

ASSOCIAÇÃO EDUCATIVA EVANGÉLICA  
FACULDADE EVANGÉLICA DE GOIANÉSIA – FACEG  
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

FERNANDO CARDOSO DE OLIVEIRA

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO DAS PUBLICAÇÕES SOBRE BATERIAS DE  
LÍTIO ENXOFRE E ESTUDO DE DINÂMICA MOLECULAR DE SOLVENTES  
IMPORTANTES NA FABRICAÇÃO DE BATERIAS DE LÍTIO ENXOFRE**

GOIANÉSIA

2021

2021	ESTUDO DO COMPORTAMENTO DAS PUBLICAÇÕES SOBRE BATERIAS DE LÍCIO ENXOFRE E ESTUDO DE DINÂMICA MOLECULAR DE SOLVENTES IMPORTANTES NA FABRICAÇÃO DE BATERIAS DE LÍCIO ENXOFRE	FACEG
------	--	-------

FERNANDO CARDOSO DE OLIVEIRA

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO DAS PUBLICAÇÕES SOBRE BATERIAS DE  
LÍTIO ENXOFRE E ESTUDO DE DINÂMICA MOLECULAR DE SOLVENTES  
IMPORTANTES NA FABRICAÇÃO DE BATERIAS DE LÍTIO ENXOFRE**

Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) apresentado ao Departamento de Engenharia Mecânica, da Faculdade Evangélica de Goianésia - FACEG, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Graduação em Engenharia Mecânica.

GOIANÉSIA  
2021

## FICHA CATALOGRÁFICA E CESSÃO DE DIREITOS AUTORAIS

O48c

Oliveira, Fernando Cardoso de.

Estudo do comportamento das publicações sobre baterias de lítio enxofre e estudo de dinâmica molecular de solventes importantes na fabricação de baterias de lítio enxofre / Fernando Cardoso de Oliveira – Goianésia: Faculdade Evangélica de Goianésia, 2021 – Faceg, 2021.

46 p.; il.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dra. Lauriane Gomes Santin.

Artigo do Trabalho de Conclusão de Curso – Faculdade Evangélica de Goianésia: FACEG, 2021.

1. DIOX. 2. DME. 3. Car-Parrinello. I. Oliveira, Fernando Cardoso. II. Estudo do comportamento das publicações sobre baterias de lítio enxofre e estudo de dinâmica molecular de solventes importantes na fabricação de baterias de lítio enxofre

CDU 621

### REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

OLIVEIRA, F. C. **Estudo do comportamento das publicações sobre baterias de lítio enxofre e estudo de dinâmica molecular de solventes importantes na fabricação de baterias de lítio enxofre.** 2021. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Mecânica) - Faculdade Evangélica de Goianésia, Goianésia, 2021.

### CESSÃO DE DIREITOS

NOME DO AUTOR: FERNANDO CARDOSO DE OLIVEIRA

GRAU: BACHAREL

ANO: 2021

É concedida à Faculdade Evangélica de Goianésia permissão para reproduzir cópias desta Monografia de Graduação para única e exclusivamente propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva para si os outros direitos autorais, de publicação. Nenhuma parte desta Monografia pode ser reproduzida sem a autorização por escrito do autor. Citações são estimuladas, desde que citada à fonte.



Nome: Fernando Cardoso de Oliveira

CPF: 018.921.111-36

Endereço. Rua 5, chácara 137, Nova Aurora, Goianésia-GO

E-mail: fernandocardoso1020@gmail.com

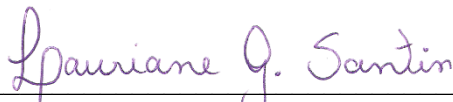
FERNANDO CARDOSO DE OLIVEIRA

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO DAS PUBLICAÇÕES SOBRE BATERIAS DE  
LÍTIO ENXOFRE E ESTUDO DE DINÂMICA MOLECULAR DE SOLVENTES  
IMPORTANTES NA FABRICAÇÃO DE BATERIAS DE LÍTIO ENXOFRE**

Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) apresentado ao Departamento de Engenharia Mecânica, da Faculdade Evangélica de Goianésia - FACEG, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Graduação em Engenharia Mecânica.

Goianésia, 02 de Julho de 2021.

BANCA EXAMINADORA



Profa. Dr(a). Lauriane Gomes Santin - Orientadora  
Faculdade Evangélica de Goianésia



Prof. Dr. Thiago Ferreira da Cunha - Avaliador  
Faculdade Evangélica de Goianésia



Prof. Dr. Alessandro Rodrigues Faria - Avaliador  
Faculdade Evangélica de Goianésia

## **DEDICATÓRIA**

Dedico esse trabalho a todos que sempre acreditaram, torceram e acompanharam minha trajetória até aqui, pois toda a dificuldade encontrada foi aliviada com apoio dos professores, colegas, amigos e familiares.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço, primeiramente a Deus, que me deu o dom da vida e me sustenta todos os dias.

Aos meus familiares que prestaram um grande apoio no decorrer do curso, em especial a minha avó Ana Maria, sem a qual esse sonho não teria se tornado realidade.

