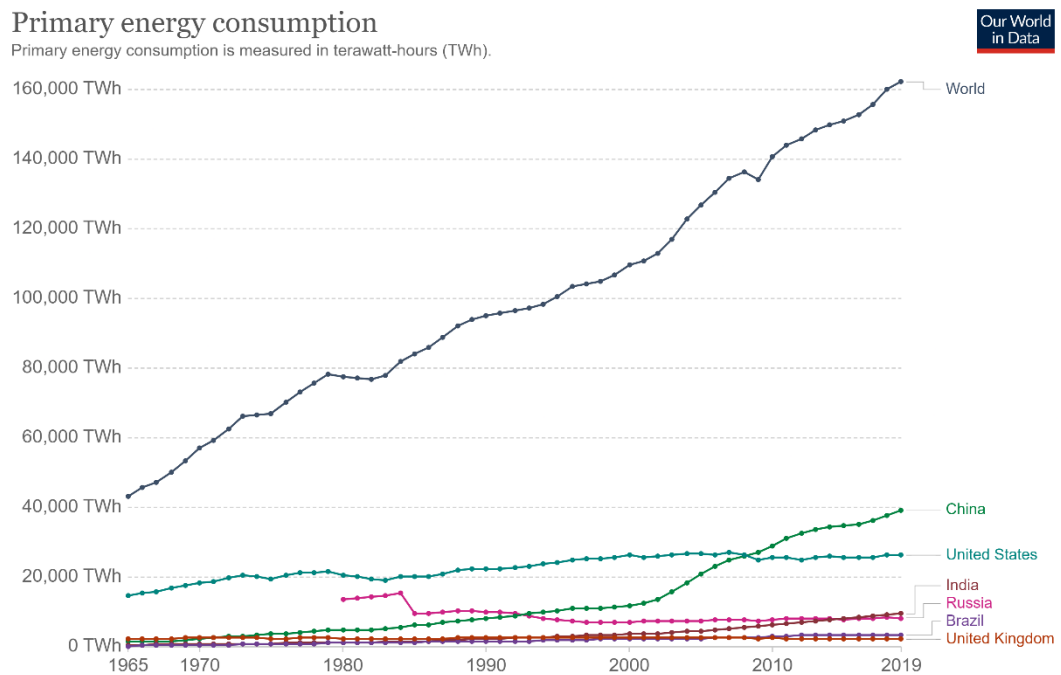
A forte demanda para introduzir fontes de energia alternativa a fim de substituir combustíveis fósseis e minimizar a emissão de CO₂ tem gerado um interesse considerável nos últimos anos. Atualmente a limitação nas propriedades dos materiais impedem que algumas tecnologias para uso de fontes de energia renováveis avancem. As células fotovoltaicas, por exemplo, fazem uma ineficiente coleta e conversão de luz, sendo assim o foco primário está em como progredir rapidamente em direção a materiais altamente funcionais para satisfazer a crescente demanda de energia. Para ocorrer esse avanço das energias renováveis é necessário a modernização dos sistemas de armazenamento de energia elétrica, como capacitores eletroquímicos, baterias de chumbo-ácido, baterias de sódio de alta temperatura e baterias de íon-lítio. Neste trabalho, o foco será dado em baterias de íon-lítio por possuírem um desempenho superior quando comparado a outros tipos de baterias. (MOHAMED; ALLAM, 2020).

Baterias de íon-lítio dominaram a indústria de dispositivos móveis devido à suas excelentes propriedades como alta densidade de energia, alta taxa de carga e descarga, baixa manutenção e longa vida útil. Dessa forma as necessidades do mercado foram atendidas e a quantidade de vendas de baterias de íon-lítio aumentou significativamente entre 2008 e 2014 saindo de 0,1 a 22,5 bilhões de dólares no setor de veículos elétricos e de 9,1 a 31 bilhões de dólares no mercado de forma geral. Agora as baterias de íon-lítio estão prestes a transformar o setor de transporte com carros e ônibus elétricos. O desenvolvimento da tecnologia de baterias de íon-lítio até hoje é o resultado do estudo em química do estado sólido de materiais. A descoberta de novos materiais e o aprofundamento sobre conceitos fundamentais como suas estruturas, composição, propriedades e desempenho teve um grande papel no avanço desse campo (MANTHIRAM, 2020).

No entanto, o avanço tecnológico de novos dispositivos exige que as baterias de íon-lítio sejam cada vez mais eficientes. Para satisfazer esta crescente demanda, pesquisadores estiveram explorando opções para aumentar a capacidade de armazenamento de energia específica e a densidade de energia volumétrica de baterias de íon-lítio, ao mesmo tempo a habilidade de rapidamente carregar e descarregar uma bateria. Grande parte das baterias comerciais empregam materiais com base em carbono no ânodo, e materiais baseados em óxidos de metais de transição (*Rocksalt-type*) no cátodo (URBAN; DONG-HWA; CEDER,

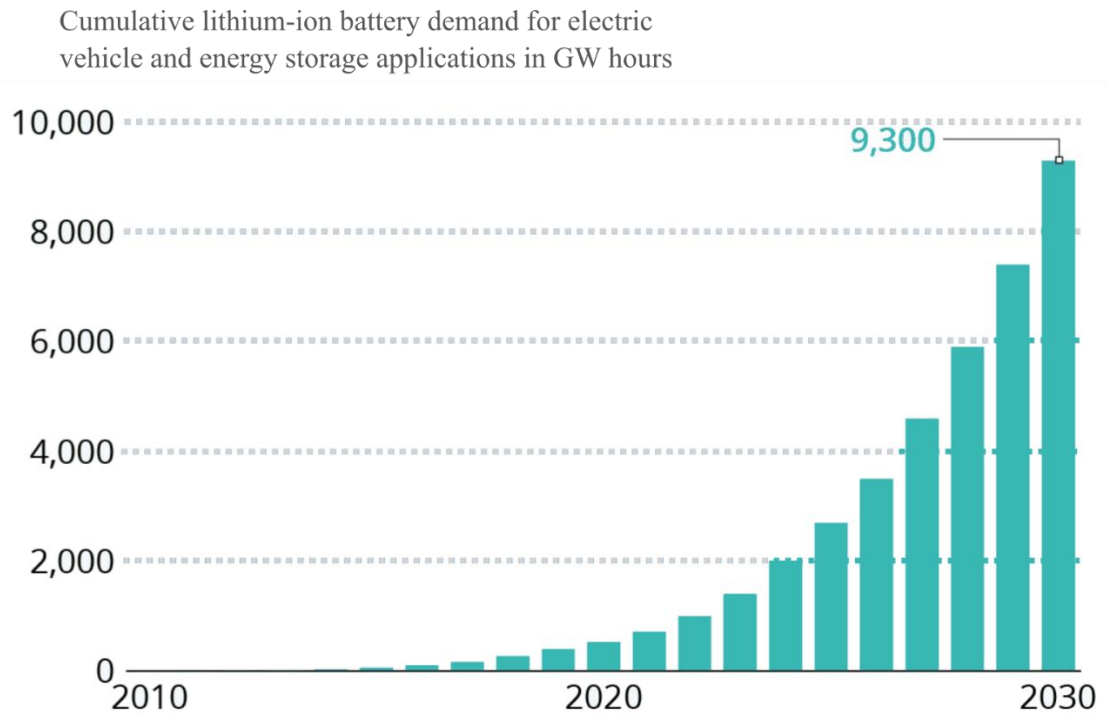
2016). O cátodo é considerado o principal componente nas modernas baterias de íon-lítio, por ser o principal limitante da densidade de energia e ser o fator principal do custo de uma bateria. Os materiais comerciais mais usados como cátodos incluem LiCoO_2 (LCO, $\sim 140 \text{ mAh g}^{-1}$), $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NCM, $\sim 160 \text{ mAh g}^{-1}$), LiMn_2O_4 (LMO, $\sim 120 \text{ mAh g}^{-1}$), e LiFePO_4 (LFP, $\sim 140 \text{ mAh g}^{-1}$). Todos esses materiais sugerem uma baixa capacidade na qual não se adequa a crescente demanda de energia, como mostrado na Figura 1 e na Figura 2. Esforços para criar materiais catódicos de alta energia estão focados em alta capacidade ($>200 \text{ mAh g}^{-1}$) e/ou operação em alta tensão ($>4.0 \text{ V}$) (WONTAE; *et al.*, 2019).

Figura 1. Consumo de energia primária no mundo, China, Estados Unidos, Índia, Rússia, Brasil e Reino Unido de 1965 a 2019.



Fonte: Ritchie; Roser; Mathieu, (2020)

Figura 2. Demanda de baterias íon-lítio para veículos elétricos e armazenamento de energia



Fonte: Adaptado de Bullard, (2020)

No passado, o estudo de novos materiais era exclusivamente feito em laboratórios por meio de experimentos de tentativa e erro, e largamente dependentes da experiência do pesquisador. Hoje, com o avanço da tecnologia, simulações computacionais têm se tornado uma parte fundamental no desenvolvimento de novos materiais. Simulações atomísticas baseada em métodos de primeiros princípios são especialmente inestimáveis, de modo que se proporciona o discernimento nas escalas de processo atômico e eletrônico sem a necessidade de qualquer entrada de dados do experimento (URBAN; DONG-HWA; CEDER, 2016). Pierre Hohenberg, Walter Kohn e Lu Jeu Sham desenvolveram a teoria do funcional de densidade (DFT), que se tornou o segundo dentro dos 10 mais citados artigos de todos os tempos, pela referida contribuição Kohn recebeu o prêmio Nobel em química em 1998. A DFT, será abordada posteriormente na seção da revisão da literatura, reformula a solução do estado de mais baixa energia utilizando a equação de Schrödinger para uma solução equivalente aonde a energia do estado fundamental é uma funcional da densidade de elétrons (JAIN; SHIN; PERSSON, 2016).

Um possível grupo de materiais a ser estudado para se adequar à crescente demanda de energia são os dicalcogenetos de metais de transição (TMD) que possuem uma configuração química MX_2 , onde M representa os metais de transição (Nb, Mo, Zr, W) e X são os calcogênios (S, Se, Te). Os MX_2 consistem em três camadas atômicas, isto é, o átomo de metal de transição

fica localizado entre as duas camadas de calcogênio e são ligados através de ligações covalentes. Por conta de sua vasta área superficial e alta condutividade elétrica, os TMDs têm sido também utilizados como eletrodos para baterias de íon-lítio (ZHANG, *et al.*, 2019). Entre os TMDs, o NbS₂ e suas variações Nb₃S₄, NbS₃, Nb₂S, Nb₂S₃ e NbS são materiais que este trabalho se propõe a estudar. Devido ao pouco conteúdo publicado na literatura, principalmente para as variações do NbS₂, e pela alta quantidade de nióbio no Brasil, totalizando 98.43% da reserva mundial, podendo assim ser um fator estratégico para o país (W. SILVEIRA; RESENDE, 2017)

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Investigar a adsorção e difusão de íons de lítio em materiais bidimensionais baseados em nióbio afim de identificar possíveis eletrodos para baterias de íon-lítio.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Comparar NbS₂, Nb₃S₄, NbS₃, Nb₂S, Nb₂S₃ e NbS na adsorção de íons de lítio por meio de simulações de primeiros princípios baseados na teoria do funcional da densidade.
- Comparar as barreiras de energia geradas pelo cálculo da teoria do estado de transição do NbS₂, Nb₃S₄, NbS₃, Nb₂S, Nb₂S₃ e NbS na difusão de íons de lítio utilizando o método NEB (*Nudged elastic band*).
- Identificar o comportamento eletrônico do material com a variação de lítio adsorvido através da densidade de estados projetado (PDOS).
- Identificar possíveis eletrodos para baterias de íon-lítio.

1.2 JUSTIFICATIVA

O armazenamento e a conversão de energia têm se tornado um dos grandes desafios para a tecnologia, em resposta a decrescente disponibilidade de combustíveis fósseis e o aumento da poluição ambiental. Sistemas de armazenamento de energia e de conversão que podem produzir energia eletroquimicamente, têm sido considerados como fontes de energia

alternativa, desde que projetados de forma economicamente viável, e não prejudicando o meio ambiente (SONG; CHEN, 2019). Baterias de íon-lítio têm feito significativos avanços no armazenamento de energia para eletrônicos e veículos elétricos (URBAN; DONG-HWA; CEDER, 2016). A fim de fornecer uma substituição eficaz e razoável da energia baseada em combustíveis fósseis, é necessário melhorar ainda mais o desempenho das células. Uma das aplicações mais promissoras da tecnologia de baterias de íon-lítio são os veículos elétricos (EV). A tecnologia atual de baterias automotivas pode fornecer 260 Wh kg^{-1} e 780 Wh L^{-1} de densidade de energia gravimétrica e volumétrica, respectivamente. No entanto, não é suficiente para atender às demandas de viagens de longa distância com uma única carga (WONTAE *et al.*, 2019).

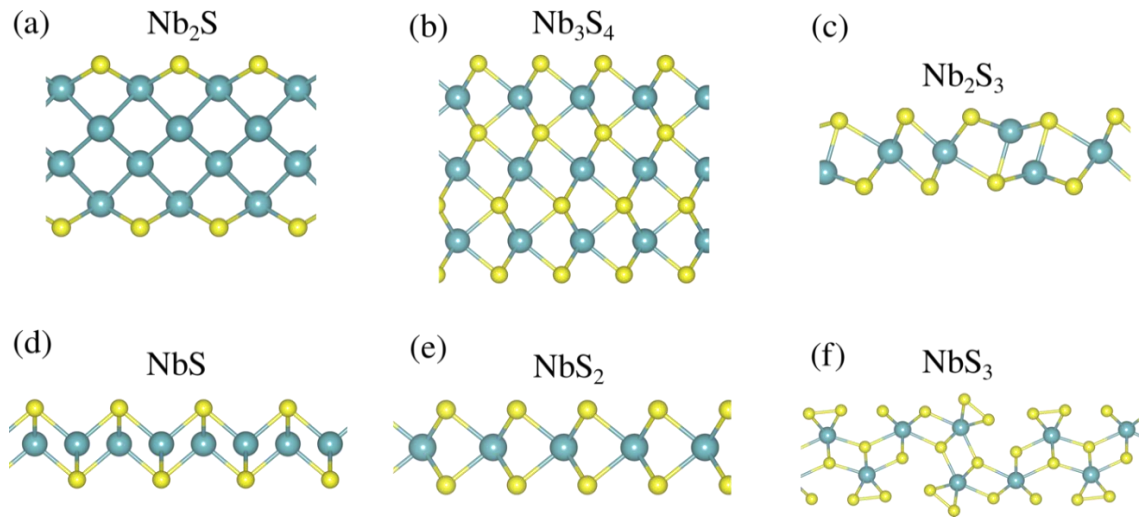
Devido ao exposto, pode-se observar a alta importância dada as baterias de íon-lítio para a sociedade moderna. Sendo assim, este trabalho tem como intuito ajudar na busca de novos materiais, para atender a estas necessidades.

1.3 METODOLOGIA

Para a realização deste trabalho o meio bibliográfico foi utilizado a fim de obter fundamentos teóricos sobre baterias de íon-lítio, verificar o estado da arte, e desafios em realizar as simulações para os cálculos de difusão e adsorção nos materiais solicitados.

Primeiramente, pela leitura bibliográfica foi realizada uma pesquisa em relação aos princípios básicos de baterias de íon-lítio, como por exemplo, funcionamento, principais componentes, e desafios enfrentados na atualidade. Posteriormente foi estudada a parte específica do projeto, contextualizando os artigos relacionados com a adsorção e difusão dos materiais e aplicando o método de teoria do funcional da densidade. Finalizada a primeira etapa, foi dado início a preparação para a parte computacional onde foram simuladas as propriedades eletrônicas dos materiais bidimensionais baseados em nióbio, Nb_2S , Nb_3S_4 , Nb_2S_3 , NbS , NbS_2 , NbS_3 , como mostrado na Figura 3.

Figura 3. Representações esquemática dos materiais bidimensionais: (a) Nb_2S , (b) Nb_3S_4 , (c) Nb_2S_3 , (d) NbS , (e) NbS_2 , e (f) NbS_3 . Átomos de Nb são representados em verde, e os átomos de S são representados em amarelo.



Fonte: Compilação do autor

Para o estudo dos materiais baseados em nióbio, primeiro foi necessário obter a geometria de cada material, estas geometrias inicialmente foram retiradas de um banco de dados de materiais bidimensionais, o *2dmatpedia* (ZHOU; *et al.*, 2019) como apresentado na Tabela 1, com os dados das geometrias, a estruturação atômica foi feita por meio do software VESTA.

Tabela 1. Parâmetros estruturais dos polissulfetos de nióbio

Material	a (Å)	b (Å)	Grupo Espacial	Sistema Cristalino
Nb_2S	3.36	-	P4/nmm	Tetragonal
NbS_2	3.38	-	$\text{P}\bar{6}\text{m}2$	Hexagonal
Nb_3S_4	3.34	-	$\text{P}6_3/\text{m}$	Hexagonal
NbS	3.95	-	P4/nmm	Tetragonal
Nb_2S_3	3.38	9.65	$\text{P}2_1/\text{m}$	Ortorrômbico
NbS_3	3.40	15.09	$\text{P}2_1/\text{m}$	Ortorrômbico

Fonte: Adaptado de Zhou; *et al.*, (2019)

Posteriormente alguns sítios de adsorção foram selecionados nesses materiais para entender quais sítios teriam a maior afinidade eletrônica com o lítio, para isso foram feitas simulações atômicas de primeiros princípios por meio do código computacional SIESTA (SOLER *et al.*, 2002). Esse código resolve a teoria do funcional da densidade em uma base de funções localizadas centralizadas em cada átomo. Também foram utilizados pseudopotenciais de norma conservada de Troullier-Martins, e funcionais de troca-correlação na aproximação de

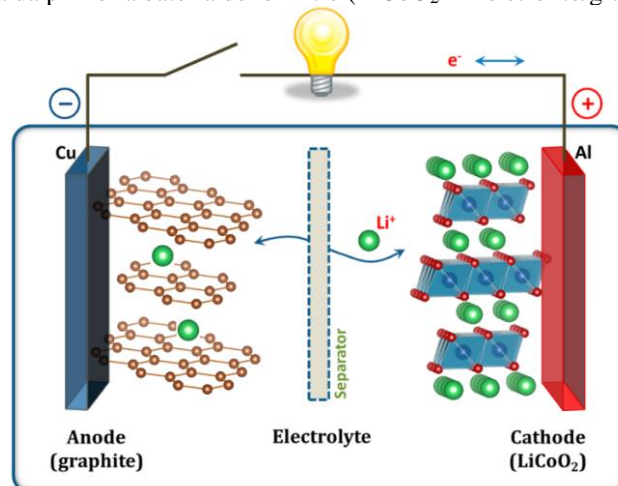
Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996). Os cálculos de estrutura eletrônica foram utilizados para determinar as energias de adsorção de íons de Li nos polissulfetos de nióbio bidimensionais. Após esta etapa foi dado início aos cálculos de barreira de energia no ambiente de simulação atômica (ASE), sendo utilizado o método de *nudged elastic band* (NEB) que simulou as energias de transição entre o estado inicial e final do sistema nos materiais bidimensionais. Em seguida para melhor entender as propriedades elétricas dos materiais, cálculos da densidade de estados projetado (PDOS) foram realizados, classificando os materiais em metálicos, isolantes ou semicondutores. Por fim, a diferença da densidade de carga ($\Delta\rho$) foi calculada para entender as transferências de cargas entre o Li e o material 2D. As simulações de relaxamento da geometria e diferença da densidade de carga ($\Delta\rho$) feita pelo software SIESTA utilizou os parâmetros computacionais *MeshCutoff* de 400 Ry, *EnergyShift* de 30 meV, *XC.Functional* como GGA (*Generalized Gradient Approximation*), *MaxForce* de 0,01 eV/Å, *Electronic Temperature* de 600 K, *Spin* declarado como *true* e *K Grid Monkhorst Pack* declarado como 5 x 5 x 1 para as supercélulas, devido ao custo computacional elevado, e de 19 x 19 x 1 para as células unitárias, as variações de alguns parâmetros ocorreram nas simulações NEB, onde o *MaxForce* foi de 0,03 eV/Å e na densidade de estados projetado, onde o *K Grid Monkhorst Pack* foi declarado como 25 x 25 x 1. A otimização dos parâmetros de *MeshCutoff* e *K Grid* podem ser encontrados no Apêndice A e Apêndice B deste trabalho respectivamente.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 BATERIAS ÍON-LÍTIO

Baterias de íon-lítio têm feito avanços significativos para aparelhos eletrônicos e carros elétricos. Essas baterias são coleções de células eletroquímicas, cada uma composta de dois eletrodos que são separadas por um eletrólito (GOODENOUGH; PARK, 2013). A bateria tem seu funcionamento pela difusão de íons de lítio entre os eletrodos, no qual tipicamente são materiais de intercalação. A força motriz para esse processo é a diferença do potencial químico do lítio nos dois eletrodos. Durante a fase de descarga, o material do cátodo (baixo potencial químico do lítio) é eletroquimicamente reduzido, intercalando íons de Li^+ no cátodo e recebendo elétrons de um circuito externo. Simultaneamente, o material do ânodo (alto potencial químico do lítio) é oxidado. A corrente elétrica resultante pode ser usada para realizar trabalho, isto é, operar um aparelho eletrônico. Esse processo é essencialmente reversível quando a bateria é recarregada por meio de um potencial externo. A Figura 4 apresenta um esquema da primeira bateria de íon-lítio (URBAN; DONG-HWA; CEDER, 2016).