A minha digníssima namorada que está sempre ao meu lado, apoiando, aconselhando, me acalmando e alegrando, independente das circunstâncias.

A todos os professores do curso de engenharia mecânica da Faculdade Evangélica de Goianésia, em especial a minha professora orientadora Lauriane Gomes Santin, que compartilhou do seu conhecimento e experiência, e soube me orientar com excelência para realização deste trabalho.

E por último a todos da 1ª turma do curso de engenharia mecânica da Faculdade Evangélica de Goianésia, em especial aos meus amigos: Raniel Mazzilly, Tércio Domingues e Roberto César. Com os quais compartilhei grandes momentos juntos, de muita alegria e também de preocupações e dificuldades. Saber que chegamos até aqui é muito gratificante, pois vencemos cada uma das etapas juntos.

## RESUMO

As baterias de lítio enxofre são do tipo secundárias, compostas por um ânodo de metal de lítio, um eletrólito orgânico e um cátodo composto de enxofre. A eficiência do ciclo dessas baterias depende fortemente dos solventes utilizados, especialmente das propriedades de nível molecular. Sabe-se que alterações na concentração dos solventes mudam significativamente as características. Para obter avanços nos estudos das baterias de lítio enxofre uma das ferramentas utilizadas é a Dinâmica molecular (DM). Em função disso, realizou-se um estudo de Dinâmica Molecular de Car-Parrinello (DMCP) dos dois principais solventes utilizados na fabricação das baterias de Lítio Enxofre (BLE). Adicionalmente, avaliou-se o comportamento das publicações relacionadas às BLE por meio de um estudo cienciométrico. Analisou-se as propriedades geométricas dos solventes 1,3 *dioxolane* (DIOX) e 1,2 *dimethoxyethane* (DME) utilizando DMCP. O estudo cienciométrico foi realizado utilizando a coleção principal da base de dados Scopus, da editora Elsevier, em uma busca pelo termo "*Lithium sulfur battery*", considerando o período de 1960 a 2021. Para o estudo das propriedades geométricas das moléculas do solvente DIOX e DME foi realizada uma simulação computacional *ab initio* de DMCP utilizando o pacote computacional CPMD. As coordenadas das posições atômicas do sistema foram coletadas e a reatividade da solução DIOX-DME foi avaliada por meio das distâncias entre as moléculas durante a evolução da dinâmica molecular. A geometria dos solventes DIOX e DME foi descrita por meio das distâncias e ângulos intermoleculares. A solução 1:1 de DIOX e DME cumpre o requisito de baixa reatividade entre os solventes, garantindo a estabilidade dessa solução, característica importante para a escolha de solventes na fabricação de BLE. Desde 2012 até 2020 ocorreu um aumento do número de publicações, e o país que mais publica é a China, com cerca de 6500 documentos.

Palavras-chave: DIOX, DME; Car-Parrinello.



## ABSTRACT

Lithium-sulfur batteries are of the secondary type, consisting of a lithium metal anode, an organic electrolyte, and a sulfur-compound cathode. The cycle efficiency of these batteries is heavily dependent on the solvents used, especially molecular-level properties. Changes in solvent concentration are known to significantly change characteristics. To obtain advances in the studies of lithium-sulfur batteries, one of the tools used is Molecular Dynamics (DM). As a result, we conducted a Car-Parrinello Molecular Dynamics (DMCP) study of the two main solvents used in the manufacture of Lithium Sulfur (BLE) batteries. Additionally, we evaluated the behavior of publications related to BLE through a scientometric study. We analyzed the geometric properties of 1,3-dioxolane (DIOX) and 1,2-dimethoxyethane (DME) solvents using DMCP. The scientometric study was carried out using the main collection of the Scopus database, published by Elsevier, in a search for the term "Lithium sulfur battery", considering the period from 1960 to 2021. For the study of geometric properties of the solvent molecules DIOX and DME was performed an ab initio computer simulation of DMCP using the CPMD computational package. The coordinates of the atomic positions of the system were collected and the reactivity of the DIOX-DME solution was evaluated through the distances between molecules during the evolution of molecular dynamics. The geometry of DIOX and DME solvents was described through intermolecular distances and angles. The 1:1 solution of DIOX and DME fulfills the requirement of low reactivity between solvents, ensuring the stability of this solution, an important characteristic for choosing solvents in the manufacture of BLE. From 2012 to 2020 there was an increase in the number of publications, and the country that publishes the most is China, with about 6500 documents.

Keywords: DIOX, DME; Car-Parrinello.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura molecular do solvente DIOX.....	15
Figura 2 – Estrutura molecular do solvente DME.....	15
Figura 3 – Publicações de trabalhos de bateria de lítio enxofre por ano .....	29
Figura 4 – Publicações de trabalhos de bateria de lítio enxofre por fonte de publicação .....	30
Figura 5 – Principais países que publicam trabalhos com o tema de bateria de lítio enxofre.....	31
Figura 6 – Principais financiadores de trabalhos de bateria de lítio enxofre.....	32
Figura 7 – Documentos por área de publicação relacionados a bateria de lítio enxofre .....	33
Figura 8 – Numeração utilizada para o DIOX .....	33
Figura 9 – Numeração utilizada para o DME.....	34
Figura 10 – Energias iônica e eletrônica para a simulação do DIOX .....	35
Figura 11 – Energias iônica e eletrônica para a simulação do DME.....	35
Figura 12 – Energias iônica e eletrônica para a simulação de DIOX e DME .....	40
Figura 13 – Posições iniciais dos solventes DIOX e DME na simulação .....	41
Figura 14 – Posições iniciais e finais dos solventes DIOX e DME na simulação .....	42

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Comprimentos de ligação da molécula de DIOX.....	36
Tabela 2 – Comprimentos de ligação da molécula de DME.....	37
Tabela 3 – Ângulos de ligação da molécula de DIOX.....	38
Tabela 4 – Ângulos de ligação da molécula de DME.....	39
Tabela 5 – Distâncias entre as moléculas dos solventes na configuração inicial da dinâmica e na configuração final (após 46 mil passos).....	41

## LISTA DE SÍMBOLOS, NOMENCLATURA E ABREVIACÕES

BLE	Baterias de Lítio Enxofre
CE	Carbonato de etileno
CP	Carbonato de propileno
CPMD	Car-Parrinello Molecular Dynamics
DFT	Teoria do Funcional da Densidade
DIOX	1,3 <i>dioxolane</i>
DM	Dinâmica molecular
DMAI	Dinâmica molecular <i>ab initio</i>
DMBO	Dinâmica Molecular de Born-Oppenheimer
DMCP	Dinâmica Molecular de Car-Parrinello
DME	1,2 <i>dimethoxyethane</i>
EL	Euler-lagrange
LiNO <sub>3</sub>	Nitrato de lítio
LiTf	Lítio trifluoromethanesulfonate
LiTFSI	Lítio bis(trifluorometanosulfonil)imida

## Sumário

1	Introdução .....	14
1.1	Objetivo geral.....	17
1.2	Objetivos específicos.....	17
1.3	Justificativa .....	17
2	Revisão bibliográfica.....	19
2.1	Dinâmica Molecular .....	19
2.2	Dinâmica Molecular de Car Parrinello.....	21
2.3	Composição e estrutura geral das baterias de lítio enxofre (cátion, ânodo, sais de enxofre e solventes).....	23
2.4	Sais e solventes na fabricação de baterias de lítio e enxofre.....	25
2.5	Principais utilizações das BLE e tendências de mercado.....	26
3	Metodologia .....	28
4	Resultado e discussão.....	29
4.1	Análise do interesse científico pelas baterias de lítio enxofre.....	29
4.2	Análise da geometria do sistema.....	33
4.2.1	Energias.....	34
4.2.2	Comprimentos de Ligação .....	36
4.2.3	Ângulos de Ligação.....	37
5	Conclusão.....	43
	Bibliografia .....	44

## 1 Introdução

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

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

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

O princípio básico do transporte de cargas é a movimentação de cargas elétricas na presença de um campo elétrico gerado por uma diferença de potencial. O dispositivo mais frequentemente utilizado para se estabelecer uma diferença de potencial é a bateria. Quando a diferença de potencial é aplicada às extremidades de um condutor, o polo negativo repele os elétrons, enquanto o polo positivo os atrai e então o movimento líquido de cargas se estabelece

(HALLIDAY & RESNICK, 2016). As BLE são compostas por um ânodo (eletrodo negativo) de metal de lítio, um eletrólito orgânico (condutor apropriado) e um cátodo (eletrodo positivo) composto de enxofre. A operação começa com a descarga, devido ao cátodo estar em estado carregado. Nessa etapa, o metal de lítio no eletrodo negativo é oxidado, produzindo assim os íons de lítio e elétrons. Os íons de lítio produzidos irão se mover para o eletrodo positivo através do eletrólito internamente. Enquanto os elétrons viajam para o eletrodo positivo, através do circuito elétrico externo, é gerada uma corrente elétrica. Ocorre então a redução do enxofre para produção de sulfeto de lítio, aceitando os íons de lítio e elétrons no eletrodo positivo. Reações reversas ocorrerem durante a carga (MANTHIRAM *et al.*, 2014).

Fatores específicos como condutividade aceitável, alta solubilidade de polisulfídios e atividade eletroquímica são determinantes na otimização da composição do eletrólito de BLE. Segundo a literatura, os solventes mais utilizados na composição do eletrólito de BLE são o DIOX (1,3 *dioxolane*), cuja estrutura química é  $(\text{CH}_2)_2\text{O}_2\text{CH}_2$  e o DME (1,2 *dimethoxyethane*), cuja estrutura química é  $(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2)$  (Figura 1 e 2) (SCHEERS *et al.*, 2014).

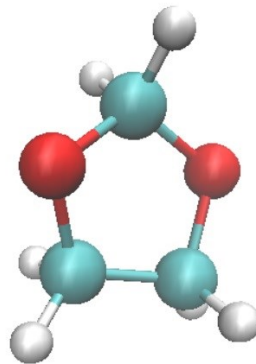


Figura 1 – Estrutura molecular do solvente DIOX

Fonte: GQTEA (2021).