Figura 4. Ilustração esquemática da primeira bateria de íon-lítio ($\text{LiCoO}_2/\text{Li}^+$ eletrólito/grafite).



Fonte: Goodenough; Park, (2013)

A primeira bateria de íon-lítio em sua estrutura clássica apresenta o eletrodo negativo feito de grafite de carbono, o eletrodo positivo feito de um óxido em camadas LiMO_2 (M é o metal de transição, na Figura 2, o Cobalto) e um polipropileno separador embebido em um eletrólito feito de um sal de lítio dissolvido em uma mistura de solventes orgânicos alquil carbonato. É nesta combinação de LiCoO_2 //grafite que o acúmulo de íons de lítio ocorre, uma combinação que habilitou o crescimento para aparelhos eletrônicos que revolucionaram a nossa

sociedade. O desafio para a pesquisa científica neste domínio é precisamente se distanciar desse esquema clássico para atender novas demandas em futuras aplicações, direcionando ao desenvolvimento de novos materiais para atuar como eletrodo negativo e positivo (MONCONDUIT; CROGUENNEC; DEDRYVÈRE, 2015).

Os principais pré-requisitos para determinar a escolha de materiais para o cátodo e o ânodo em uma bateria íon-lítio é listado abaixo:

- Os materiais devem possuir uma reação reversível com o Li, com o mínimo possível de variações estruturais na inserção/extração;
- A inserção/extração de Li deve ser executada o mais rápido possível para atingir altas densidades potência;
- Os materiais devem reagir com o máximo número de Li para alcançar uma alta capacidade;
- Os materiais devem ter boa compatibilidade com o eletrólito;
- Os materiais devem ter boa condutividade eletrônica e iônica;
- Se deve ter um baixo potencial para o eletrodo negativo próximo ao Li^+/Li para obter a máxima tensão na bateria íon-lítio;
- Se deve ter um alto potencial para o eletrodo positivo comparado ao Li^+/Li para obter máxima tensão na bateria íon-lítio;

Além dos pré-requisitos mencionados acima, um dos critérios para avaliar o desempenho da bateria é a densidade de energia que pode ser apresentada de duas formas, gravimétrica ou volumétrica (Wh/kg ou Wh/L). Simplificando o problema, o grande desafio é buscar materiais que apresentam as maiores capacidades específicas (mAh/g) ou capacidades volumétricas (mAh/cm^3) com o maior potencial possível para o cátodo e o menor potencial possível para o ânodo. Entretanto, na realidade o problema é mais complexo do que isso, por exemplo, para o eletrodo negativo um potencial um pouco maior que o grafite melhoraria o desempenho em segurança, porém dada a enorme diferença observada na capacidade gravimétrica entre os materiais dos eletrodos (favorecendo o negativo), uma melhora na capacidade dos eletrodos positivos representariam um ganho mais importante. A densidade de potência (W/kg ou W/L) é também um critério importante, desde que baterias vão estar sujeitas a picos em produção de eletricidade (carga) ou consumo (descarga) para algumas aplicações futuras, tais como armazenamento de formas renováveis de energia. Nesse caso, as

considerações sobre a cinética que são mais importantes. A inserção/extração do lítio no material que está ligada a condutividade eletrônica e iônica deve ser o mais rápido possível para atingir altas densidades de potência. Aqui também o problema não é simples, pois o estágio cineticamente limitante pode estar situado na interface entre o material e o eletrólito (MONCONDUIT; CROGUENNEC; DEDRYVÈRE, 2015).

Considerações econômicas e ambientais também devem ser adicionadas a esses critérios. É importante considerar esses fatores para desenvolver um planejamento de larga escala em aplicações como transporte (veículos elétricos) e armazenamento de energias renováveis (MONCONDUIT; CROGUENNEC; DEDRYVÈRE, 2015). Para alcançar os objetivos da sociedade moderna e atender esses critérios novos materiais para o cátodo e para o ânodo estão sendo estudados.

2.1.1 Ânodo

Os materiais conhecidos como materiais de inserção são materiais de eletrodo “histórico” de baterias íon-lítio. Carbono e titanatos são os mais conhecidos e amplamente utilizados como ânodo. Esses materiais de inserção mostram uma vantagem sob pequenas mudanças estruturais durante a sucessiva troca de íons de Li^+ quando a bateria é carregada e descarregada (grafite tem um volume de expansão de 11%). No entanto, o número de Li^+ inserido é limitado, o que resulta em capacidades relativamente fracas (MONCONDUIT; CROGUENNEC; DEDRYVÈRE, 2015).

Estudos sobre como aumentar a energia das baterias (e, portanto, a capacidade) e sua potência buscam há alguns anos aumentar o número de Li^+ adsorvidos reversivelmente no material do eletrodo (ou material ativo, AM). Para esse fim, novos AMs tem sido sintetizado. As formulações de eletrólitos (que consistem em uma mistura de AM com um ligante de polímero e um aditivo condutor de carbono, todos na forma de um filme) também foram muito estudados, pois são vitais para a obtenção de melhores propriedades de condução eletrônica e iônica no eletrodo. Entre esses novos materiais de eletrodo, os materiais de liga e tipo de conversão exibem capacidades teóricas específicas muito altas (até 3.578 mAh/g) em comparação com os materiais de inserção, correlacionadas com uma reação com uma quantidade maior de lítio. Os mecanismos eletroquímicos são, portanto, do tipo bifásico, pois a fase inicial é transformada em outra fase (litiada) com uma estrutura cristalina diferente. O ponto fraco desses materiais está na expansão de volume do eletrodo, correlacionada com a

transformação de fase que participa durante a reação da AM com o lítio, levando a alterações de volume de 200 a 300% (MONCONDUIT; CROGUENNEC; DEDRYVÈRE, 2015).

2.1.2 Cátodo

Materiais usados no eletrodo positivo ainda são materiais de inserção de lítio. As reações eletroquímicas de inserção/desintercalação de lítio são frequentemente topostáticas, ou seja, ocorrem sem causar grandes alterações na rede hospedeira, sua forte reversibilidade e a ausência de qualquer grande mudança no volume significa que o sistema é durável. A reação de oxirredução no sólido envolve uma transferência de carga eletrônica acoplada à inserção e desintercalação do metal alcalino. Para permitir carga e descarga rápidas, os materiais dos eletrodos devem, portanto, ter boas propriedades de transporte eletrônico e iônico. A difusão de íons de lítio nesses materiais de inserção pode ser unidimensional (como TiS_3), bidimensional (óxidos em camadas como LiMO_2) ou tridimensional (3D) (como LiMn_2O_4) e pode, como no caso da olivina LiFePO_4 , ser unidimensional (1D), enquanto a estrutura do material hospedeiro seja tridimensional (MONCONDUIT; CROGUENNEC; DEDRYVÈRE, 2015).

2.2 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

Teoria do funcional da densidade é uma formulação da teoria quântica de muitos corpos. Essa teoria fornece uma etapa chave para o desenvolvimento prático e abordagem de partículas independentes que incorporam efeitos de interação e correlação entre outras partículas. Assim como a teoria do funcional da densidade tem se tornado a principal ferramenta para cálculos de estrutura eletrônica em matéria condensada, a teoria é altamente importante para estudos quantitativos de moléculas e outros sistemas finitos (MARTIN, 2004).

A formulação moderna da teoria do funcional da densidade se originou em um artigo escrito por P. Hohenberg e W. Kohn em 1964 (HOHENBERG; KOHN, 1964). Esses autores demonstraram que pode ser atribuído um papel especial para a densidade eletrônica no nível mais baixo de energia comumente chamado de estado fundamental de um sistema quântico de muitos corpos. A densidade pode ser considerada como uma “variável básica”, isto é, que todas as propriedades do sistema podem ser calculadas como uma funcional da densidade do estado fundamental (MARTIN, 2004). Uma das bases dessa teoria se origina na equação de Schrödinger independente do tempo e não relativística, apresentada na Equação 1.

$$\hat{H}\psi_i(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) = E_i\psi_i(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) \quad (1)$$

Nessa equação, \hat{H} é o operador Hamiltoniano para um sistema molecular que contém M núcleos e N elétrons na ausência de campos elétricos ou magnéticos. O Hamiltoniano é um operador diferencial que representa a energia total do sistema como apresentado na Equação (2).

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^M \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2)$$

Aqui A e B cobrem os M núcleos enquanto i e j cobrem os N elétrons do sistema. Os primeiros dois termos descrevem a energia cinética dos elétrons e núcleos respectivamente, onde o operador Laplaciano ∇_q^2 é definido como a soma dos operadores diferenciais (em coordenadas cartesianas) como mostrado na Equação (3), e M_A é a massa do núcleo A . Os três termos restantes

$$\nabla_q^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_q^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_q^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_q^2} \quad (3)$$

definem a parte potencial do Hamiltoniano e representam a interação eletrostática atrativa entre os núcleos e os elétrons e o potencial repulsivo devido as interações elétron-elétron e núcleo-núcleo, respectivamente. R_{pq} e r_{pq} é a distância entre as partículas p e q , como apresentado na Equação (4).

$$r_{pq} = |\vec{r}_p - \vec{r}_q| \quad (4)$$

O termo $\psi_i(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M)$ é uma função de onda do i -ésimo estado do sistema, na qual depende das coordenadas espaciais $3N$ de $\{\vec{r}_i\}$, e de N coordenadas de spin $\{s_i\}$ dos elétrons, onde coletivamente são denominados como $\{\vec{x}_i\}$ e as coordenadas espaciais $3M$ do núcleo, $\{\vec{R}_i\}$. A função de onda ψ_i contém todas as informações que possam ser conhecidas sobre um sistema quântico. E finalmente, E_i , é o valor numérico da energia no estado descrito por ψ_i (KOCH; C. HOLTHAUSEN, 2001).

A equação de Schrödinger pode ainda ser simplificada se levarmos em conta a diferença significativa entre as massas dos núcleos e elétrons. O núcleo atômico é muito mais pesado que elétrons individuais, cada próton ou nêutron em um núcleo tem mais que 1800 vezes a massa de um elétron. Portanto, os núcleos se movem muito mais lentamente que os elétrons.

Isto significa, que se pode considerar os elétrons como partículas que se movem dentro de um sistema e os núcleos desses átomos como pontos fixos devido a diferença de escala temporal. A separação do núcleo e elétrons em problemas matemáticos separados é conhecido como aproximação de Born – Oppenheimer. Se tivermos M núcleos fixos nas posições $\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M$, então pode-se considerar que a sua energia cinética é zero, e sua energia potencial devido a repulsão eletrostática núcleo-núcleo é meramente uma constante, sendo assim o Hamiltoniano apresentado na Equação (2) pode ser reduzido para o chamado Hamiltoniano eletrônico como mostrado na Equação (5) (KOCH; C. HOLTHAUSEN, 2001).

$$\hat{H}_{elec} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^M \frac{1}{r_{ij}} = \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \quad (5)$$

A solução da equação de Schrödinger com o \hat{H}_{elec} é a função de onda eletrônica ψ_{elec} e a energia eletrônica E_{elec} . A função de onda eletrônica depende das coordenadas dos elétrons, enquanto as coordenadas nucleares entram apenas como parâmetros e não aparecem em ψ_{elec} . A energia total, E_{tot} , é então a soma da energia eletrônica, E_{elec} , e o termo de repulsão nuclear, E_{nuc} (quinto termo apresentado na Equação (2)), sendo assim a equação de Schrödinger e a energia total para esse sistema é apresentado na Equação (6) e na Equação (7).

$$\hat{H}_{elec} \psi_{elec} = E_{elec} \psi_{elec} \quad (6)$$

$$E_{tot} = E_{elec} + E_{nuc} \quad (7)$$

O potencial atrativo exercido sobre os elétrons (carga negativa) devido aos núcleos (carga positiva) apresentado na Equação (5) como \hat{V}_{Ne} , é também comumente chamado de potencial externo, \hat{V}_{ext} , na teoria do funcional da densidade, apesar de que o potencial externo não está necessariamente limitado ao campo nuclear, mas também pode incluir campos magnéticos e elétricos externos. Nos próximos parágrafos apenas o problema eletrônico (Equação (6)) será considerado, portanto o termo “*elec*” subscrito não será mais utilizado (KOCH; C. HOLTHAUSEN, 2001).

A função de onda ψ não é uma quantidade observável e não tem um significado físico direto. Uma interpretação física pode somente ser associada ao quadrado da função de onda como mostrado na Equação (8). Esta equação representa a probabilidade de que o elétron 1, 2, ..., N sejam encontrados simultaneamente nos elementos de volume $d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N$. Sabendo

$$|\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N \quad (8)$$

que os elétrons são indistinguíveis, essa probabilidade não deverá mudar se as coordenadas de quaisquer dois elétrons forem trocadas como apresentado na Equação 9 por i e j . Portanto, pode

$$|\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_i, \vec{x}_j, \dots, \vec{x}_N)|^2 = |\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_j, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_N)|^2 \quad (9)$$

ser mostrado que ou as duas funções de onda são idênticas (funções de onda simétricas, se aplica a partículas chamadas *bósons* que possuem *spin* inteiros, incluindo zero), ou a troca de coordenadas leva a uma troca de sinal (funções de onda antissimétrica, se aplica a partículas chamadas *férmions* que possuem *spin* semi-inteiro). Elétrons são *férmions* com *spin* $\frac{1}{2}$ e ψ , deve então, ser antissimétrico devido a troca de coordenadas de quaisquer dois elétrons como apresentado na Equação (10 (KOCH; C. HOLTHAUSEN, 2001)).

$$\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_i, \vec{x}_j, \dots, \vec{x}_N) = -\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_j, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_N) \quad (10)$$

Apesar de que a função de onda eletrônica seja uma função de cada uma das coordenadas de todos N elétrons, é possível aproximar ψ como um produto de funções de onda individuais dos elétrons como apresentado na Equação 11.

$$\psi = \psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2), \dots, \psi_N(\vec{r}_N) \quad (11)$$

Essa expressão para a função de onda é conhecida como produto Hartree. É possível notar que N , o número de elétrons, é consideravelmente maior que M , o número de núcleos, simplesmente porque cada átomo tem um núcleo e muitos elétrons. Se estivéssemos interessados em uma única molécula de CO_2 , a função de onda completa é uma função de 66 dimensões (3 dimensões para cada um dos 22 elétrons). Se estiver interessado em um *cluster* de 100 átomos, a função de onda completa exige mais das 23000 dimensões. Isso nos dá uma ideia de porque a solução da equação de Schrödinger para materiais práticos ocupou o tempo de muitas mentes brilhantes (SHOLL; STECKEL, 2009).

O termo nas definições hamiltonianas de interação elétron-elétron é o mais crítico do ponto de vista da resolução da equação, isso porque, a função de onda de elétrons individuais que definimos acima, $\psi_i(\vec{r})$, não pode ser encontrada sem simultaneamente considerar cada

função de onda dos elétrons associado com todos os outros elétrons (SHOLL; STECKEL, 2009).

Uma quantidade intimamente relacionada a teoria do funcional da densidade, é a densidade de elétrons em uma posição específica no espaço, $n(\vec{r})$. Isso pode ser escrito em termos das funções individuais das ondas de elétrons como apresentado abaixo na Equação (12).

$$n(\mathbf{r}) = 2 \sum_i \psi_i^*(\vec{r})\psi_i(\vec{r}) \quad (12)$$

Aqui, a soma abrange todas as funções individuais de onda de elétrons, portanto, o termo dentro da soma é a probabilidade de que um elétron na função de onda individual $\psi_i(\vec{r})$ esteja localizado na posição \vec{r} . O fator 2 aparece pelo fato de que os elétrons possuem *spin* como mencionado anteriormente e o princípio de exclusão de Pauli afirma que, cada função individual de onda de elétrons pode ser ocupada por dois elétrons separados, desde que tenham *spins* diferentes. Esse é um efeito puramente mecânico quântico que não tem contrapartida na física clássica. O ponto dessa discussão é que a densidade de elétrons, $n(\vec{r})$, que é uma função de apenas três coordenadas, contém uma grande quantidade de informações que são na verdade fisicamente observáveis desde a solução da função de onda completa até a equação de Schrödinger que é uma função das coordenadas $3N$ (SHOLL; STECKEL, 2009).

2.2.1 Teorema Hohenberg-Kohn

O tema da teoria do funcional da densidade se baseia em dois teoremas matemáticos fundamentais provados por Kohn e Hohenberg e a derivação de um conjunto de equações de Kohn e Sham. A abordagem de Hohenberg e Kohn é formular a teoria do funcional da densidade como uma teoria exata para um sistema de muitos corpos, o primeiro teorema a ser provado por Hohenberg e Kohn é: “O estado fundamental de energia da equação de Schrödinger é um funcional único da densidade de elétrons” (SHOLL; STECKEL, 2009).

Isto quer dizer que existe um mapa relacionado entre a função de onda do estado fundamental e a densidade de elétrons do estado fundamental, mas para compreendermos o que isto significa, primeiro é necessário saber que é uma funcional. Uma função pega um valor de uma variável ou variáveis e define um único número usando essas variáveis. Um simples exemplo de uma função dependente de uma única variável é apresentado na Equação (13).

$$f(x) = x^2 + 1 \quad (13)$$

Uma funcional é similar, mas ela pega uma função e define um único número dessa função. Por exemplo, na Equação (14

$$F[f] = \int_{-1}^1 f(x) dx \quad (14)$$

é apresentado uma funcional de uma função $f(x)$. Se esta função for avaliada usando a Equação 13, o valor obtido para a funcional é demonstrado na Equação (15).

$$F[f] = \frac{8}{3} \quad (15)$$

Então se pode interpretar o resultado de Hohenberg e Kohn dizendo que o estado fundamental de energia E pode ser expresso como $E[n(\mathbf{r})]$, onde $n(\mathbf{r})$ é a densidade de elétrons. Esse é o motivo desta teoria ser conhecida como teoria do funcional da densidade (SHOLL; STECKEL, 2009).

Um outro modo para interpretar o resultado de Hohenberg e Kohn é que a densidade de elétrons no estado fundamental determina todas as propriedades, incluindo a energia e a função de onda do estado fundamental. Isso significa que a equação de Schrödinger pode ser resolvida encontrando uma função de três variáveis espaciais, a densidade de elétrons (SHOLL; STECKEL, 2009).

Embora o primeiro teorema de Hohenberg – Kohn prove que uma funcional da densidade de elétron exista e que possa ser usada para resolver a equação de Schrödinger, o teorema não diz nada sobre qual seria o funcional. O segundo teorema de Hohenberg – Kohn define uma propriedade importante do funcional: “A densidade eletrônica que minimiza o funcional da energia é a mesma que o sistema real correspondente a solução completa da equação de Schrödinger”. Se a exata forma do funcional for conhecida, então a densidade de elétron poderia ser variada até a energia do funcional ser minimizada, dando uma prescrição para encontrar uma relevante densidade de elétrons. Esse princípio variacional é usado na prática com formas aproximadas do funcional.

Uma forma de escrever o funcional descrito pelo teorema de Hohenberg – Kohn é em forma de uma função de onda de um único elétron, $\psi_i(\vec{r})$. Relembrando da Equação (12 que

estas funções coletivamente definem a densidade de elétrons, $n(\vec{r})$. A energia funcional demonstrada na Equação (16) pode ser escrita como

$$E[\{\psi_i\}] = E_{conhecido}[\{\psi_i\}] + E_{XC}[\{\psi_i\}] \quad (16)$$

onde o funcional foi dividido em uma coleção de termos que pode ser reescrita em uma forma analítica simples, $E_{conhecido}[\{\psi_i\}]$, e E_{XC} . O termo “conhecido” apresentado na Equação (16) é desmembrado na Equação (17) e inclui quatro contribuições:

$$E_{conhecido}[\{\psi_i\}] = -\frac{1}{2} \sum_i \int \psi_i^* \nabla^2 \psi_i d^3r + \int V(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d^3r + \frac{e^2}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3r d^3r' + E_{ion} \quad (17)$$

Os termos na direita, em ordem, energia cinética dos elétrons, interações de Coulomb entre elétrons e núcleos, interações de Coulomb entre pares de elétrons, e interações de Coulomb entre pares de núcleos. O outro termo na energia completa do funcional, $E_{XC}[\{\psi_i\}]$, é o funcional de troca-correlação e é definido a incluir todos os efeitos mecânicos quânticos não inclusos no termo “conhecido” (SHOLL e STECKEL, 2009).

2.2.2 Equações de Kohn e Sham

Kohn e Sham mostraram que a tarefa de encontrar a densidade de elétrons correta pode ser expressa de uma maneira na qual envolve a solução de um conjunto de equações onde cada equação apenas envolve um único elétron.

As equações de Kohn – Sham é apresentada na Equação (18).