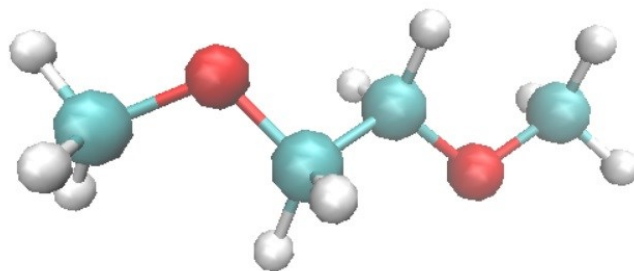


Figura 2 – Estrutura molecular do solvente DME

Fonte: GQTEA (2021).

Para contribuir com os esforços no desenvolvimento de compostos para a utilização em BLE, nesse trabalho será explorado as características geométricas dos solventes DIOX e DME para avaliação do comportamento dinâmico desses compostos em fase gasosa utilizando uma ferramenta de Dinâmica Molecular.

Para obter avanços nos estudos das baterias de lítio enxofre uma das ferramentas utilizadas é a Dinâmica molecular. Esta técnica computacional permite a realização de análise e estudo de sistemas de partículas por meio de visualização gráfica. É utilizada para obtenção da descrição completa do comportamento dinâmico de átomos e moléculas em um nível nanoscópico. Dessa forma, pode contribuir significativamente na descrição de propriedades que são muito difíceis de se obter experimentalmente e que apenas serão completamente compreendidas com a realização de uma análise em nível molecular, trazendo assim soluções para diversos problemas que, até então não foram solucionados (SANTIN, 2014).

A Dinâmica molecular clássica é muito utilizada na análise de sistemas moleculares por ser capaz de tratar sistemas grandes em um menor tempo computacional, mas não é eficiente para descrever propriedades elétricas. Em função disso, a Dinâmica molecular clássica não é ideal para o estudo de sistemas eletrônicos, porque realiza cálculos sem considerar a estrutura eletrônica do sistema. Para esses estudos se utiliza a técnica da Dinâmica Molecular *Ab Initio* (DMAI), que permite realizar uma conexão entre o cálculo da estrutura eletrônica e descrição das propriedades físicas do sistema. A DMAI é implementada em vários métodos, entre eles a Dinâmica Molecular de Car-Parrinello (DMCP) (MARX e HUTTER, 2009). Uma das principais características desse método é considerar a energia total do sistema de íons e elétrons interagentes, como uma função da variável clássica para os íons e da variável quântica para os elétrons. Em outras palavras, esse método utiliza física clássica para a descrição do movimento nuclear e a mecânica quântica para a descrição do comportamento eletrônico (CAR e PARRINELLO, 1985).

Em função da demanda crescente por estudos mais específicos e robustos sobre as propriedades moleculares de compostos de interesse científico, neste trabalho será feito um estudo de DMCP das propriedades geométricas dos solventes DIOX e DME. Adicionalmente, será feito um estudo cienciométrico para compreender como as pesquisas relacionadas as baterias de lítio enxofre se comportaram nos últimos anos. Segundo Quandt *et al.*, (2009) a ciencimetria estuda a emergência e crescimento de áreas científicas, a formação de recursos humanos e compilações de indicadores científicos.



## 1.1 Objetivo geral

Estudar o comportamento das publicações relacionadas às BLE por meio de um estudo cienciométrico e analisar as propriedades geométricas dos solventes DIOX e DME utilizando DMCP.

## 1.2 Objetivos específicos

Visualizar como o interesse pelas BLE têm se comportado, ou seja, se tem apresentado crescimento ou queda aos longos dos anos. Enxergar áreas deficientes nos estudos do tema e identificar novos campos de pesquisa. Avaliar quais as principais áreas em que os estudos de BLE se concentram, bem como os países, instituições e pesquisadores mais produtivos.

Realizar uma simulação computacional de DMCP de dos solventes DIOX e DME utilizando o pacote computacional CPMD, pacote computacional que fornece muitos métodos para o cálculo de propriedades de sistemas moleculares, desenvolvido pelo Grupo de Softwares de Ciências Moleculares do Laboratório Nacional do Noroeste do Pacífico.

Analisar características geométricas como distâncias e ângulos interatômicos desses compostos utilizando o programa Química Teórica e Estrutural de Anáplis (gQTEA), software desenvolvido pelo professor Ademir João Camargo, diretor do Grupo de Química Teórica e Estrutural de Anápolis.

## 1.3 Justificativa

A caracterização do comportamento dinâmico molecular de compostos de interesse tecnológico, é de significativa importância para a criação de um robusto banco de dados sobre as características atômicas e moleculares desses sistemas. Tendo em vista que algumas propriedades moleculares podem ser utilizadas para estimar o comportamento macroscópico de materiais, e que essas propriedades são muito difíceis de serem obtidas experimentalmente, é notória a relevância dos estudos de caracterização geométrica e eletrônica do comportamento molecular dinâmico de sistemas físicos via DMCP.