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (18)$$

Nessa equação o hamiltoniano não está incluindo os somatórios que aparecem na Equação (5). Isto ocorre porque a solução da equação de Kohn – Sham é para uma função de onda de um único elétron que depende apenas de três variáveis espaciais, $\psi_i(\vec{r})$. No lado esquerdo da equação de Kohn – Sham há três potenciais, V , V_H , e V_{XC} . O primeiro desses também aparece no termo “conhecido” da energia funcional total dada acima na Equação (17). Esse potencial define a interação entre um elétron e a coleção de núcleos atômicos. O segundo é chamado de potencial de Hartree e é definido na Equação (19).

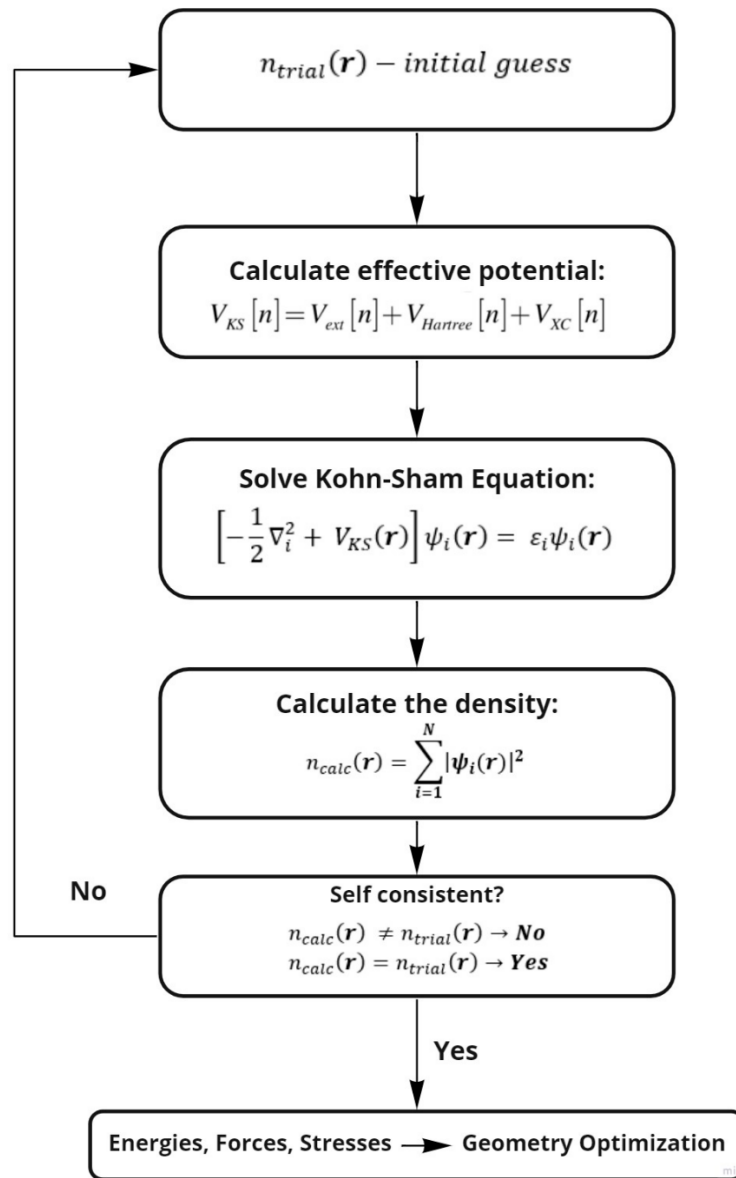
$$V_H(\vec{r}) = e^2 \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' \quad (19)$$

Esse potencial descreve a repulsão Coulombiana entre o elétron sendo considerado na equação de Kohn – Sham e da densidade total de elétrons definida por todos os elétrons no problema. O potencial de Hartree inclui a contribuição da autointeração pelo motivo de o elétron que está sendo descrito pela equação de Kohn – Sham é também parte da densidade total de elétrons, então parte do V_H envolve uma interação Coulombiana entre os elétrons e consigo mesma. A correção para isso é um dos efeitos que são postos juntos em um potencial final na equação de Kohn – Sham, V_{XC} , que define as contribuições de troca – correlação para a equação de elétron único. V_{XC} pode formalmente ser definido com uma derivativa funcional de energia de troca – correlação, sendo apresentada na Equação (20) (SHOLL; STECKEL, 2009).

$$V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{XC}(\vec{r})}{\delta n(\vec{r})} \quad (20)$$

É possível notar uma certa redundância sobre as equações de Kohn – Sham, ou seja, para resolver as equações de Kohn – Sham é necessário que o potencial de Hartree seja definido, e para definir o potencial de Hartree é necessário saber a densidade de elétrons, mas para encontrar a densidade de elétrons, se deve conhecer as funções de onda de um único elétron, e para conhecer estas funções é necessário resolver as equações de Kohn – Sham. Para que esse círculo seja quebrado, o problema é usualmente tratado em uma maneira iterativa como descrito na Figura 5.

Figura 5. Fluxograma do esquema iterativo para convergência da densidade de elétrons.



Fonte: Compilação do Autor

2.2.3 Funcional de Troca-Correlação

Encontrar o estado fundamental de energia na equação de Schrödinger é extremamente difícil, pois é um problema de muitos corpos. Nos resultados de Kohn, Hohenberg, e Sham foi demonstrado que o estado fundamental buscado pode ser encontrado minimizando a energia de uma funcional de energia, e que isto pode ser alcançado encontrando uma solução consistente para um conjunto de equações de partículas únicas. Há apenas uma complicação nesta formulação, para as equações de Kohn – Sham serem resolvidas a função de troca – correlação, $E_{XC}[\{\psi_i\}]$ deve ser especificada, porém essa é uma tarefa muito difícil (SHOLL; STECKEL, 2009).

Na verdade, a verdadeira forma do funcional de troca – correlação na qual existência é garantida pelo teorema de Hohenberg – Kohn simplesmente não é conhecida. No entanto, há um caso em que este funcional pode ser exatamente derivado, o gás uniforme de elétrons. Nesta situação, a densidade de elétrons é constante em todos os pontos do espaço. Esta situação pode parecer limitada em qualquer material real, desde que é a variação na densidade de elétrons que definem as ligações químicas e tornam os materiais interessantes. Mas, o gás uniforme de elétrons estabelece uma maneira prática de usar as equações de Kohn – Sham. Para isso, o potencial de troca – correlação é definido em cada posição como o potencial de troca – correlação conhecido a partir do gás uniforme de elétrons na densidade de elétrons observada na Equação (21).

$$V_{XC}(\vec{r}) = V_{XC}^{\text{gás de elétrons}}[n(\vec{r})] \quad (21)$$

Essa aproximação utiliza apenas a densidade local para definir o funcional de troca – correlação aproximado, portanto, é chamado de aproximação de densidade local (LDA). O LDA apresenta um modo onde as equações de Kohn – Sham podem ser completamente definidas, mas é crucial lembrar que os resultados desta equação não resolvem a equação de Schrödinger completamente, porque o verdadeiro funcional de troca – correlação não está sendo usado (SHOLL; STECKEL, 2009).

O LDA não é o único funcional que vem sendo tentado dentro dos cálculos de DFT, o desenvolvimento de funcionais têm sido uma das importantes áreas de pesquisa na comunidade de química quântica. A classe mais conhecida de funcionais depois do LDA usa informação sobre a densidade local de elétrons e o gradiente local na densidade de elétrons. Essa abordagem define uma aproximação de gradiente generalizada (GGA).

Pelo fato de que há muitas maneiras na qual a informação do gradiente da densidade de elétrons possa ser incluída em uma funcional GGA, há grandes números de diferentes funcionais GGA. Dois dos funcionais mais usados nos cálculos envolvendo sólidos são o funcional de Perdew – Wang (PW91) e o funcional de Perdew – Burke – Ernzerhof (PBE). Cada um desses funcionais são funcionais do tipo GGA, e dezenas de outros funcionais GGA têm sido desenvolvidos e usados, particularmente para cálculos com moléculas isoladas. Pelo motivo de diferentes funcionais de certa forma apresentarão diferentes resultados para qualquer configuração atômica, sendo assim é necessário especificar qual funcional foi usado para qualquer cálculo (SHOLL; STECKEL, 2009).

2.3 SIESTA

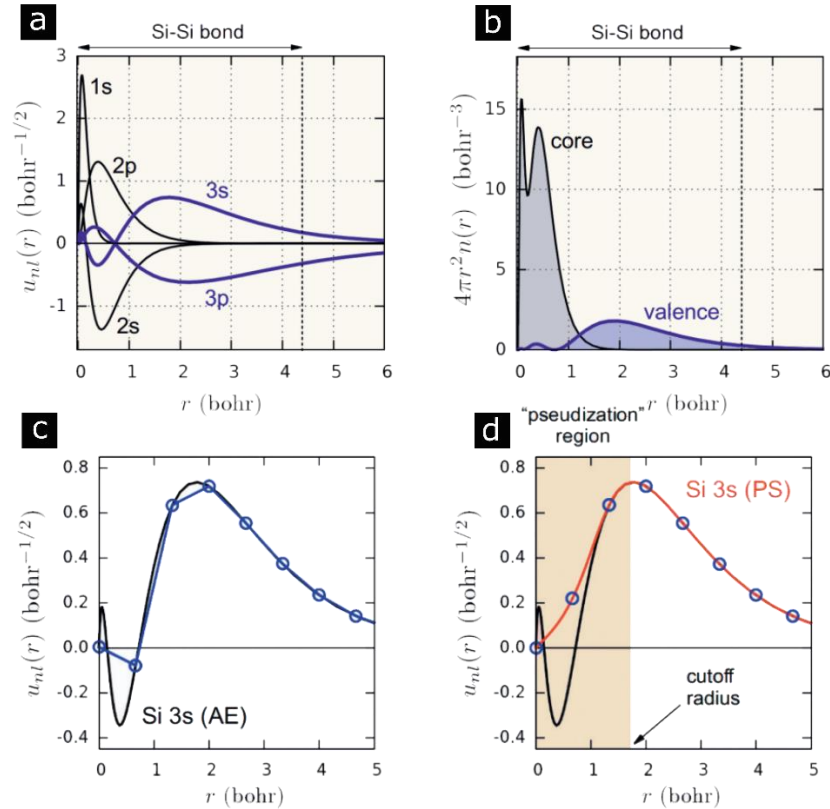
O SIESTA é um código computacional utilizado para cálculos de primeiros princípios que através de um conjunto de base baseado em uma combinação linear de orbitais atômicos (LCAO) consegue minimizar os custos computacionais dos cálculos DFT. Para o funcional de troca – correlação o software permite o uso da aproximação de densidade local (LDA) e a aproximação de gradiente generalizada (GGA). E embora o uso de pseudopotenciais não seja necessário para o conjunto de bases atômicas, o programa SIESTA faz uso de pseudopotenciais de norma-conservada utilizando os parâmetros de Troullier-Martins para se livrar dos elétrons do caroço, e permitir uma expansão suave da densidade de carga em um espaço de rede uniforme (SOLER, *et al.*, 2002)

2.3.1 Pseudopotencial

Átomos podem ser vistos como um caroço interno e seus elétrons de valência. O caroço interno é composto pelo núcleo atômico e pelos elétrons mais internos que possuem um forte potencial atrativo e pouca influência nas ligações formadas com outros átomos. Já os elétrons de valência possuem um fraco potencial de energia em relação ao núcleo, determinando assim a grande parte das propriedades dos materiais. A ideia principal do uso de pseudopotenciais é descrever o estado de baixa energia, ou seja, o estado de valência, que é responsável pelas ligações atômicas, sem explicitamente utilizar funções de onda para os elétrons mais internos e para o núcleo, e sim substituí-lo por um potencial equivalente, assim consequentemente reduzindo também os custos computacionais para cálculos DFT (MARTIN, 2004). Para uma melhor compreensão dos conceitos mencionados acima, a Figura 6 apresenta as funções de onda de elétrons de um átomo de silício calculado por simulações DFT. Na Figura 6(a) é possível ver tanto o estado do caroço, $1s$, $2s$ e $2p$, quanto o estado de valência, $3s$ e $3p$. Quando a densidade de carga eletrônica é considerada, Figura 6(b), é possível observar que os elétrons do caroço estão fortemente vinculados ao núcleo de silício, enquanto os elétrons de valência tendem a estar mais afastados (GIUSTINO, 2014).

Figura 6. (a) Funções de onda radial, $u_{nl}(r)$, para o átomo de Si através de cálculos DFT. O núcleo está localizado em $r = 0$. Para comparação o comprimento da ligação entre átomos de Si (estrutura diamante) é mostrado. (b) Densidade de carga total (radial) dos elétrons do caroço e dos elétrons de valência. (c) Função de onda do orbital $3s$ do átomo de Si (linha preta) sendo comparada com uma função igualmente espaçada em 0.3 \AA (círculo e linha

azul). (d) Pseudização da região próxima ao núcleo do orbital 3s do átomo de Si (região em laranja), com a função de onda original sendo substituída por uma função equivalente (em vermelho).



Fonte: Adaptado de Giustino, (2014)

Sendo assim, a distribuição espacial da densidade de elétrons na Figura 6(b) sugere que os elétrons de valência são os mais sensíveis a mudanças nas ligações químicas, enquanto os elétrons mais próximos ao núcleo são “imunes” a tais mudanças. Essa observação é um fato empírico já estabelecido desde 1916, isto é, antes mesmo do desenvolvimento da teoria do funcional da densidade (GIUSTINO, 2014).

A separação dos estados mais próximos ao núcleo dos estados de valência permite o cálculo DFT em sistemas poliatômicos mantendo os elétrons do núcleo “congelados”, desta forma não havendo a necessidade de descrever estas funções de onda pelas equações de Kohn-Sham, levando a uma economia substancial do custo computacional. Por exemplo, no caso do tungstênio, seria necessário apenas descrever as funções de onda dos 6 elétrons de valência ao invés de todos os 74 elétrons, no entanto a eliminação dos elétrons mais próximos ao núcleo

não é trivial e requer alguns cuidados. Isso porque, próximo ao núcleo a função de onda eletrônica de valência deve sofrer uma mudança de sinal para ser ortogonal aos estados dos elétrons do núcleo. Na Figura 6(a) é possível observar que o estado $2s$ troca de sinal (apresenta um nó) na região onde o estado $1s$ está localizado, e o estado $3s$ troca de sinal duas vezes (dois nós) para que a integral que representa esse orbital não fique em sobreposição com a integral que representa o estado $1s$ ou $2s$. Sendo assim, se os estados próximos ao núcleo fossem ignorados o estado de valência não apresentaria uma estrutura nodal correta próximo ao núcleo, um outro problema é que mesmo obtendo as características nodais próximas ao núcleo seria muito difícil descrevê-las como ilustrado na Figura 6(c), onde a estrutura nodal do estado $3s$ do Si é apresentado por uma função com pontos igualmente espaçados. Nesse caso, a descrição das oscilações é imprecisa, assim prejudicando a estabilidade numérica dos cálculos contribuindo para resultados com pouca acurácia. As dificuldades associadas a estrutura nodal da função de onda de valência podem ser superadas de uma vez substituindo a parte próxima ao núcleo por uma curva suave e sem nó, como mostrado na Figura 6(d) e pode ser executada em quatro passos:

- Calcular as funções de onda de Kohn – Sham na presença dos elétrons do núcleo curva em preto na Figura 6(d). Essa função de onda é tipicamente chamada de função de onda de todos os elétrons.

- Decidir o raio de corte, r_c , que é o raio que limita até onde a região da função de onda vai ser modificada como apresentado na Figura 6(d), o que pode ser chamado de região de pseudização.

- Dentro da região de pseudização a função de onda de todos os elétrons é substituída por uma função suave e sem nós (como um simples polinomial).

- A nova função é escolhida a fim de produzir a mesma densidade de elétrons dentro da região de pseudização e obter o mesmo valor e inclinação da curva quando o raio for igual ao raio de corte (r_c).

O resultado desta operação é apresentado pela curva em vermelho na Figura 6(d), e é comumente chamada de “pseudo função de onda” (GIUSTINO, 2014).

Para este trabalho o pseudopotencial utilizado foi o de norma-conservada utilizando os parâmetros de Troullier-Martins, considerado um potencial suave, pois apresenta uma rápida convergência sobre a energia total do sistema e suas propriedades físicas (TROULLIER; MARTINS, 1991).

2.3.2 Conjunto de base

Um conjunto de base é um conjunto de funções matemáticas que são utilizadas para representar a função de onda eletrônica na teoria do funcional da densidade, transformando em modelos de equações algébricas adequadas para implementação computacional (LEWARS, 2016). Dessa forma uma função de onda, ψ_i , pode ser representada aproximadamente como uma combinação linear de funções de base como apresentado na Equação (22).

$$\psi_i = \sum_{i=1}^N a_i \phi_i \quad (22)$$

Onde o conjunto de N funções ϕ_i , é chamado de conjunto de base, e para cada função há um coeficiente a_i que otimiza o formato da função de base e garante a normalização (CRAMER, 2004).

O conjunto de base pode ter diferentes abordagens como orbitais atômicos, funções de ondas planas, e *real-space grid*. Em orbitais atômicos ainda há algumas variações matemáticas de como esses orbitais são representados, como orbitais do tipo Gaussiano (GTOs), orbitais do tipo *Slater* (STOs), e orbitais atômicos numéricos (NAO) (LEHTOLA, 2019), este último sendo empregado no código computacional SIESTA através da Equação (23), onde os elétrons de valência são descritos por bases localizadas nos átomos e são confinados a uma determinada região de acordo com a função radial, sendo assim para um átomo I , localizado em \mathbf{R}_I temos,

$$\phi_{Iln}(r) = R_{Iln}(r_I) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}_I) \quad (23)$$

onde $R_{Iln}(r_I)$ representa a função radial da função de base, $Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}_I)$ é o harmônico esférico real que representa os diferentes tipos de orbitais (s , p , d , ...), os índices subscritos l , m , e n representam o momento angular, número quântico magnético e o número quântico principal respectivamente, e as funções são escritas convenientemente em termos de $r_I = r - \mathbf{R}_I$, sendo que \mathbf{R}_I é o centro da função de base que tipicamente coincide com o núcleo atômico (SOLER, *et al.*, 2002).

Para se obter uma base balanceada, onde o efeito do confinamento é semelhante para todos os orbitais, convém fixar um deslocamento de energia δ_e (*energy shift*) ao invés de ajustar um raio de corte comum a todas as espécies atômicas e momentos angulares, sendo assim o

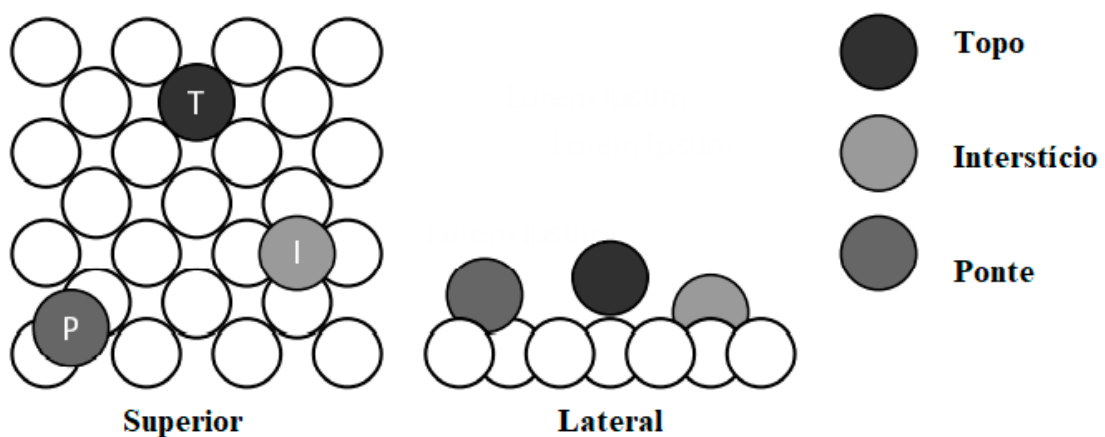
método utilizado pelo programa considera que cada orbital terá um ganho em energia ao ser confinado (SOLER, *et al.*, 2002).

2.4 TEORIA DO ESTADO DE TRANSIÇÃO

A teoria do estado de transição se baseia no cálculo de taxas de processos químicos onde um composto químico no final do processo é diferente do composto químico inicial, mas também procura entender situações em que ocorrem o movimento de defeitos em um material sólido onde os pontos iniciais e finais da reação podem ser pensados como iguais. Uma maneira de pensar sobre esses processos em termos de energia superficial é definida por um conjunto de N átomos, $E(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N)$. Essa energia superficial possui múltiplos locais de mínima energia, $E_1, E_2, E_3, \dots, E_N$. O processo mais fundamental que pode ser considerado é onde a configuração de N átomos movem de um ponto de mínima E_i , para outro ponto de mínima, E_j , sem passar por outro ponto de mínima (SHOLL; STECKEL, 2009).

Para melhor entendimento desta transição de um ponto de energia para outro será demonstrado um exemplo de difusão de um átomo de Ag em uma superfície de Cu (100). A adsorção do átomo de Ag no Cu (100) é ilustrada esquematicamente na Figura 7.

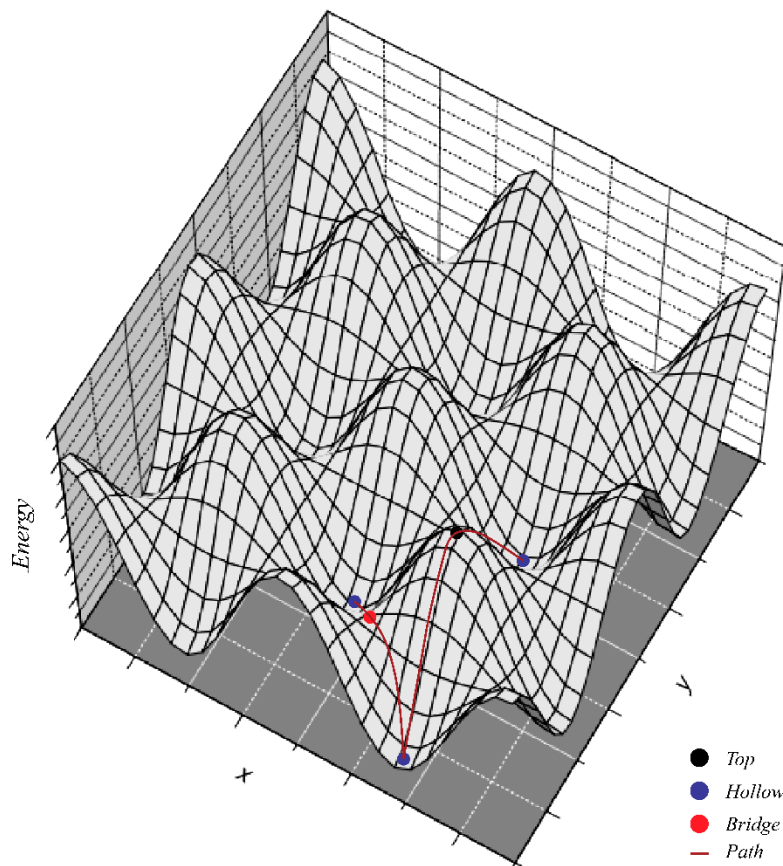
Figura 7. Representação esquemática da adsorção do átomo de Ag na superfície de Cu (100) em diferentes posições.



Fonte: Adaptado de Sholl; Steckel, (2009)

A energia do átomo de Ag pode ser visualizada no plano superficial (plano x-y), mostrando as diferentes regiões de energia de cada posição do átomo de prata. Esse procedimento apresenta uma superfície bidimensional, $E(x,y)$, que define o mínimo de energia do átomo de prata em qualquer ponto da superfície, esta superfície é ilustrada na Figura 8. Há três locais na superfície que correspondem a possíveis posições de adsorção como mostrado na Figura 7. A posição intersticial, ou seja entre 4 átomos de cobre, é a única posição que apresenta um mínimo de energia superficial. A posição localizada na ponte entre dois átomos de cobre é uma posição de energia local intermediária, isto é, movendo de uma posição ponte em direção a uma posição intersticial a energia do átomo de prata é diminuída, mas movendo de uma posição ponte para uma posição topo a energia é aumentada. A posição topo é uma energia de máxima local, porque se movendo em qualquer direção no plano superficial reduz a energia atômica da prata (SHOLL; STECKEL, 2009).

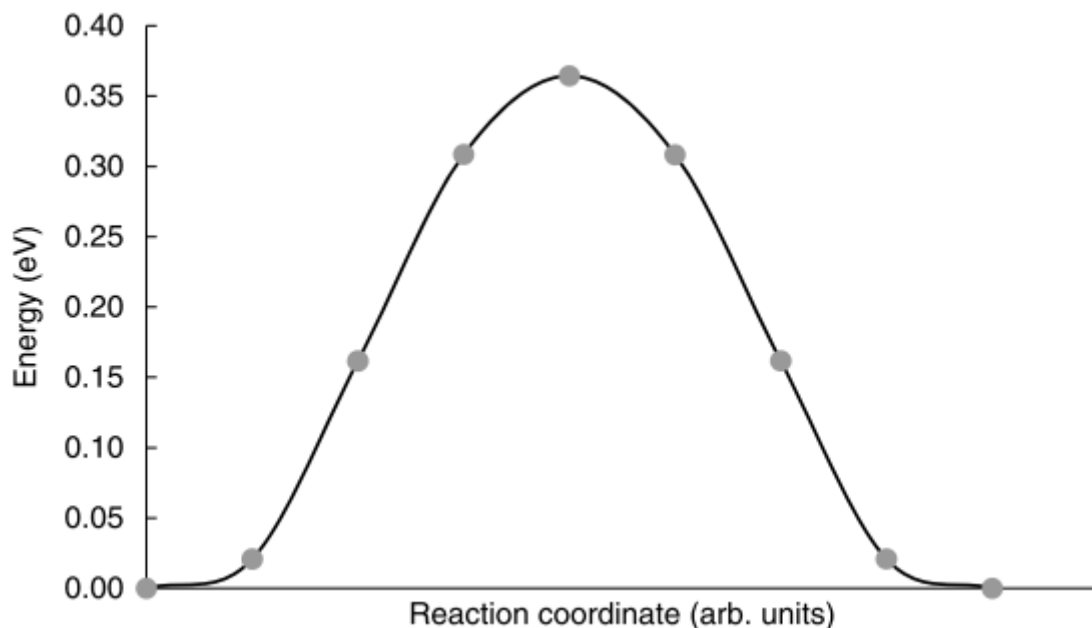
Figura 8. Ilustração esquemática de uma energia superficial bidimensional, $E(x,y)$, de um átomo de Ag em Cu(100). A posição de mínima local está localizada na posição intersticial.



Fonte: Adaptado de Sholl; Steckel, (2009)

Existe uma infinidade de trajetórias que um átomo de prata poderia estar se movendo de uma posição para outra, mas uma trajetória que tem um papel especial no entendimento das taxas destas transições é o caminho onde a mudança energética durante esta transição de posições é minimizada. Na Figura 8 é possível notar que este caminho é apresentado pela posição ponte localizada entre dois pontos locais de mínima energia. A Figura 9 mostra a energia do átomo de prata se movendo entre duas posições intersticiais, passando pelo caminho de mínima energia no Cu(100). Para entender esse resultado, é importante comparar a extensão de energias que podem ser exploradas pelo átomo de prata com as típicas energias que estão disponíveis para um átomo à temperatura T . Um resultado central da mecânica estatística é que quando um conjunto de átomos está em equilíbrio à temperatura T , a energia média disponível para cada grau de liberdade no sistema é $k_B T/2$, onde k_B é a constante de Boltzmann. À temperatura ambiente, $k_B T/2$ é 0.013 eV. Com os cálculos utilizados para produzir a Figura 9 se pode determinar que a barreira de energia para um átomo de Ag se movendo de uma posição de interstício para uma posição de ponte é de 0.36 eV, mais que 30 vezes a quantidade de energia média térmica. Sendo assim é lógico concluir da Figura 9 que um átomo de prata com uma típica energia à temperatura ambiente será encontrado muito próximo da posição de mínima energia definida pelo interstício (SHOLL; STECKEL, 2009).

Figura 9. Energias calculadas através do DFT para o átomo de Ag se movendo no caminho de mínima energia entre duas posições intersticiais no Cu (100). Energia é relativa à energia de Ag na posição intersticial. A coordenada de reação é a linha reta no plano x-y conectando duas energias mínimas adjacentes.



Fonte: Sholl; Steckel, (2009)

A curva de energia mostrada na Figura 9 caracteriza a energia apenas em termos de posição do átomo de Ag. Em uma superfície metálica real, a energia irá continuamente ser trocada entre átomos do sistema conforme eles se colidem, e cada átomo vai mover-se conforme ditado pelas forças instantâneas que sente devido aos outros átomos. Em situações onde a energia requerida para um processo químico é consideravelmente maior que a típica energia térmica, a taxa líquida do processo pode ser calculada usando a teoria do estado de transição (SHOLL; STECKEL, 2009).

2.4.1 Encontrando os Estados de Transição

Para encontrar os estados de transição primeiramente é necessário compreender as duas ideias apresentadas a seguir:

- Ideia 1: Cálculos DFT podem ser usados para definir taxas de processos químicos que envolvem barreiras de energia.

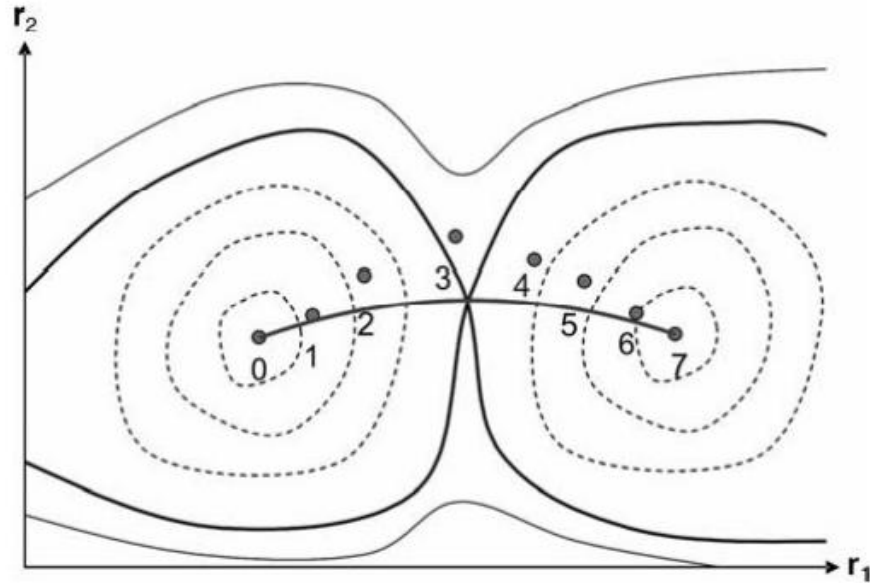
- Ideia 2: A forma geral da taxa de um processo químico é aproximadamente a exponencial da variação da energia (ΔE) dividido pela constante de Boltzmann multiplicado pela temperatura ($k_B T$), onde a energia de ativação, ΔE , é a diferença de energia entre o mínimo de energia e o estado de transição associado ao processo de interesse.

Compreendendo essas ideias, os passos na definição da taxa química são encontrar o mínimo de energia e os estados de transição. O estado de transição pode ser localizado usando diferentes métodos numéricos. Outro ponto a se considerar é que, calcular a energia de um sistema utilizando DFT (ou outro método quântico) tipicamente necessita de uma quantidade considerável de recursos computacionais, então os métodos de encontrar os estados de transição devem convergir para estados de transição em um pequeno número iterações (SHOLL; STECKEL, 2009).

Um dos métodos mais utilizados para encontrar os estados de transição é o método de *nudged elastic band* (NEB). Esse método foi desenvolvido por Hannes Jónsson e seus colegas como um refinamento do método de “estado de correntes”. O objetivo do cálculo do estado de corrente é definir o caminho de mínima energia (CME) entre dois mínimos locais. Essa ideia é ilustrada na Figura 10 onde é mostrado o diagrama de contorno de uma energia superficial bidimensional. Na Figura 10 o CME é representado pela suave linha conectando o mínimo reagente e produto através do estado de transição. É possível pensar sobre as localizações

rotuladas de 0-7 nesta figura como diferentes conjuntos de coordenadas para os átomos no sistema de interesse, estas localizações serão referidas como imagens. Para se calcular a energia em cada imagem na figura é necessário performar oito cálculos independentes de DFT.

Figura 10. Ilustração esquemática de uma energia superficial bidimensional com dois pontos locais de mínima energia separados pelo estado de transição. As curvas mais escuras são contornos de energia igual a energia do estado de transição. O estado de transição é o ponto de intersecção entre as curvas mais escuras. As curvas tracejadas indicam contornos de energia menores que a energia do estado de transição. O CME é indicado com uma linha escura. Círculos preenchidos mostram as localizações das imagens usadas nos cálculos de banda elástica.



Fonte: Sholl; Steckel, (2009)

É importante lembrar que as forças que agem sobre os átomos em qualquer configuração são definidas pela Equação (24, onde \vec{r} é o conjunto de coordenadas nucleares, então as imagens na Figura 10 podem ser separadas em dois grupos. A imagem 0 e 7 na figura estão localizadas no ponto de mínima local, ou seja, pontos onde as forças são iguais a zero.

$$F = -\nabla E(r) \quad (24)$$

Para todas as outras imagens, as forças sobre os átomos são diferentes de zero. O caminho de mínima energia é definido em termos de forças nas imagens ao longo do caminho, além disso é apenas um caminho de mínima energia se as forças definidas por qualquer imagem ao longo do caminho são orientadas diretamente ao longo do caminho. Se for desenhado um vetor definido pelas forças na imagem 3 na Figura 10, é possível notar que as imagens nesta figura não definem um caminho de mínima energia (SHOLL; STECKEL, 2009).

2.4.2 Método de Banda Elástica

Primeiro será introduzido a ideia de como encontrar o caminho de mínima energia usando do método de banda elástica. Esse método é baseado no conceito que imagens ao longo de um caminho de mínima energia deveria usar a menor quantidade de energia para definir um caminho entre dois pontos de mínima e que as imagens deveriam ser espaçadas igualmente ao longo do caminho. Essas duas ideias podem ser expressas matematicamente para um conjunto de imagens $\vec{r}_0, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_P$ definindo a função objetivo observada na Equação (25).

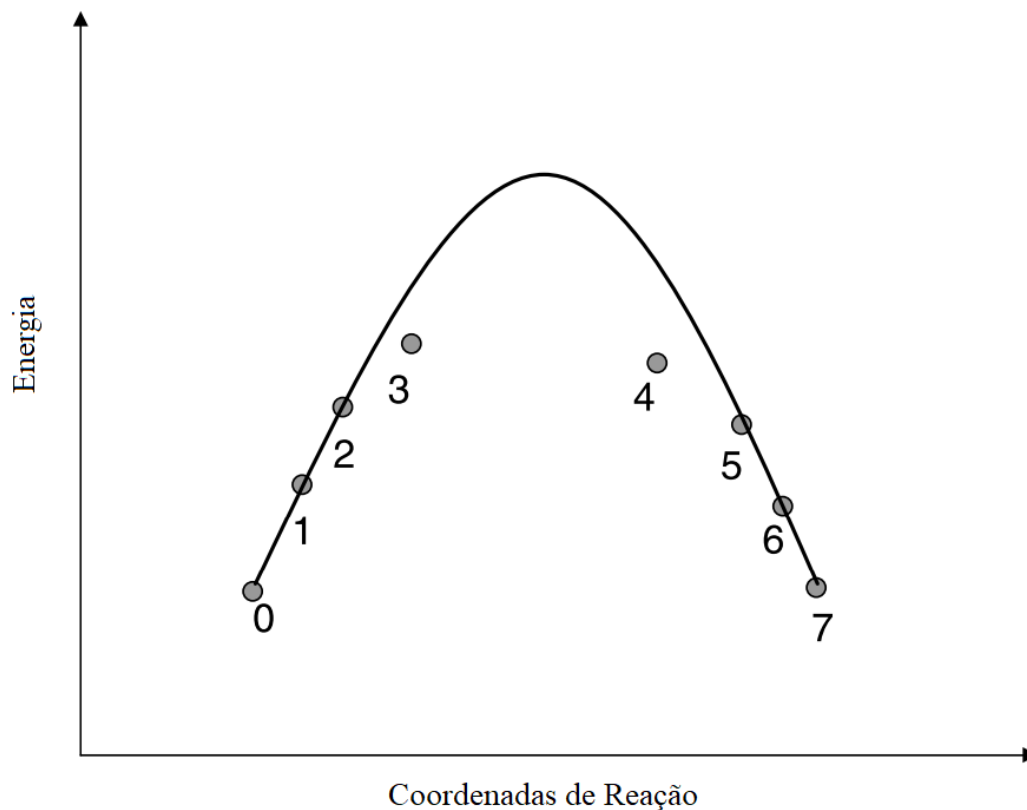
$$M(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_P) = \sum_{i=1}^{P-1} E(\vec{r}_i) + \sum_{i=1}^P \frac{k}{2} (\vec{r}_i - \vec{r}_{i-1})^2 \quad (25)$$

Aqui, $E(\vec{r}_i)$ é a energia total da i -ésima imagem calculada pela DFT, e k é a constante que define a rigidez das molas harmônicas (as “bandas elásticas”) conectando as imagens adjacentes. A função objetiva não inclui a energia da imagem 0 ou P porque aquelas imagens são fixadas nos pontos de mínima energia, além disso a minimização desta função move todas as imagens para o “verdadeiro caminho” de mínima energia (SHOLL; STECKEL, 2009).

Um problema com o método de banda elástica é ilustrado na Figura 11, se a penalidade na função objetiva por “alongar” uma ou mais molas for muito baixa, então as imagens irão tender a escorregar para baixo, longe do estado de transição, onde é precisamente a localização requerida para a imagem se aproximar. Essa dificuldade pode ser reduzida encontrando uma rigidez apropriada para as constantes das molas (SHOLL; STECKEL, 2009).

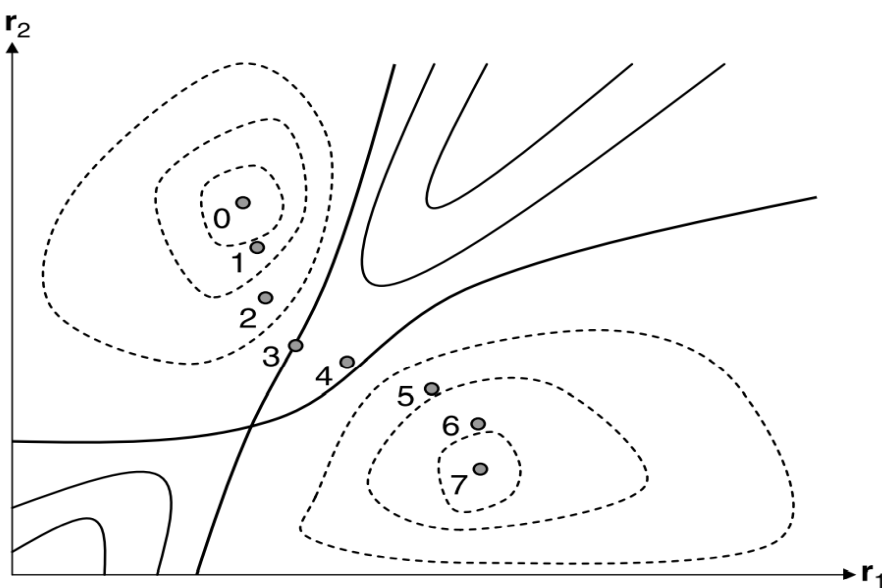
O método da banda elástica tem um segundo problema conhecido como “*corner cutting*”, que é ilustrado na Figura 12. Essa figura mostra um conjunto de imagens que minimizam a função objetiva definida acima que não define o caminho através do estado de transição. A dificuldade aqui é que o verdadeiro caminho de mínima energia segue um caminho mais longo do que o caminho localizado pelo método de banda elástica, levando para uma superestimação da energia de ativação para o processo (SHOLL; STECKEL, 2009).

Figura 11. Resultados das imagens se a Figura 10 forem ajustadas usando o método de bandas elásticas com constantes de molas muito baixo. A curva mostra o perfil de energia para o verdadeiro caminho mínimo de energia entre duas energias mínima.



Fonte: Adaptado de Sholl; Steckel, (2009)

Figura 12. Similar a Figura 10, mas mostrando um conjunto de imagens a partir do cálculo de bandas elásticas que exibe o "corner cutting".