A literatura sugere que a eficiência do ciclo das células BLE depende fortemente dos solventes utilizados, especialmente das propriedades de nível molecular. Sabe-se que alterações na concentração dos solventes mudam significativamente as características como a viscosidade,

solubilidade e atividade eletroquímica dos sais de enxofre nas BLE. Em função disso, estudos de Dinâmica molecular de solventes relatados na literatura são de fundamental importância para subsidiar estudos de natureza experimental e para somar-se aos esforços no intuito de compreender a natureza desses processos em escala atômica. Neste sentido, sabe-se que a análise das características geométricas dos solventes mais utilizados no desenvolvimento das BLE é de fundamental importância para o desenvolvimento desses dispositivos.

## 2 Revisão bibliográfica

### 2.1 Dinâmica Molecular

O objetivo da dinâmica molecular é prever a energia associada a uma determinada conformação de uma molécula. Esta metodologia gera informações sobre a posição e velocidade dos átomos, e descreve o comportamento microscópico do sistema de acordo com as leis da mecânica clássica. A dinâmica molecular requer a descrição e controle da energia potencial do sistema em estudo, portanto, o resultado da qualidade depende da precisão desta descrição potencial. Os elementos básicos da simulação de dinâmica molecular são: A energia potencial da partícula, a partir da qual a força do sistema de controle pode ser calculada. E a equação de movimento da dinâmica da partícula que segue as leis da mecânica clássica (AGUIAR *et al.*, 2009).

A Dinâmica Molecular é utilizada para a simulação computacional em diversas áreas, como: Física, Química, Biologia e áreas afins, para a simulação de sistemas com interação de muitos corpos no contexto da mecânica clássica. E permite a compreensão de processos e de novos fenômenos, substituindo a realização de experimentos difíceis ou de alto custo (CHAVES, 2015). Utilizando a Dinâmica molecular é possível realizar análises e estudo de sistemas de partículas por meio de visualização gráfica e, assim, é utilizada para a descrição completa do comportamento dinâmico de átomos e moléculas em um nível nanoscópico (SANTIN, 2014).

A Dinâmica molecular baseia-se na mecânica clássica, e utiliza a segunda lei de Newton para prever a dinâmica de um sistema composto de muitas partículas clássicas interagindo através de um potencial em intervalos de tempo (desde *fs* até *ps*) em um volume preestabelecido de acordo com os objetivos da simulação (GUTIERRES, 2015). Para se obter as propriedades macroscópicas de interesse a aplicação da mecânica estatística é requerida, a qual tem a função de calcular propriedades observáveis macroscópicas (pressão, energia interna, volume, temperatura, entropia, energia livre, etc.), a partir de outras microscópicas (NAMBA *et al.*, 2008).

A Dinâmica molecular clássica é muito utilizada na análise de sistemas moleculares por ser capaz de tratar sistemas grandes e um menor tempo computacional, mas não é eficiente para descrever propriedades que dependem intrinsecamente do comportamento dos elétrons, como por exemplo, efeito de tunelamento quântico. Em função disso, a Dinâmica molecular clássica

não é ideal para o estudo de sistemas eletrônicos, porque realiza cálculos sem considerar a estrutura eletrônica do sistema. Para esses estudos se utiliza a técnica da Dinâmica Molecular *Ab Initio* (DMAI), que permite realizar uma conexão entre o cálculo da estrutura eletrônica e descrição das propriedades físicas do sistema (MARX e HUTTER, 2009). Na técnica de DMAI, os núcleos são tratados como partículas clássicas (contribuição do método de DMC) e os elétrons como partículas quânticas (contribuição dos métodos de estrutura eletrônica). Alguns exemplos de método DMAI são: a Dinâmica Molecular de Ehrenfest (DME), a Dinâmica Molecular de Born-Oppenheimer (DMBO) e a Dinâmica Molecular de Car-Parrinello (DMCP) (TOLEDO, 2013).

A DMAI é implementada em vários métodos, entre eles a DMCP (MARX e HUTTER, 2009). Uma das principais características desse método é considerar a energia total do sistema de íons e elétrons interagentes, como uma função da variável clássica para os íons e da variável quântica para os elétrons. Em outras palavras, esse método utiliza física clássica para a descrição do movimento nuclear e a mecânica quântica para a descrição do comportamento eletrônico (CAR e PARRINELLO, 1985).

A dinâmica molecular clássica utiliza as posições iniciais do sistema molecular para calcular as forças sobre os átomos. A mecânica Newtoniana fornece a base para o entendimento deste processo. A partir das posições ( $x_i$ ), calcula-se as velocidades ( $v_i$ ) e, a partir das velocidades, as acelerações ( $a_i$ ) dos átomos do sistema. De modo geral, esses cálculos são feitos através das equações:

$$v = \frac{dx}{dt}, \quad (1)$$

e

$$a = \frac{dv}{dt}. \quad (2)$$

Lançando mão da segunda lei de Newton, as forças sobre os átomos  $F = ma$ .

Ainda no contexto da mecânica clássica, a energia potencial (V) sobre cada átomo é calculada pela equação:

$$F = -\frac{dV}{dx}. \quad (3)$$

Desse modo, partindo das posições atômicas é possível calcular as forças e as energias em um sistema molecular (RESNICK; HALLIDAY; WALKER, 1986). Fazendo o processo inverso, ou seja, tendo informações sobre a energia potencial do sistema encontra-se a força sobre os átomos. De posse das forças associadas à configuração dos sistemas, pode-se encontrar as velocidades e as posições. Por fim, encontrou-se a relação entre posição e tempo que caracteriza o movimento da partícula. Para que esses cálculos sejam realizados computacionalmente é necessário que se utilize um programa com essas implementações. Dentro desse contexto, observou-se que fenômenos elétricos que provém da natureza quântica da matéria não são contemplados. Para contemplar os efeitos quânticos utilizou-se a DMAI. Nesse trabalho, a Dinâmica molecular utilizada é a DMCP, que utiliza o formalismo de Lagrange e a função de onda eletrônica para chegar as equações de movimento do sistema e calcular então as forças sobre os átomos.

## 2.2 Dinâmica Molecular de Car Parrinello

Car & Parrinello (1985) propuseram um novo método de dinâmica molecular, que pode obter os seguintes resultados:

1. Calcular as propriedades eletrônicas de sistemas grandes e desordenados no nível de cálculo de estrutura eletrônica.
2. Realizar simulações de dinâmica molecular *ab initio* para descrever o movimento de íons usando a mecânica clássica, e separar as coordenadas nucleares e coordenadas eletrônicas usando o método de Born-Oppenheimer.

O método Car-Parrinello combina o problema da estrutura eletrônica com a dinâmica molecular dos átomos, diferente do esquema de estrutura eletrônica tradicional, que obtém soluções pela diagonalização de matrizes. Uma das vantagens deste método é que ele trata simultaneamente os íons, por meio da mecânica clássica e a estrutura eletrônica por meio da mecânica quântica. Na dinâmica molecular de Car-Parrinello, atualizar os graus de liberdade eletrônicos para cada configuração de íon não envolve uma minimização significativa do funcional de energia de Kohn-Sham (BARROSO, 2012).

No método de Car e Parrinello, as coordenadas nucleares e eletrônicas são separadas por meio da aproximação de Born-Oppenheimer, que diz que o movimento rápido do elétron segue sem trocar calor com o movimento lento do núcleo, levando em conta que os núcleos são sempre bem mais maciços que os elétrons. Na prática, a aproximação de Born-Oppenheimer

separa as coordenadas eletrônicas e nucleares, gerando um Hamiltoniano eletrônico e um Hamiltoniano nuclear, para solucionar a equação de Schrödinger independente do tempo. E no método Car-Parrinello, a energia é um funcional de Kohn-Sham que se apresenta como uma função de um conjunto de funções de base, que são dadas pela combinação linear de tipos de átomos. A Teoria do Funcional da Densidade (do inglês, *Density Functional Theory*, DFT) é usada na física e química para estudar a estrutura eletrônica de múltiplos objetos (especialmente átomos e moléculas) do sistema. Com base nessa teoria, as propriedades de vários sistemas eletrônicos podem ser determinadas pelo uso de funcionais (ou seja, a função de outra função), caso em que a função depende da densidade eletrônica. Portanto, o nome dessa teoria vem do uso da função de densidade de elétrons. Esta teoria é adequada para os métodos mais eficazes disponíveis na física da matéria condensada, física e química computacional para determinar a energia precisa de um sistema de muitos objetos no estado fundamental (RODRIGUES, 2012).

Apesar da simplificação, o hamiltoniano eletrônico não é trivial, uma vez que é um problema para muitos átomos. O método *ab initio* DFT é amplamente usado para resolver problemas eletrônicos porque pode descrever com precisão a interação entre elétrons e pode usar a densidade de elétrons para lidar com sistemas de grande escala (SANTIN, 2014).

Através das equações associativas de Euler-Lagrange (EL), mostradas a seguir, pode se obter a equação do movimento no método CP.

$$\frac{\partial L_{CP}}{\partial R_I} = \frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L_{CP}}{\partial \dot{R}_I} \right) \quad (4)$$

e

$$\frac{\partial L_{CP}}{\partial \psi_i^*} = \frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L_{CP}}{\partial \dot{\psi}_i^*} \right) \quad (5)$$

Para que essas equações sejam válidas é necessário que a força do sistema possa ser derivada da energia potencial e os elos existentes na cadeia possam ser classificados como holonômicos, ou seja, os elos devem depender apenas das coordenadas espaciais e do tempo, não da velocidade do sistema (SANTIN, 2014).

Para determinar as equações de movimento para a posição do núcleo ( $R$ ) e a posição do orbital ( $\psi$ ) é necessário que se determine a Lagrangeana desse sistema considerando as condições de contorno relacionadas ao sistema de estudo conforme a equação abaixo (AGUIAR *et al*, 2011; MARX e HUTTER, 2009).

$$L_{CP} = \mu \sum_{i=1}^n \langle \dot{\psi}_i(\mathbf{r}) | \dot{\psi}_i(\mathbf{r}) \rangle + \frac{1}{2} \sum_{I=1}^n M_I \dot{R}_I^2 - E_{KS} [\{\psi_i\}, \{\mathbf{R}_I\}] + \sum_{i,j} \Lambda_{ij} (\langle \psi_i(\mathbf{r}) | \psi_j(\mathbf{r}) \rangle - \delta_{ij}) \quad (6)$$

A equação acima é chamada de Lagrangeana estendida de CP. O primeiro termo representa a energia cinética fictícia dos elétrons, o segundo termo é a energia cinética dos núcleos, o terceiro termo é a energia potencial de Kohn-Sham (obtida do método da DFT) e o último termo é uma restrição de ortonormalidade para as funções de onda.