Fonte: Sholl; Steckel, (2009)

2.4.3 Método *Nudged Elastic Band*

O método *nudged elastic band* é um aprimoramento do método de bandas elástica. Esse método é mais bem introduzido se considerado como um conjunto de imagens que podem ser ajustadas para se mover em direção do caminho de mínima energia. O cálculo *NEB* é um método iterativo que se inicia conectando o estado inicial com o estado final, formando assim o primeiro caminho a ser computado. As imagens são relaxadas para o caminho de mínima energia através de um esquema de projeção de forças onde as forças potenciais agem de forma perpendicular a banda, e as forças de mola atuam ao longo da banda, mantendo as imagens igualmente espaçadas. Para fazer estas projeções um vetor unitário apontando ao longo da linha definida por duas imagens adjacentes, \vec{r}_{i+1} , \vec{r}_{i-1} é definido como \hat{t} , e uma interpolação linear entre as imagens é feita para não ocorrer uma mudança abrupta da direção do vetor \hat{t} . A força *NEB* na imagem i contém duas componentes independentes como apresentado na Equação (26,

$$\mathbf{F}_i^{NEB} = \mathbf{F}_i^\perp + \mathbf{F}_i^{S\parallel} \quad (26)$$

onde \mathbf{F}_i^\perp é o componente da força devido ao potencial da imagem, e é apresentada na Equação (27,

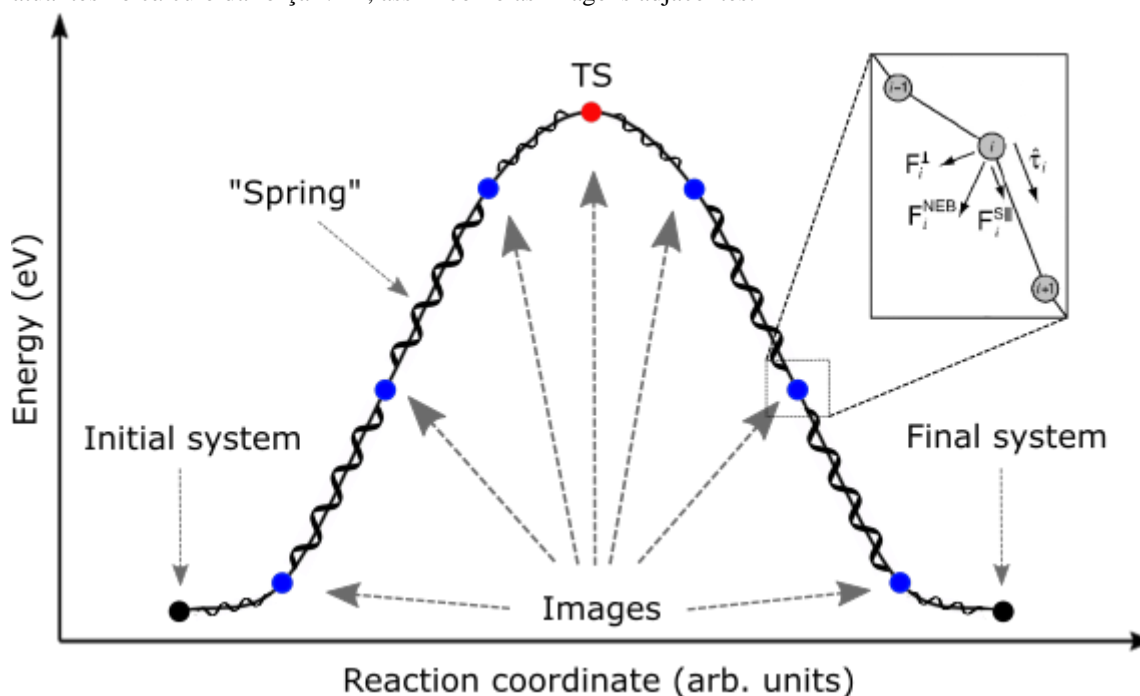
$$\mathbf{F}_i^\perp = -\nabla E(\vec{r}_i) + \nabla E(\vec{r}_i) \cdot \hat{t}_i \hat{t}_i \quad (27)$$

e $\mathbf{F}_i^{S\parallel}$ é a força da mola paralela ao caminho como apresentado na Equação (28,

$$\mathbf{F}_i^{S\parallel} = k(|\vec{r}_{i+1} - \vec{r}_i| - |\vec{r}_i - \vec{r}_{i-1}|)\hat{t}_i \quad (28)$$

nesta expressão k representa a constante da mola, e \vec{r}_i a posição da i -ésima imagem. Se todas as imagens no cálculo estiverem no caminho de mínima energia, então a força *NEB* é zero para cada imagem e o cálculo foi convergido, a Figura 13 apresenta uma ilustração esquemática da atuação das forças perpendiculares e paralelas para cada imagem, assim como a formação de uma barreira de energia (SHEPPARD; TERRELL; HENKELMAN, 2008).

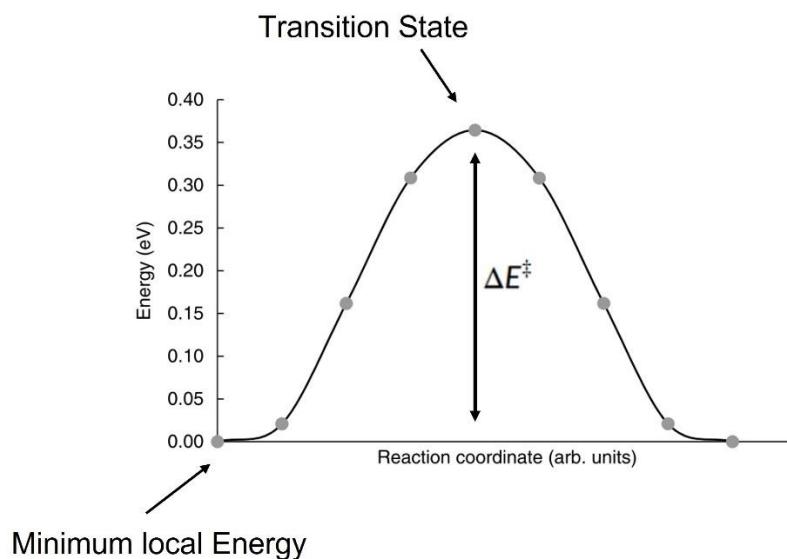
Figura 13. Ilustração esquemática de uma barreira de energia com 7 imagens intermediárias interconectadas. O círculo vermelho representa o estado de transição, os círculos pretos, o estado inicial e final do sistema, e em azul, as imagens intermediárias. Em detalhe no retângulo a direita é apresentado as forças perpendiculares e paralelas atuantes no cálculo da força *NEB*, assim como as imagens adjacentes.



Fonte: Compilação do Autor

O estado de transição é particularmente importante para determinar a difusão iônica para baterias de íon-lítio. A diferença da energia potencial entre o estado de transição e o estado inicial (ΔE^\ddagger , Figura 14) determina o termo exponencial na taxa de Arrhenius, como apresentado na Equação (29).

Figura 14. Diferença da energia potencial entre o estado de transição e o estado inicial.



Fonte: Compilação do Autor

$$k_{TS}(T) = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta E^\ddagger}{k_B T}\right) \quad (29)$$

Onde k_{TS} é a taxa de difusão do estado de transição, h é a constante de Planck, e $k_B T$ é a energia em função da temperatura. Consequentemente a difusão pode ser calculada como mostrado na Equação (30),

$$D(T) = a^2 k_{TS} \quad (30)$$

onde $D(T)$ é a difusividade iônica e a^2 é a distância entre dois sítios adjacentes, nesse caso estado final e inicial (URBAN; DONG-HWA; CEDER, 2016). Uma estratégia eficiente para encontrar o estado de transição entre estados conhecidos é o *climbing-image NEB (CI-NEB)*. Nesse método, a imagem com a mais alta energia não sofre interferência das forças de mola e é atualizada para o estado de transição utilizando somente a força potencial (HENKELMAN; P. UBERUAGA; JÓNSSON, 2000).

A definição matemática para o método de *nudged elastic band* é importante, mas as principais características desse método podem ser entendidas sem esses detalhes como mostrado a seguir.

- O objetivo do cálculo *NEB (nudged elastic band)* é definir coordenadas atômicas (imagens) que definem um caminho de mínima energia entre reagente e produto.

- O método *NEB* encontra um caminho de mínima energia usando um esquema de projeção de forças na qual as verdadeiras forças (aquelas resultantes da energia potencial) atuam perpendicularmente as bandas e as forças elásticas atuam de modo paralelo as bandas.

- O *NEB* é um método de minimização iterativo, isto requer uma estimativa inicial para o caminho de mínima energia. A taxa de convergência de um cálculo *NEB* vai depender de quão perto for esta estimativa inicial do verdadeiro caminho de mínima energia.

- Durante toda iteração em um cálculo *NEB*, um cálculo DFT deve ser feito para cada imagem (exceto os pontos iniciais e finais de mínima energia).

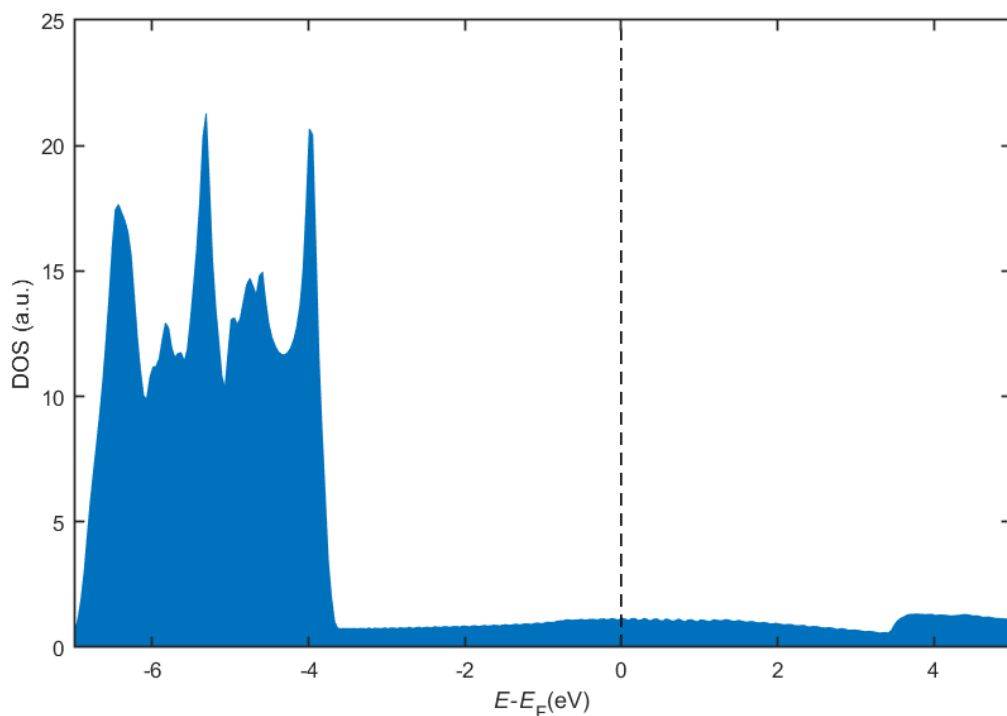
2.5 DENSIDADE DE ESTADOS

Uma das principais quantidades utilizadas para descrever o estado eletrônico de um material é a densidade eletrônica dos estados (*DOS*) como mostrado na Equação (31).

$$\rho(E)dE = \text{número de estados de elétrons em } E, E + dE. \quad (31)$$

Como resultado, uma vez que um cálculo de DFT é realizado, a densidade eletrônica de estados pode ser determinada integrando a densidade de elétrons no espaço k . O primeiro exemplo dado é a DOS para o *bulk* de prata como mostrado na Figura 15. Há vários pontos a se notar associado com detalhes numéricos desse cálculo. Primeiro, muitos pontos k foram usados, isto é necessário porque como descrito acima, os detalhes da DOS são calculados a partir da integral dos pontos k . Um segundo ponto é que o gráfico representa a energia da Figura 15 não é em termos de energia absoluta, mas relativa à energia de Fermi, E_f . A energia de Fermi é a energia do nível ocupado mais energético em um sistema à temperatura de zero absoluto. Uma simples observação é que na Figura 15 a DOS para prata é diferente de zero na energia de Fermi. A definição mais direta de um metal é que metais são materiais que no nível de Fermi possuem uma DOS diferente de zero, portanto a prata é um metal (SHOLL; STECKEL, 2009).

Figura 15. DOS para bulk de prata, calculado usando uma supercélula contendo dois átomos e utilizando um espaço k de $74 \times 74 \times 74$ pontos.

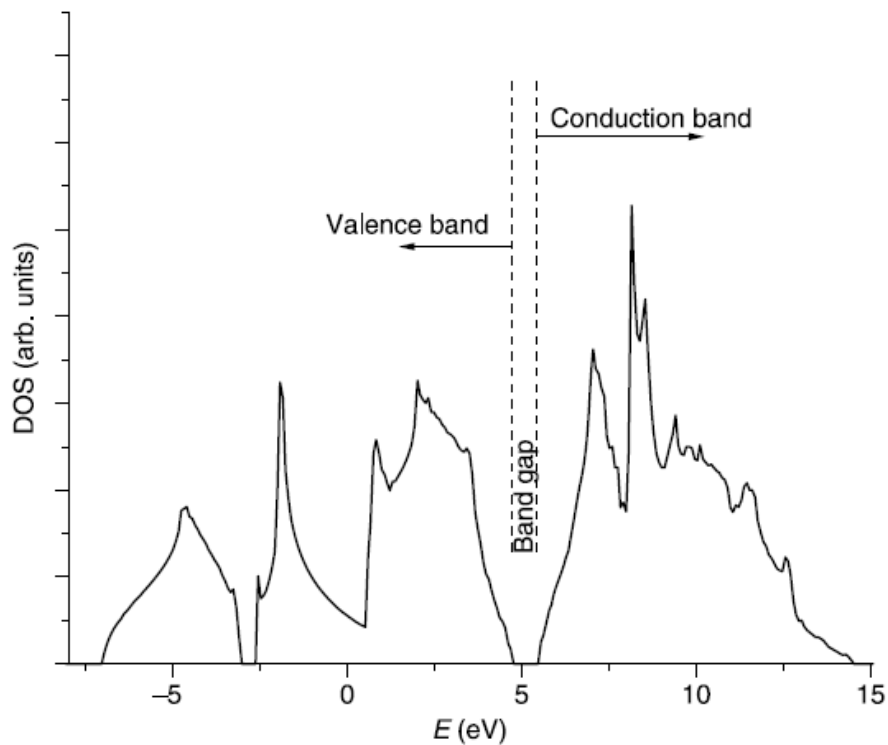


Fonte: Adaptado de Sholl; Steckel, (2009)

Um outro exemplo que pode ser dado é o silício. A Figura 16 mostra a DOS calculada para o *bulk* de Si de uma simulação DFT usando uma supercélula de dois átomos e $12 \times 12 \times$

12 pontos k. Como indicado na figura, a DOS pode ser dividida em duas regiões, a banda de valência e a banda de condução. A banda de valência é a coleção de todos os estados eletrônicos ocupados, enquanto todos os estados na banda de condução estão desocupados (à $T = 0$ K). A região de energia que separa a banda de valência e banda de condução não contém nenhum estado eletrônico, isto é chamado de *band gap*. Materiais com um *band gap* são classificados ou como semicondutores se seu *band gap* é “pequeno”, ou como isolantes se seu *band gap* for “grande”. Esta distinção entre esses dois tipos de materiais é de certa forma arbitrária, mas *band gaps* maiores que aproximadamente 3 eV são tipicamente considerados como grandes *band gaps* (SHOLL; STECKEL, 2009).

Figura 16. DOS calculada para bulk de Si



Fonte: Sholl; Steckel, (2009)

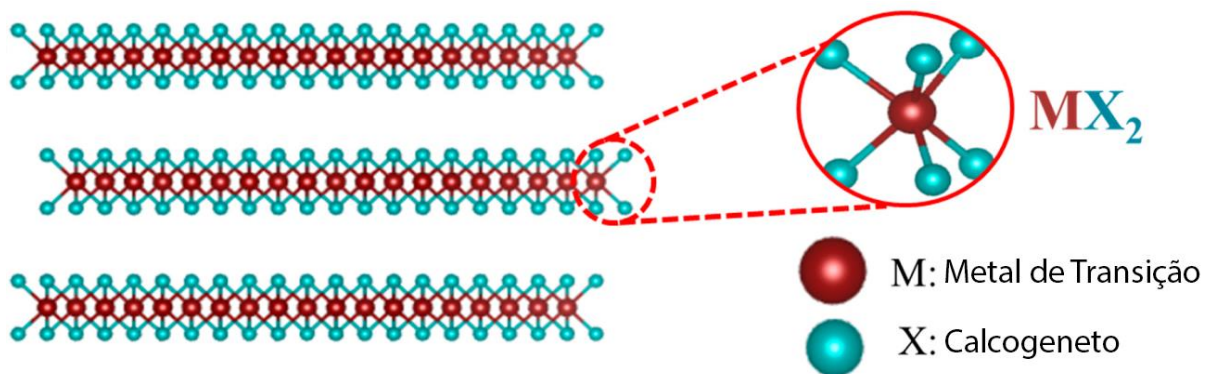
É importante notar que enquanto o cálculo DFT consegue prever corretamente a existência de um *band gap* para silício, a largura deste *band gap* não é tão precisa utilizando os métodos de DFT. No cálculo é previsto um *band gap* de 0.67 eV, mas experimentalmente foi observado um *band gap* para Si de 1.1 eV (SHOLL; STECKEL, 2009).

2.6 MATERIAIS BASEADOS EM NIÓBIO PARA ARMAZENAMENTO DE ENERGIA

O nióbio é um metal de transição capaz de formar diferentes tipos de materiais, e mais especificamente os calcogenetos a base de nióbio (óxidos de nióbio, sulfetos e selenetos), esses, tem despertado cada vez mais interesse para o uso como eletrodos em baterias de íon-lítio por apresentar propriedades para armazenamento energético (ZHANG; *et al.*, 2019). Para este trabalho o foco será dado para os polissulfetos de nióbio, isto é, o NbS_2 e suas variações Nb_3S_4 , NbS_3 , Nb_2S , Nb_2S_3 e NbS .

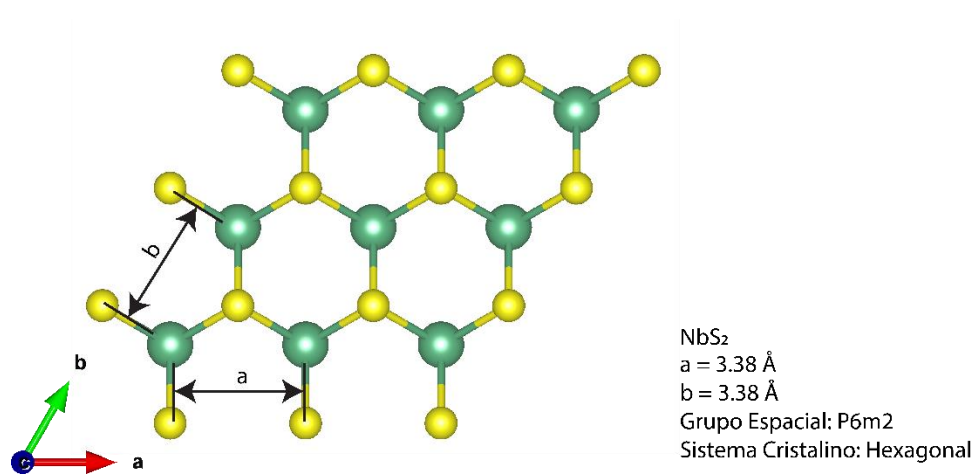
O NbS_2 possui uma típica estrutura de dicalcogenetos de metais de transição e que apresenta uma estrutura química MX_2 , onde M representa os metais de transição (Nb, Mo, Zr, W) e X representa os calcogenetos (S, Se, Te) como apresentado na Figura 17 de forma geral e na Figura 18 para o NbS_2 a ser estudado (ZHANG; *et al.*, 2019).

Figura 17. Estrutura em camadas do MX_2



Fonte: Adaptado de HUY; *et al.*, (2021)

Figura 18. Material 2D NbS_2 , em amarelo é apresentado os átomos de enxofre, e em verde os átomos de nióbio.



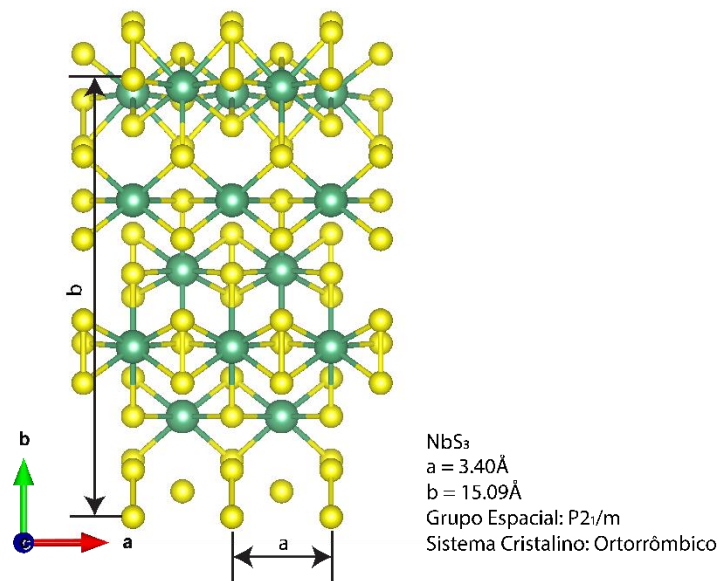
Fonte: Compilação do Autor

A estrutura em camadas bidimensionais do MX_2 ganhou um profundo interesse depois da descoberta do grafeno (estrutura bidimensional do grafite). Em contraste ao grafeno, a banda proibida da maioria dos 2D TMDs estão entre 1 e 2 eV (DASH; *et al.*, 2015).

Há duas principais rotas para a síntese dos TMDs, *bottom-up* e *top-down*. Métodos *top-down* incluem exfoliação líquida ou mecânica de materiais TMDs *bulk*, enquanto métodos *bottom-up* incluem deposição química de vapor e síntese hidrotermal. Entre as diferentes combinações do MX_2 , MoX_2 e WX_2 são semicondutores, enquanto NbX_2 e TaX_2 são metais. MoS_2 e WS_2 têm sido sintetizados através de deposição química de vapor ou exfoliação mecânica e suas propriedades têm sido extensivamente estudada diferentemente do NbS_2 . O desafio na síntese do NbS_2 é o delicado equilíbrio da estrutura e estequiometria dos filmes. Apesar dos desafios, nanofolhas com espessuras entre 20-200 nm tem sido reportado (DASH; *et al.*, 2015).

Um outro grupo de materiais bidimensionais são os tricalcogenetos de metais de transição que apresentam uma estrutura química no formato de MX_3 , esses materiais possuem propriedades elétrica, óptica e magnética de forma anisotrópica. Atualmente entre os materiais MX_3 , o NbS_3 apresenta seis tipos de polimorfos já sintetizados, ou seja em diferentes estruturas cristalinas. O NbS_3 a ser estudado neste trabalho possui uma estrutura cristalina ortorrômbico com parâmetros de rede de 3.40 Å e 15.09 Å, para a e b respectivamente como apresentado na Figura 19 (PATRA; ROUT, 2020).

Figura 19. Material 2D NbS_3 , em amarelo é apresentado os átomos de enxofre, e em verde os átomos de nióbio.



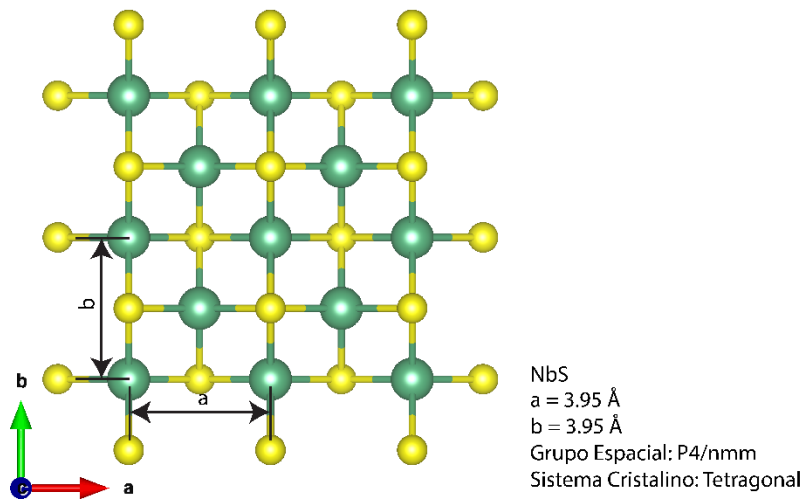
Fonte: Compilação do Autor

Os métodos de síntese mais comum para o NbS_3 são via abordagem *top-down* através da ultrassonificação de pó em diferentes soluções (DMF, acetona, acetonitrila, etanol, mistura de água e etanol, etc.) por 3 horas (PATRA e ROUTH, 2020).

Para os materiais NbS , Nb_3S_4 , Nb_2S e Nb_2S_3 apresentado na Figura 20, Figura 21, Figura 22 e

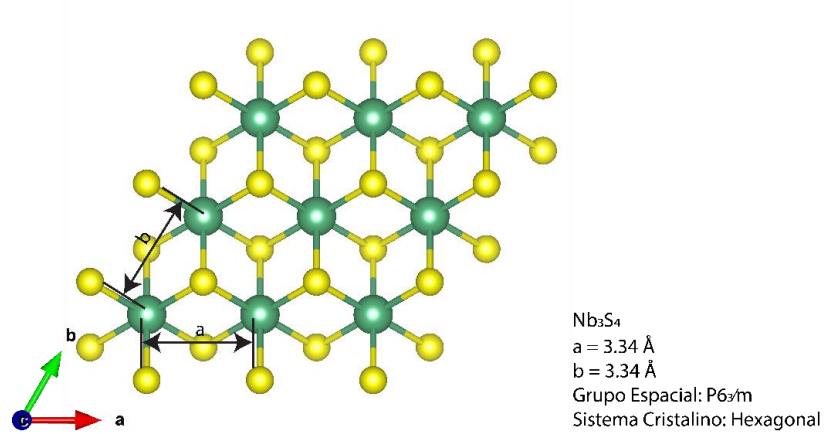
Figura 23, ainda há muito pouco estudo em relação ao uso em baterias de íon-lítio e a própria síntese desses materiais, uma lacuna que este trabalho pretende ajudar a preencher seria a possibilidade de uso desses polissulfetos em baterias de íon-lítios através de estudos de primeiros princípios.

Figura 20. Material 2D NbS , em amarelo é apresentado os átomos de enxofre, e em verde os átomos de nióbio.



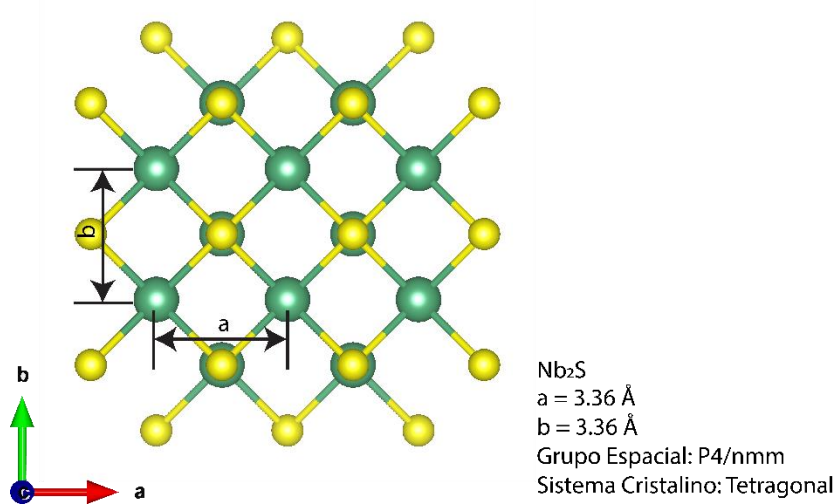
Fonte: Compilação do Autor

Figura 21. Material 2D Nb_3S_4 , em amarelo é apresentado os átomos de enxofre, e em verde os átomos de nióbio.



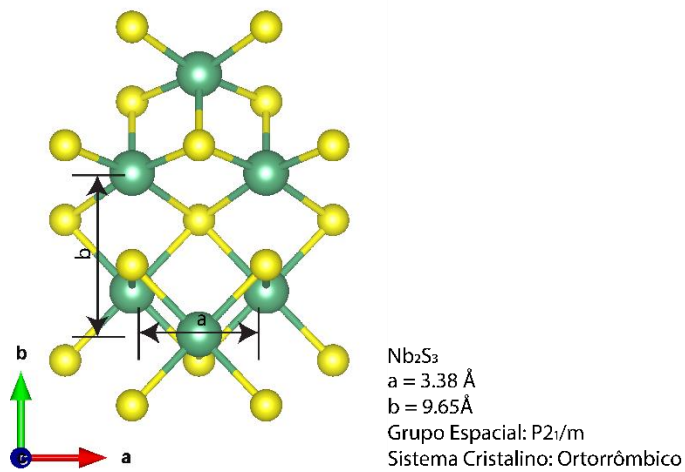
Fonte: Compilação do Autor

Figura 22. Material 2D Nb_2S_4 , em amarelo é apresentado os átomos de enxofre, e em verde os átomos de nióbio.



Fonte: Compilação do Autor

Figura 23. Material 2D Nb_2S_3 , em amarelo é apresentado os átomos de enxofre, e em verde os átomos de nióbio.



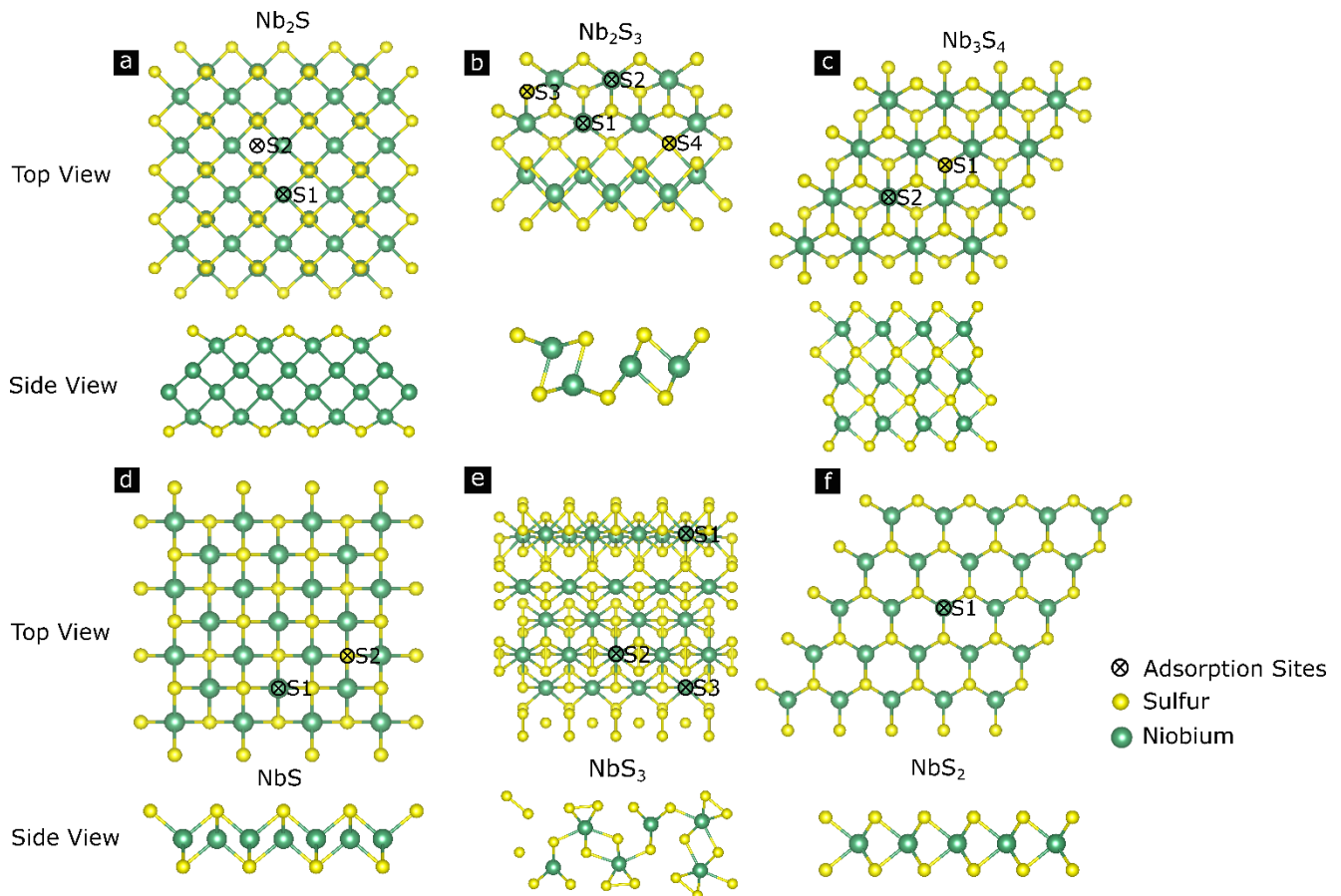
Fonte: Compilação do Autor

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 ENERGIA DE ADSORÇÃO

Para avaliar a estabilidade do lítio nos diferentes materiais baseados em nióbio a energia de adsorção foi o primeiro critério a ser estudado (HE; *et al.*, 2019). Na Figura 24 é mostrado os diferentes sítios considerados para adsorção do lítio, rotulados de S1 até S4, dependendo do material bidimensional. A energia de adsorção foi definida conforme a Equação (32).

Figura 24. Diferentes fases de materiais bidimensionais baseados em nióbio, círculos em preto representam os locais considerados para adsorção do lítio: (a) Nb₂S, (b) Nb₂S₃, (c) Nb₃S₄, (d) NbS, (e) NbS₃, (f) NbS₂.



Fonte: Compilação do Autor

$$E_{Ads} = \frac{E_{Li@Nb_xS_y} - E_{Nb_xS_y} - nE_{Li}}{n}, \quad (32)$$

onde $E_{Li@Nb_xS_y}$ representa a energia da super célula com n Li adsorvidos, $E_{Nb_xS_y}$ é a energia da super célula e nE_{Li} é a energia do átomo de Li, sendo n um número inteiro indicando a quantidade de átomos de lítio. Sendo assim, valores negativos elevados indicam uma forte

energia de ligação com os materiais baseados em nióbio, e valores positivos indicam uma repulsão aos materiais.

A Figura 25(a) apresenta a energia de adsorção de um lítio para cada sítio nos materiais bidimensionais, o NbS foi o material que apresentou a maior energia de ligação, -3.52 eV, localizado no sítio S2, indicando uma boa afinidade com o lítio, enquanto o Nb₂S foi o material que apresentou a menor energia de ligação com -1.69 eV tanto para o sítio S1 quanto para o sítio S2. A Figura 25(b) apresenta a variação da energia de adsorção (eixo y), com a concentração da quantidade de lítio (eixo x), e a energia de coesão do lítio de -1.39 eV (linha tracejada). Os sítios escolhidos para aumentar a quantidade de lítio adsorvidos, foram os sítios que apresentaram as ligações mais fortes na Figura 25(a), para o caso do Nb₂S com o acréscimo de lítios inseridos no material, o sítio que apresentou a energia de ligação mais forte foi o sítio S2, com -1.42 eV comparado à -1.38 eV do sítio S1, sendo assim todos os sítios S2 para o Nb₂S foram preenchidos com um átomo de lítio indicando assim um preenchimento de 100% da supercélula como apresentado na Figura 25(b). É preciso pontuar que todas as energias ficaram abaixo da energia de coesão do lítio, sugerindo a não formação de *clusters*. Para comparação, o grafite, um dos materiais mais utilizados como ânodo tem aproximadamente uma energia de adsorção de -1.4 eV para um único íon de lítio adsorvido (VALENCIA, H. ROMERO; *et al.*, 2006), menor que todas as fases dos materiais baseados em nióbio, o que sugere uma melhor estabilidade dos íons de lítio nos polissulfetos de nióbio. Para os dióxidos de metais de transição (TMO) e outros dicalcogenetos de metais de transição (TMD) algumas fases do Nb_xS_y apresentaram uma maior energia de adsorção com um íon de lítio adsorvido quando comparado ao MoS₂, MoO₂, WO₂, WS₂ e VS₂, com uma energia de adsorção de -1.94 eV, -3.05 eV, -2.34 eV, -1.56 eV e -2.13 eV respectivamente como mostrado na Tabela 2 (LIU; *et al.*, 2020).

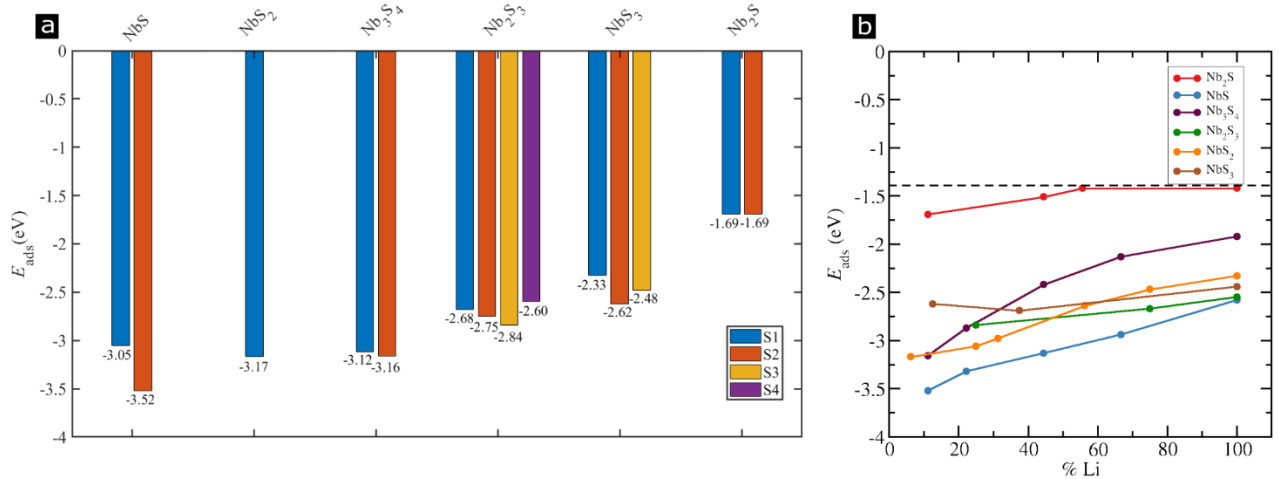
Tabela 2. Comparação entre diferentes materias bidimensionais para a adsorção de um único íon de lítio

Material	Energia de adsorção com 1 lítio (eV)	Material	Energia de adsorção com 1 lítio (eV)
NbS	-3.52	WO ₂	-2.34
NbS ₂	-3.17	VS ₂	-2.13
Nb ₃ S ₄	-3.16	MoS ₂	-1.94
MoO ₂	-3.05	Nb ₂ S	-1.69
Nb ₂ S ₃	-2.84	WS ₂	-1.56
NbS ₃	-2.62	Grafite	-1.4

Fonte: Compilação do Autor

Em comparação com o material mais utilizado como cátodo, o LiCoO_2 , as diferentes fases do polissulfeto de nióbio apresentaram uma energia de adsorção bem menor do que o eletrodo de óxido de cobalto com aproximadamente -5.39 eV para a adsorção de um único íon de lítio (MANTHIRAM, 2020). Esses resultados indicam que os polissulfetos de nióbio têm uma maior propensão de ser utilizados como eletrodos para o ânodo do que para o cátodo, já que para o ânodo é necessária uma energia de adsorção mais baixa para se ter uma diferença de potencial maior.

Figura 25. (a) Energia de adsorção para um lítio em diferentes sítios dos materiais baseados em nióbios, variando de S1 a S4, e (b) variação da energia de adsorção conforme a quantidade de lítio é aumentada, a linha tracejada representa a energia de coesão do lítio (-1.39 eV).

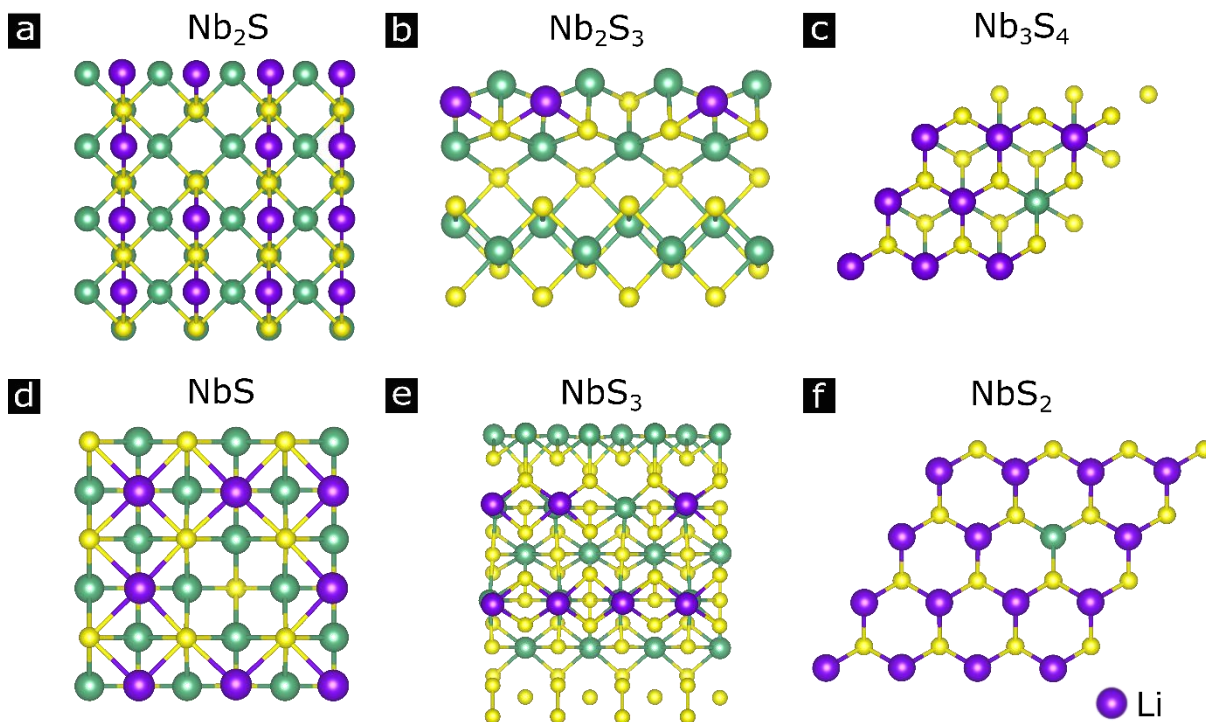


Fonte: Compilação do Autor

3.2 DIFUSÃO

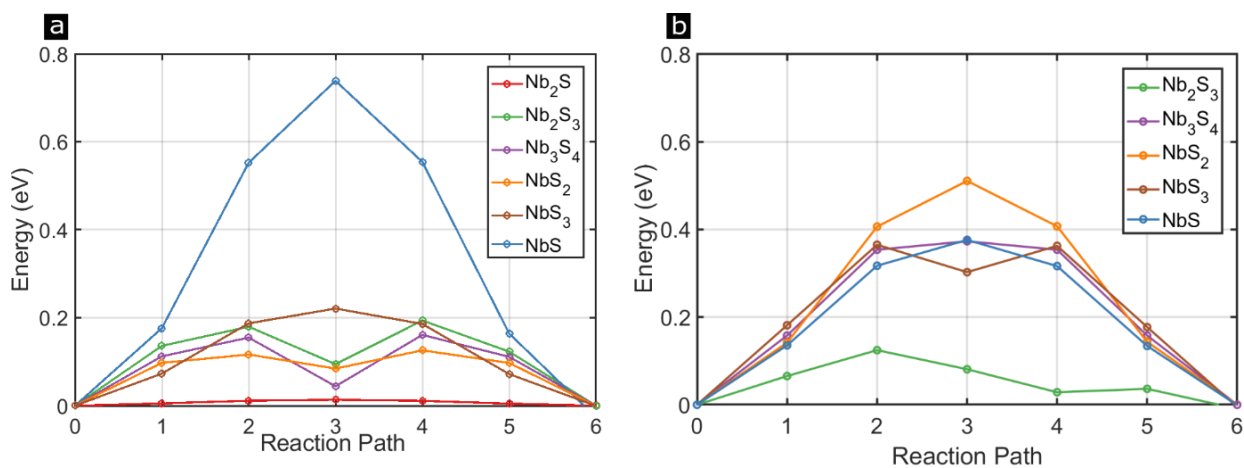
O próximo ponto foi investigar a difusividade iônica dos íons de lítio, que tem um papel fundamental no desempenho dos eletrodos e está fortemente ligada às propriedades de desempenho cíclico e estabilidade estrutural das baterias (HE; *et al.*, 2019). Na Figura 27(a) é apresentado as barreiras de energia para a difusão de um único íon de lítio, computadas pela metodologia *CI-NEB* (*climbing-image nudged elastic band*) mencionada anteriormente na revisão da literatura, a Figura 27(b) apresenta as barreiras de energia quando há uma maior concentração de lítios adsorvidos no sistema, ou seja, dos sítios disponíveis o que teve a melhor adsorção foi o sítio preenchido com íons de lítio, deixando apenas um desses sítios para a difusão (buraco) como mostrado na Figura 26.