As equações de movimento de CP são obtidas a partir da substituição da Lagrangeana estendida de CP nas equações de estrutura eletrônica e são escritas na forma:

$$M_I \ddot{R}_I(t) = - \frac{\partial E_{KS}[\{\psi_i\}, \{\mathbf{R}_I\}]}{\partial R_I} \quad (7)$$

e

$$\mu \ddot{\psi}_i(\mathbf{r}, t) = - \frac{\partial E_{KS}[\{\psi_i\}, \{\mathbf{R}_I\}]}{\delta \psi_i^*(\mathbf{r}, t)} + \sum_j \Lambda_{ij} \psi_j(\mathbf{r}, t) \quad (8)$$

As equações acima demonstram as acelerações dos sistemas iônico e eletrônico, e representam a força sobre os núcleos e sobre os orbitais. A integração dessas equações gera informações sobre as posições e velocidades de todos os átomos do sistema de estudo (AGUIAR *et al*, 2011). A partir dessas informações se torna possível analisar a evolução temporal das moléculas estudadas e avaliar os parâmetros geométricos e eletrônicos de interesse.

### 2.3 Composição e estrutura geral das baterias de lítio enxofre (cátion, ânodo, sais de enxofre e solventes).

As baterias de lítio enxofre (BLE) são compostas primordialmente dos elementos lítio e enxofre, além do eletrólito e de outras substâncias. Seu eletrodo positivo é basicamente composto de enxofre em uma grade de carbono, e o eletrodo negativo é feito de metal puro de lítio (VOGT, 2018). A reação química dos dois elementos mostra que as baterias de BLE têm uma alta capacidade específica teórica de 1.672 mAh/g, que é dez vezes maior do que as baterias

de íons de lítio. A capacidade teórica do lítio metálico como eletrodo é igual a 3.862 mAh/g. A energia específica da bateria de 2.600 Wh/kg é a meta teórica (VOGT, 2018).

O eletrólito é um dos principais componentes que fazem a bateria funcionar normalmente. Sua principal função é transportar efetivamente os íons entre os eletrodos, por isso o eletrólito necessita de uma alta condutividade iônica, principalmente para os cátions  $\text{Li}^+$  (ALMEIDA, 2015). O cátodo é um componente chave para otimizar o funcionamento normal deste tipo de bateria e pode ser obtido de várias maneiras diferentes. Por exemplo, muitos esforços têm sido feitos para melhorar a estrutura do cátodo e sua composição química. Nesse sentido, o enxofre tornou-se um material ativo catódico atraente devido ao seu baixo custo, baixo peso equivalente, propriedades não tóxicas e alta capacidade específica teórica de 1675 mAh  $\text{g}^{-1}$  de enxofre (JIN *et al.*, 2003).

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

Os sais de lítio mais comumente usados em baterias BLE são Lítio bis(trifluorometanosulfonil)imida ( $\text{LiTFSI}$ ) e Lítio trifluorometanesulfonate ( $\text{LiTf}$ ). As principais razões para sua popularidade são a alta estabilidade térmica e boa compatibilidade com solventes de éter. Além disso,  $\text{LiTFSI}$ , tem também uma alta capacidade de dissociação. Os sais referem-se ao sal de lítio usado como fonte de lítio para o eletrólito, e sua escolha depende da estabilidade química e eletroquímica do ânion e do grau de dissociação do sal em um solvente específico. Altas concentrações de íons de lítio livres têm sido buscadas, mas a reatividade dos ânions requer um bom desempenho de formação de uma película entre um ânodo fortemente reduzido e uma boa resistência à oxidação (SCHEERS *et al.*, 2014).

Para que a bateria Li-S opere com sucesso, o eletrólito deve atender a muitos requisitos, como alta condutividade iônica, boa solubilidade de polissulfeto, baixa viscosidade, estabilidade eletroquímica, estabilidade química e segurança em relação ao lítio. Na maioria dos casos, o uso de um único solvente orgânico não pode atender facilmente a todos esses requisitos, por isso é muito importante otimizar o eletrólito com base em uma mistura de solventes e aditivos (CHOI *et al.*, 2007). Os solventes orgânicos são compostos por carbonatos, principalmente carbonato de etileno (CE) e carbonato de propileno (CP) devido à sua alta condutividade iônica e boa estabilidade térmica (PERES & BERTUOL, 2012).