Figura 26. Diferentes fases do Nb_xS_y com concentração de n-1 lítios (um buraco).



Fonte: Compilação do Autor

Figura 27. (a) Barreira de energia para diferentes fases dos materiais Nb_xS_y com um lítio adsorvido (b) barreira de energia para diferentes fases dos materiais Nb_xS_y com uma maior quantidade de lítios adsorvidos.



Fonte: Compilação do Autor

A maior barreira para o sistema com um lítio adsorvido foi de 0.74 eV apresentado pelo material NbS e a menor barreira foi apresentado pelo material Nb_2S , com aproximadamente 0.01 eV, essa baixa barreira de energia pode ser explicada pela proximidade das energias de adsorção em diferentes sítios para o sistema Nb_2S , com -1.69 eV para S1 e -

1.69 eV para S2. Para o sistema com muitos lítios (buraco), a maior barreira de energia foi apresentada pelo material Nb_2S_3 com 0.51 eV e a menor barreira foi apresentada pelo Nb_2S_3 com 0.12 eV, os dados quantitativos e variações percentuais dos sistemas com um lítio para com o sistema de n-1 lítios foram resumidos na Tabela 3.

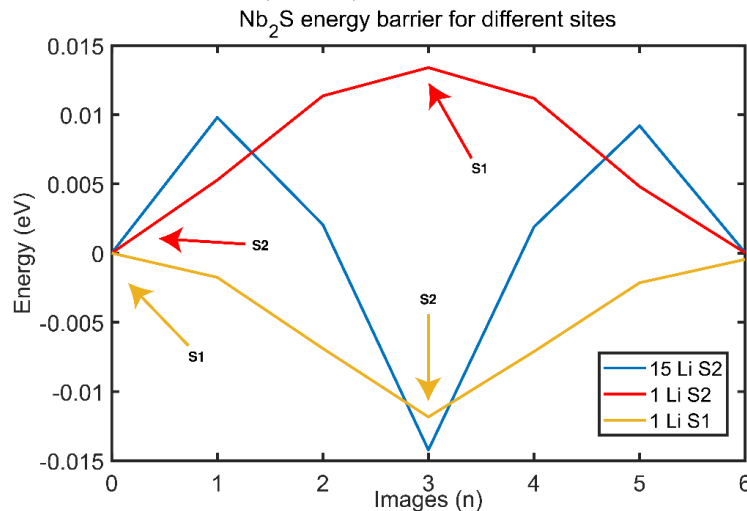
Tabela 3. Resumo quantitativo e variação percentual do cálculo de *Nudged Elastic Band* para barreiras de energia de diferentes fases do Nb_xS_y , com um lítio adsorvido e n lítio adsorvidos.

Material	Energia da barreira com 1 lítio (eV)	Energia da barreira com n-1 lítios (eV)	Δ (%)
Nb_2S	0.0134	-	-
Nb_2S_3	0.1797	0.1246	-30.66
Nb_3S_4	0.1549	0.3732	140.93
NbS_2	0.1164	0.5109	338.92
NbS_3	0.2208	0.3651	65.35
NbS	0.7386	0.3762	-49.07

Fonte: Compilação do Autor

Na Figura 27(b) não há a barreira de energia com uma concentração maior de lítios adsorvidos (um buraco) para o sistema Nb_2S , porque quando a concentração de lítios aumenta a difusão entre o sítio 2 deixa de ser o caminho de mínima energia como apresentado na Figura 28 (linha em azul), e quando calculado para o sítio 1, os lítios adsorvidos próximo ao “buraco” para o estado inicial e final relaxados são deslocados e adsorvidos em um sítio intermediário entre o S1 e o S2 como mostrado na Figura 29.

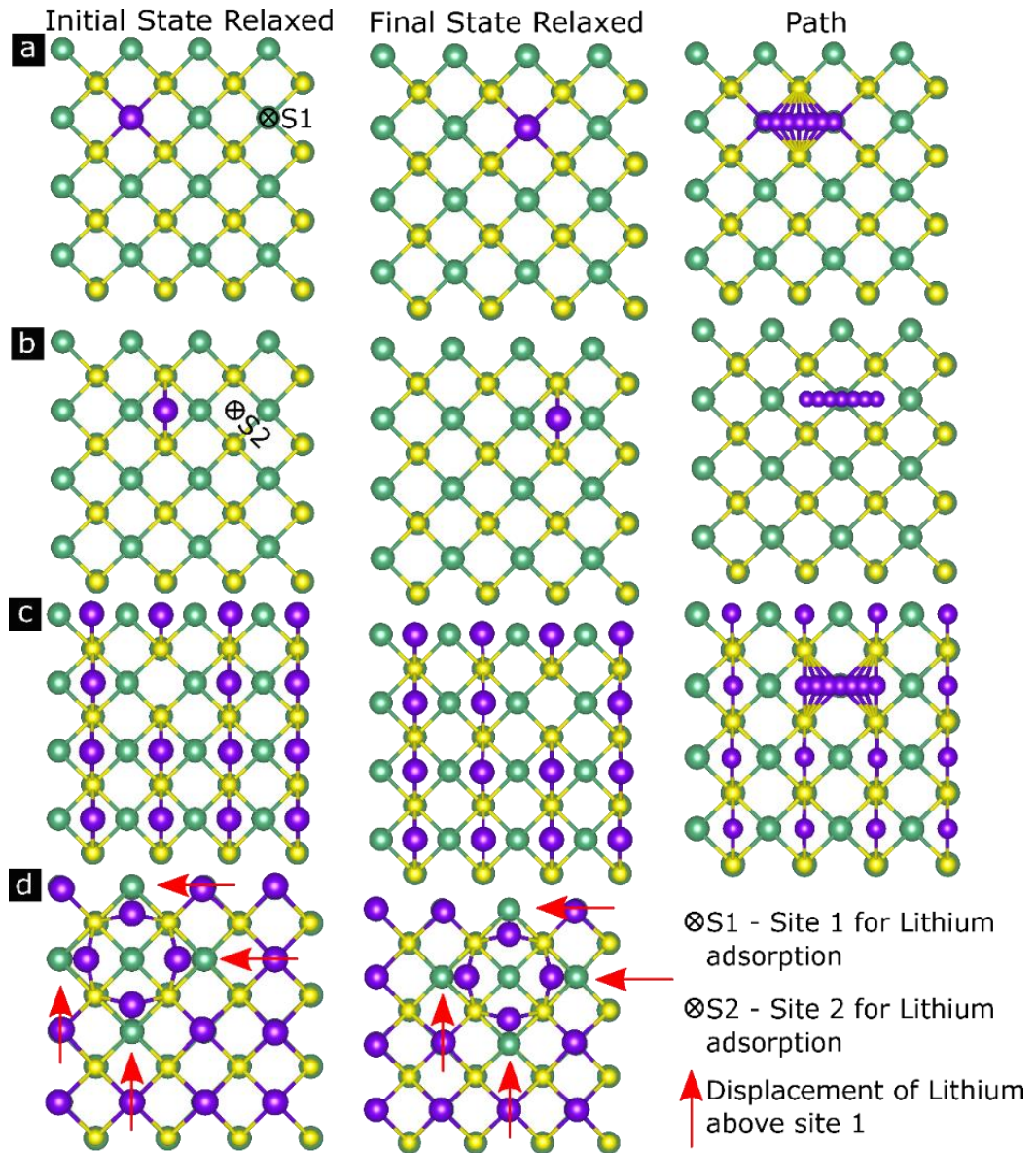
Figura 28. Barreira de energia para o material Nb_2S com 1 lítio adsorvido no sítio 1 (em amarelo), sítio 2 (em vermelho) e com 15 lítios adsorvidos no sítio 2 (em azul).



Fonte: Compilação do Autor

Figura 29. (a) Caminho entre o estado inicial e final relaxado para 1 lítio adsorvido no sítio 1 do material Nb_2S , (b) caminho entre o estado inicial e final relaxado para 1 lítio adsorvido no sítio 2 do material Nb_2S , (c) caminho

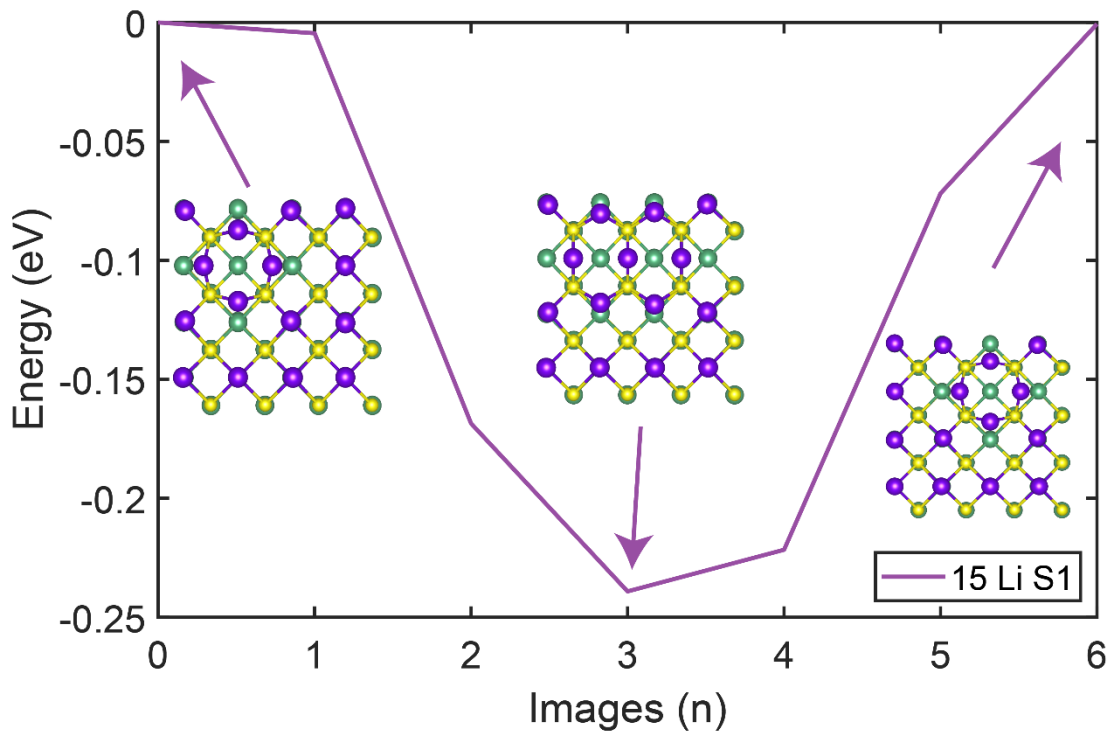
entre o estado inicial e final relaxado para 15 lítios adsorvidos no sítio 2 do material Nb_2S_5 , (d) estado inicial e final relaxado para 15 lítios adsorvidos no sítio 1 para o material Nb_2S_5 e 4 deslocamentos do sítio 1 para um sítio intermediário (entre S1 e S2) indicadas por uma seta em vermelho.



Fonte: Compilação do Autor

Gerando assim, uma outra posição de mínima energia para a adsorção do lítio como apresentado na Figura 30 (imagem 3), porém sinalizando uma barreira de energia muito maior do que em outros sítios de adsorção (~ 0.24 eV). No entanto, comparado com outros polissulfetos de nióbio a barreira do material Nb_2S_5 com o lítio sendo adsorvido em sítios diferentes do sítio 1 e 2 é apenas maior que o Nb_2S_3 quando há uma concentração maior de lítios, com ~ 0.12 eV conforme Tabela 3.

Figura 30. Barreira de energia para o Nb₂S com 15 lítios adsorvidos no sítio 1.

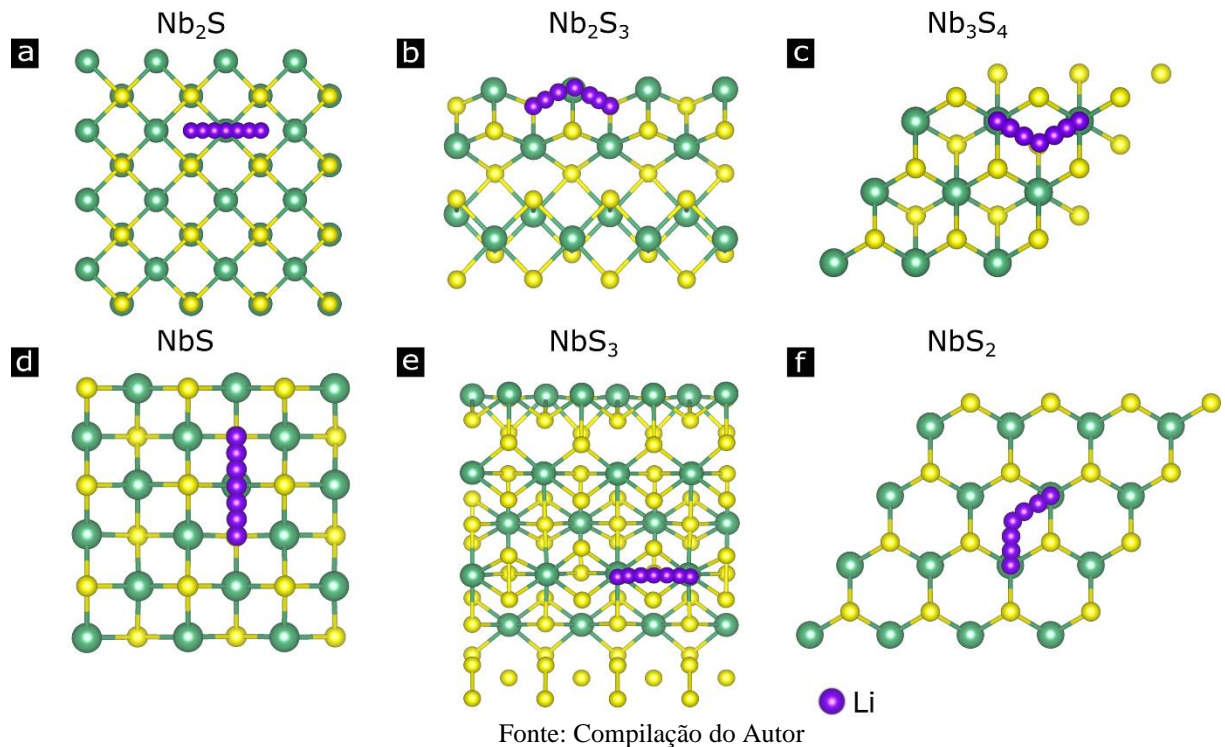


Fonte: Compilação do Autor

Para comparação, o grafite, MoS₂, MoO₂ e VS₂ tem respectivamente uma barreira de energia de 0.22 eV, 0.24 eV, 0.09 eV e 0.22 eV para a difusão de um único lítio (DENG; *et al.*, 2015), apesar da barreira de energia do material NbS (~ 0.74 eV) estar acima do principal material utilizado como ânodo, grafite, o Nb₂S₃, Nb₃S₄, NbS₂ e NbS₃ apresentaram uma barreira de energia mais baixa (melhor) ou similar ao do grafite. Embora a grande maioria dos materiais Nb_xS_y terem apresentado uma baixa barreira de energia, o que sugere uma alta taxa de difusão, o material Nb₂S se destacou apresentando a menor barreira de energia, sugerindo uma taxa de difusão ultrarrápida. É preciso ressaltar que o erro associado ao método DFT, pode levar a um material sem barreira para a difusão de um único íon de lítio, atacando assim um dos grandes problemas quando baterias são comparadas a combustíveis fósseis, a velocidade de carregamento.

O caminho mínimo de energia para cada fase com um lítio adsorvido é mostrado na Figura 31, onde cada imagem (nesse caso 5 imagens intermediárias) foi acoplada para melhor visualização do caminho do íon de lítio. Tanto para o sistema com um lítio quanto para o sistema com n lítios, o caminho foi o mesmo, com ressalva apenas para o Nb₂S que apresentou uma variação local de mínimo de energia como mencionado anteriormente.

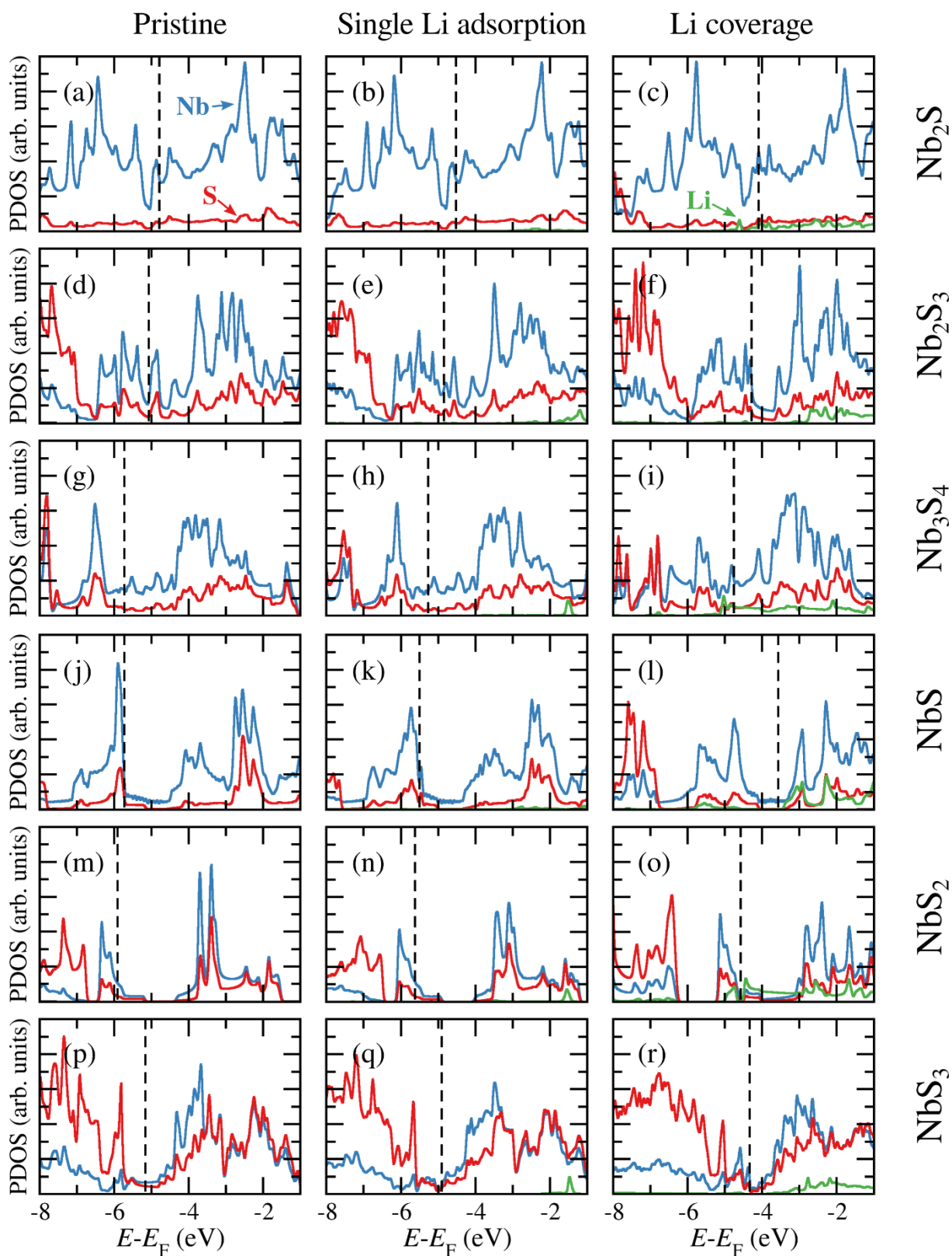
Figura 31. Representação esquemática do caminho de mínima energia para o deslocamento do Li nas diferentes fases do Nb_xS_y : (a) Nb_2S , (b) Nb_2S_3 , (c) Nb_3S_4 , (d) NbS , (e) NbS_3 , (f) NbS_2 .



3.3 DENSIDADE DE ESTADOS

Para melhor descrever o estado eletrônico do Nb_xS_y em suas diferentes fases a Figura 32 mostra a densidade de estados projetado (PDOS) para cada material com quantidades distintas de lítio adsorvidos, variando de zero (material pristino) até uma alta concentração de lítios adsorvidos (todos os sítios disponíveis com lítio adsorvido). Todos os sistemas pristinos apresentaram uma densidade de estados diferente de zero no nível de Fermi, indicando um comportamento metálico. É importante ressaltar que suas características metálicas foram mantidas mesmo com o aumento de lítio adsorvido, o que implica materiais com uma boa condutividade elétrica.

Figura 32. Densidade de estados projetado (PDOS) para o Nb_xS_y com diferentes quantidades de Li adsorvido, em azul os estados para o nióbio, em vermelho para o enxofre, e em verde para o lítio.



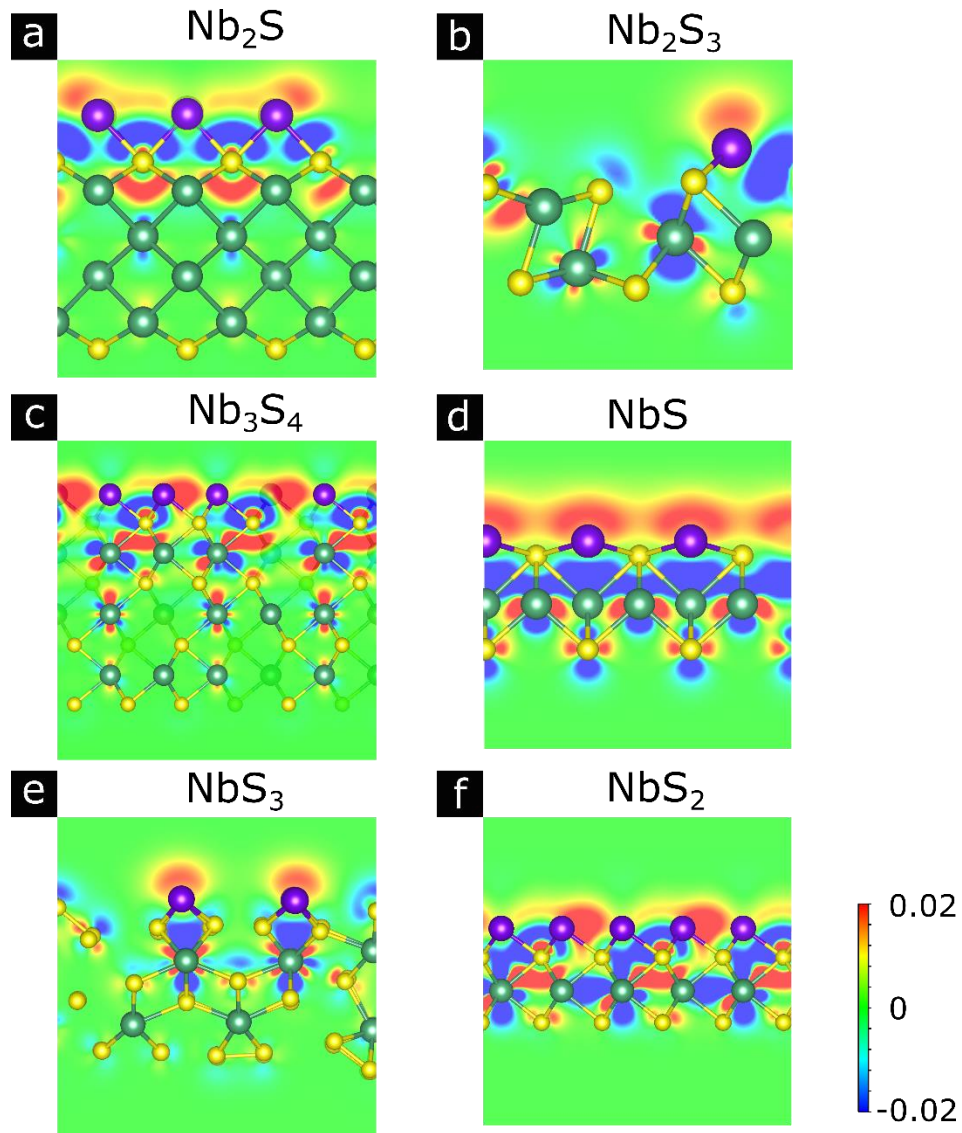
Fonte: Compilação do Autor

Em comparação com outros materiais estudados, os materiais monocamadas TMDs, como MoS₂, são semicondutores implicando uma baixa condutividade elétrica (JING; *et al.*, 2013). O comportamento metálico dos materiais de polissulfeto de nióbio reforça seu possível uso como eletrodo para baterias de íon-lítio.

3.4 TRANSFERÊNCIA DE CARGA

Por fim, para identificar as características das ligações dos materiais e a distribuição dos elétrons a Figura 33 apresenta a diferença da densidade de carga, $\Delta\rho$. Os parâmetros utilizados para o modelo de cor e a variação da saturação foram definidas como RGB e de 0.002 (máximo) para -0.002 (mínimo) respectivamente. Em vermelho é mostrado a falta de elétrons, em azul o acúmulo de elétrons, e em verdes são as cargas neutras. A diferença da densidade de cargas das fases do Nb_xS_y foi calculada conforme a Equação (33).

Figura 33. Diferença da densidade de carga, $\Delta\rho$, para Nb_xS_y. Em vermelho é mostrado a falta de elétrons, em azul o acúmulo de elétrons, enquanto em verde é apresentado as cargas neutras: (a) Nb₂S, (b) Nb₂S₃, (c) Nb₃S₄, (d) NbS, (e) NbS₃, (f) NbS₂.



Fonte: Compilação do Autor

$$\Delta\rho = \rho_{\text{Li}@\text{Nb}_x\text{S}_y} - \rho_{\text{Nb}_x\text{S}_y} - \rho_{\text{Li}}, \quad (33)$$

onde $\rho_{\text{Li}@\text{Nb}_x\text{S}_y}$ representa a densidade de elétrons da supercélula com lítio adsorvido, $\rho_{\text{Nb}_x\text{S}_y}$ é a densidade de elétrons da supercélula e ρ_{Li} é a densidade de elétrons dos lítios. Todas as fases do Nb_xS_y formaram uma ligação iônica, com uma transferência de carga dos átomos de lítio para os átomos de nióbio ou átomos de enxofre.

4 CONCLUSÃO

Baseado nos cálculos de primeiros princípios das diferentes fases do Nb_xS_y alguns pontos foram avaliados para verificar o uso desses materiais como eletrodos de baterias de íon-lítio. O primeiro ponto a ser avaliado foi o estudo da energia de adsorção, onde com apenas um Li adsorvido o NbS apresentou a maior energia de adsorção em módulo entre os materiais estudados com 3.52 eV no sítio 2, e o Nb_2S apresentou a menor energia de adsorção em módulo com 1.69 eV, tanto para o sítio 1 quanto para o sítio 2. Quando calculado com 100% do Li adsorvido nos sítios que tiveram a maior afinidade com o Li, nenhuma das diferentes fases do Nb_xS_y tiveram a formação de *clusters* de Li, sugerindo assim a não formação de dendritos durante os ciclos de carga e descarga da bateria. Se comparado aos eletrodos mais utilizados comercialmente para o ânodo e o cátodo em baterias de íon-lítio em termos de energia de adsorção, grafite e óxido de cobalto respectivamente, o Nb_2S é o material que melhor se adequa para ser utilizado como eletrodo em baterias de íon-lítio, por ter uma energia de adsorção do Li bem próximo ao grafite (-1.4 eV para 1 Li adsorvido) sendo assim um substituto anódico para o grafite.

Em seguida a difusividade dos íons de lítio pela metodologia *CI-NEB* foi estudada, novamente o Nb_2S se destacou dentre os demais materiais por não apresentar uma barreira de energia teórica para um Li adsorvido, indicando uma difusão ultrarrápida. Em comparação com o grafite, o Nb_2S apresenta uma barreira de energia de até 22x menor. Com exceção do NbS que apresentou uma barreira de energia de 0.74 eV, considerada alta se comparada ao grafite, os outros materiais, Nb_2S_3 , Nb_3S_4 , NbS_2 e NbS_3 apresentaram uma barreira de energia mais baixa (melhor) ou similar ao do grafite.

Posteriormente os estados eletrônicos dos materiais com diferentes quantidades de lítio utilizando a densidade de estados projetado apresentou que todas as diferentes fases do Nb_xS_y apresentam um comportamento metálico. E por fim para estudar as características das ligações formadas entre os íons de lítio e os materiais bidimensionais foi calculada a diferença da densidade de carga mostrando que o tipo de ligação formada entre os polissulfetos de nióbio e o lítio é uma ligação iônica. Sendo assim, se pode concluir que os resultados indicam materiais com características que podem ser usadas como eletrodos para baterias de íon-lítio, e que o Nb_2S se destaca positivamente dentre os polissulfetos de nióbio para ser utilizado como ânodo, por apresentar uma baixa energia de adsorção (próxima ao grafite), uma difusão ultrarrápida e um comportamento eletrônico metálico que sugeri uma boa condutividade elétrica.

REFERÊNCIAS

- BULLARD, N. This is the Dawning of the Age of the Battery - Bloomberg. **BloombergNEF**, 2020. Disponível em: <<https://www.bloomberg.com/news/articles/2020-12-17/this-is-the-dawning-of-the-age-of-the-battery?srnd=green>>. Acesso em: 14 Maio 2021.
- CRAMER, C. J. **Essentials of Computational Chemistry - Theories and Models**. 2^a. ed. [S.l.]: [s.n.], 2004.
- DASH, J. K. et al. A Method Toward Fabricating Semiconducting 3R-NbS₂ Ultrathin Films. **The Journal of Physical Chemistry**, 2015.
- DENG, S. et al. Two-Dimensional MnO₂ as a Better Cathode Material for Lithium Ion Batteries. **The Journal of Physical Chemistry C**, 2015.
- ERNZERHOF, M.; E. SCUSERIA, G. Assessment of the Perdew–Burke–Ernzerhof exchange–correlation functional. **The Journal of Chemical Physics**, 1999. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.478401> >.
- GIUSTINO, F. **Materials Modelling using Density Functional Theory Properties and Predictions**. 1^a. ed. [S.l.]: Oxford University Press, 2014.
- GOODENOUGH, J.; PARK, K.-S. The Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective. **Journal of the American Chemical Society**, 2013.
- HE, Q. et al. Density Functional Theory for Battery Materials. **Energy & Environmental Materials**, Wuhan, 12 Dezembro 2019.
- HENKELMAN, G.; P. UBERUAGA, B.; JÓNSSON, H. A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths. **Journal of Chemical Physics**, 2000.
- HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Physical review**, 1964.
- HUY, V. P. H.; AHN, Y. N.; HUR, . Recent Advances in Transition Metal Dichalcogenide Cathode Materials for Aqueous Rechargeable Multivalent Metal-Ion Batteries. **nanomaterials**, 2021.
- JAIN, A.; SHIN, Y.; PERSSON, K. A. Computational predictions of energy materials using density functional theory. **Nature Reviews Materials**, 2016.
- JING, Y. et al. Metallic VS₂ Monolayer: A Promising 2D Anode Material for Lithium Ion Batteries. **The Journal of Physical Chemistry C**, 2013.
- KHANTHA, M. et al. Interaction of lithium with graphene: An ab initio study. **Physical Review B**, 2004.

KOCH, W.; C. HOLTHAUSEN, M. **A Chemist's Guide to Density Functional Theory**. Second Edition. ed. [S.l.]: [s.n.], 2001.

LEHTOLA, S. A review on non-relativistic, fully numerical electronic structure calculations on atoms and diatomic molecules. **International Journal of Quantum Chemistry**, 2019.

LEWARS, E. G. **Computational Chemistry - Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics**. 3^a. ed. [S.l.]: Springer, 2016.

LIU, T. et al. A density functional theory study of high-performance pre-lithiated MS₂ (M = Mo, W, V) Monolayers as the Anode Material of Lithium Ion Batteries. **Nature Scientific Reports**, 2020.

MANTHIRAM, A. A reflection on lithium-ion battery cathode chemistry. **Nature Communications**, 2020.

MANTHIRAM, A. A reflection on lithium-ion battery cathode chemistry. **Nature Communications**, 2020.

MARTIN, R. **Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods**. Cambridge: Cambridge University Press, 2004.

MOHAMED, N.; ALLAM, N. K. Recent advances in the design of cathode materials for Li-ion batteries. **RSC Advances**, 2020. 21662-21685.

MONCONDUIT, L.; CROGUENNEC, L.; DEDRYVÈRE, R. **Electrodes for Li-ion Batteries Materials, Mechanisms and Performance**. London: [s.n.], v. 2, 2015.

P. PERDEW, J.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. **Physical Review Letters**, 1996.

PATRA, A.; ROUT, C. S. Anisotropic quasi-one-dimensional layered transition-metal trichalcogenides: synthesis, properties and applications. **RSC Advances**, 2020.

RITCHIE, H.; ROSER, M.; MATHIEU, E. Energy Data Explorer. **Our World in Data**, 2020. Disponivel em:

<https://ourworldindata.org/explorers/energy?tab=chart&time=1965.2019&country=USA~GBR~CHN~OWID_WRL~IND~BRA~RUS&Total+or+Breakdown=Total&Select+a+source=Fossil+fuels&Energy+or+Electricity=Primary+energy&Metric=Annual+consumption>. Acesso em: 14 Março 2021.

SHEPPARD, D.; TERRELL, R.; HENKELMAN, G. Optimization methods for finding minimum energy paths. **The Journal of Chemical Physics**, 2008.

SHOLL, D.; STECKEL, J. **Density Functional Theory: A Practical Introduction**. Hoboken: John Wiley & Sons, 2009.

SOLER, J. M. et al. The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation. **Journal of Physics: Condensed Matter**, 2002.

SONG, W.; CHEN, J. **Nanostructured Materials for Next-Generation Energy Storage and Conversion Advanced Battery and Supercapacitors**. [S.l.]: Springer, v. 3, 2019.

TROULLIER, N.; MARTINS, J. L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. **Physical Review B**, 1991.

URBAN, A.; DONG-HWA, S.; CEDER, G. Computational understanding of Li-ion batteries. **npj Computational Materials**, 2016.

VALENCIA, F. et al. Lithium Adsorption on Graphite from Density Functional Theory Calculations. **Journal of Physical Chemistry B**, 2006.

W. SILVEIRA, J.; RESENDE, M. Competition in the International Niobium Market: An Econometric Study. **Center for Economic Studies and ifo Institute (CESifo)**, 2017.

WONTAE, L. et al. Advances in the Cathode Materials for Making a Breakthrough in the Li Rechargeable Batteries. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 59, n. 7, 2019.

ZHANG, X. et al. Review on niobium-based chalcogenides for electrochemical energy storage devices: Application and progress. **Nano Energy**, 2019.

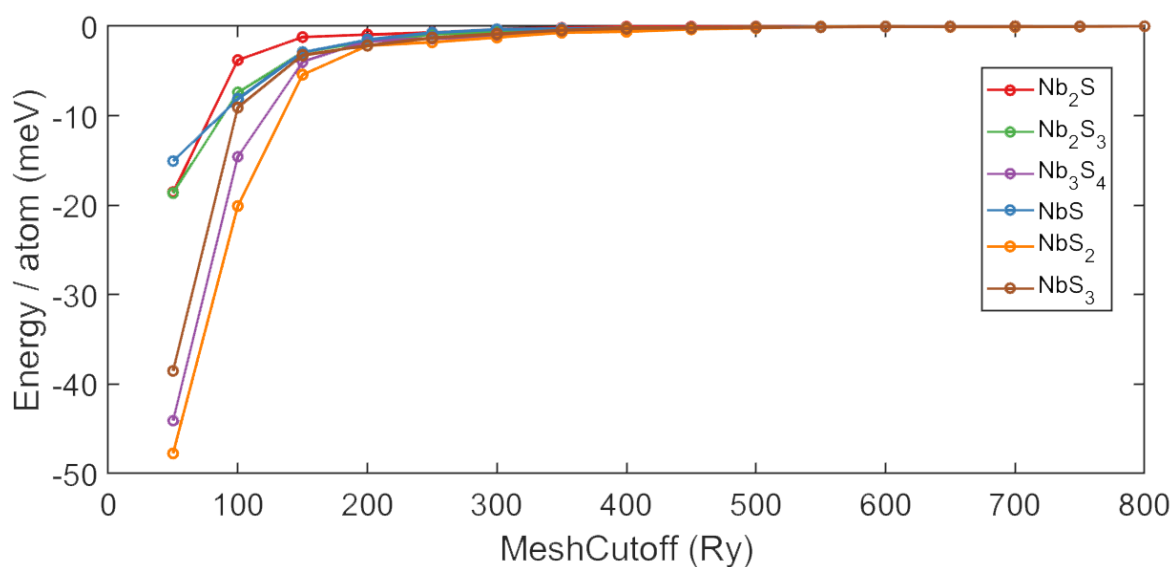
ZHOU, J. et al. 2DMatPedia, an open computational database of two-dimensional materials from top-down and bottom-up approaches. **SCIENTIFIC DATA**, 2019.

APÊNDICES

APÊNDICE A – Otimização do parâmetro *MeshCutoff*

A otimização do parâmetro *MeshCutoff*, foi feita para identificar o melhor valor de *MeshCutoff*, buscando uma boa convergência de resultados utilizando o mínimo de recursos computacionais. Desta forma, a Figura 34 apresenta a variação da energia total por átomo para diferentes células unitárias do Nb_xS_y , e fazendo uma comparação com a energia total das células unitárias para um *MeshCutoff* de 800 Ry.

Figura 34 - Otimização do parâmetro *MeshCutoff*



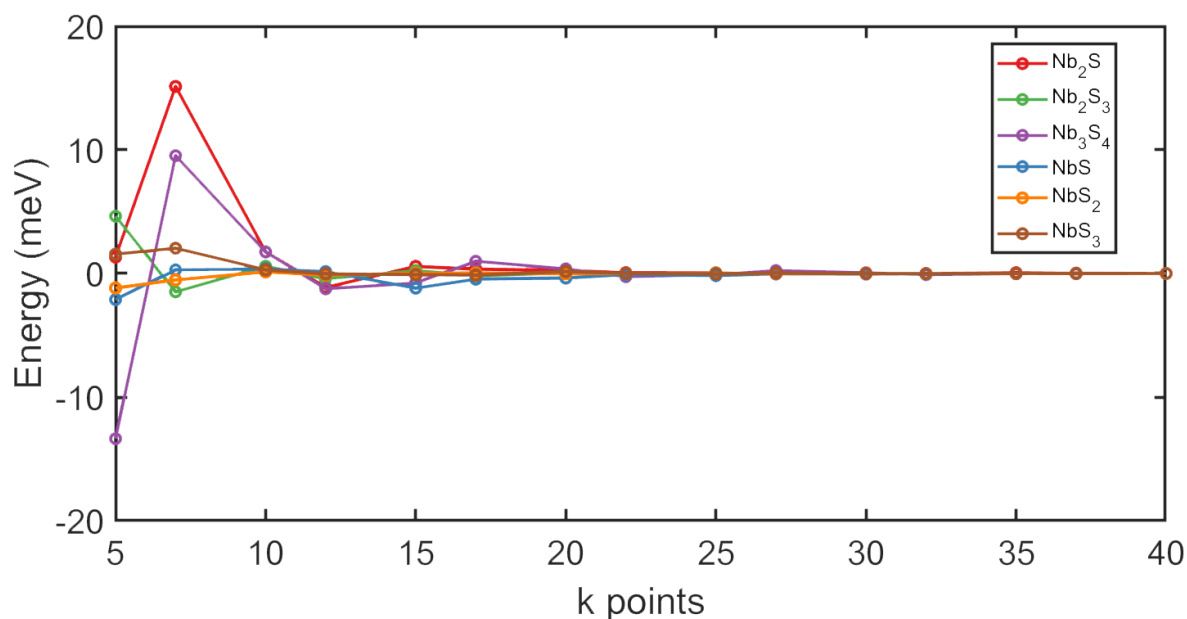
Fonte: Compilação do Autor

A partir de 300 Ry as variações de energia começam a ficar em torno de 0.0008 eV por átomo, apresentando uma variação apenas na quarta casa decimal, sendo assim valores de *MeshCutoff* definidos acima desse valor, apresentarão uma boa convergência de resultados.

APÊNDICE B – Otimização do parâmetro dos pontos k

A otimização dos pontos k tem o objetivo de apresentar valores bem convergidos utilizando o mínimo de recurso computacional. Na Figura 35 a energia total foi calculada utilizando diferentes quantidades de pontos k para a célula unitária dos materiais Nb_xS_y , e comparada com a energia total da célula unitária quando calculada com 40 pontos k.

Figura 35 - Otimização dos pontos k



Fonte: Compilação do Autor

A partir de 17 pontos k, a variação da energia é de 0.0009 eV, apresentando uma variação apenas na quarta casa decimal, sendo assim pontos k acima desse valor apresentarão uma boa convergência de resultados.