## 2.4 Sais e solventes na fabricação de baterias de lítio e enxofre

No sistema de bateria de lítio enxofre, o nitrato de lítio ( $\text{LiNO}_3$ ) foi estudado como um aditivo eficaz na solução de eletrólito para proteger o ânodo de lítio, porque os componentes da solução de eletrólito com  $\text{LiNO}_3$  reagem com o ânodo de lítio para formar uma película de superfície protetora. A película pode prevenir a reação parasitária entre o ânodo de lítio e o polissulfeto, que resulta na perda de material ativo e na estrutura instável do ânodo de lítio. (AURBACH *et al.*, 2009).

No cátodo, o  $\text{LiNO}_3$  pode ser reduzido irreversivelmente na superfície do carbono em potenciais inferiores a 1,6 V e os produtos de redução afetam negativamente a reversibilidade e a capacidade da bateria de BLE. O  $\text{LiNO}_3$  é benéfico para a bateria de BLE apenas quando sua redução irreversível no cátodo é evitada, o que pode ser facilmente alcançado aumentando a tensão de corte de descarga. Devido ao consumo gradual de  $\text{LiNO}_3$  no ânodo de lítio, é mais adequado usar o  $\text{LiNO}_3$  como sal do eletrólito da bateria de BLE do que como aditivo. As baterias de BLE têm excelente reversibilidade e, utilizando  $\text{LiNO}_3$  como o sal comum do eletrólito líquido, pode aumentar a vida da bateria (ZHANG, 2012).

Os eletrólitos concentrados contendo LiTFSI fornecem um novo método para limitar a dissolução de polissulfeto de lítio no lado do cátodo de enxofre e o crescimento de lítio dendrítico de lítio no lado do ânodo (SHIN *et al.*, 2013). Bis (fluorossulfonil) imida ( $\text{Li}[\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2]$  LiFSI) de lítio tem uma estrutura semelhante e tamanho menor ao LiTFSI. Devido à sua maior condutividade iônica em eletrólitos à base de carbonato, mostra desempenho eletroquímico satisfatório (HU *et al.*, 2014 ).

O LiTFSI possui alta capacidade de dissociação, podendo obter íons mais reativos na solução. É altamente tóxico se ingerido ou em contato com a pele, especialmente quando exposto à pele por um longo tempo. Geralmente, a condutividade do eletrólito aumenta com o aumento da concentração, e este parâmetro por sua vez (especialmente em baixas temperaturas) também fará com que a viscosidade aumente. É necessário chegar a um acordo para favorecer a mobilidade dos íons  $\text{Li}^+$  considerando também a natureza do sal e seu custo (MANGINI, 2020).

A falta de estabilidade do ciclo e capacidade de descarga inicial do cátodo de enxofre em um eletrólito com um único sal LiFSI ou LiTFSI é equilibrada usando uma combinação de dois sais (HU *et al.*, 2014). Nas baterias BLE têm dominado a mistura binária de 1,3-dioxolano

(DIOX -  $(\text{CH}_2)_2\text{O}_2\text{CH}_2$ ) e 1,3-dimetoxietano (DME -  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$ ) na proporção de 1:1. O soluto tem de ser capaz de formar uma solução estável sem reagir com os materiais ativos dos eletrodos. A solução atinge o seu máximo de condutividade iônica, no caso de solventes orgânicos, com concentrações de soluto de 1M (ALMEIDA, 2015).

Essa mistura de solventes orgânicos também pode ser utilizada em baterias com lítio, principalmente por garantir o melhor desempenho do enxofre. O DME é um éter líquido, com alta tensão superficial. Sua temperatura de ebulição é mais elevada, a  $85^\circ\text{C}$ , é altamente volátil, inflamável e tóxico a longo prazo. Por causa de sua baixa viscosidade, geralmente é escolhido como o eletrólito. DIOX é um acetal heterocíclico, altamente inflamável, com ponto de ebulição a  $75^\circ\text{C}$ ,  $\text{MM} = 74$  (MANGINI, 2020).

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

## 2.5 Principais utilizações das BLE e tendências de mercado

As baterias de lítio enxofre são o tipo de bateria mais promissora segundo dados de patenteamento, com uma taxa de crescimento de 33,3%, a maior taxa de crescimento dentre todas as baterias (TÁVORA, 2016). No entanto, para que ocorra a adoção de células BLE algumas características precisam ser melhoradas, incluindo a aprimoração do ciclo de vida dessas baterias, capacidade de taxa aumentada e densidade de energia volumétrica reduzida (ROBINSON *et al.*, 2021).

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

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

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

### 3 Metodologia

A análise do interesse científico pelas BLE foi feita por meio de um estudo bibliométrico, que foi realizado utilizando a coleção principal da base de dados Scopus, da editora Elsevier, em uma busca pelo termo "*Lithium sulfur battery*". A busca foi realizada em títulos de artigos, resumos e palavras-chave, entre os anos de 1960 até o dia 15 de maio de 2021. Foram analisados o número de publicações por ano, os países de publicação, as instituições e os principais periódicos que mais se interessam pelo tema.

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

## 4 Resultado e discussão

### 4.1 Análise do interesse científico pelas baterias de lítio enxofre

Foi realizada uma busca na base de dados Scopus, da editora Elsevier, pelo termo "*Lithium sulfur battery*" afim de compreender quais as principais áreas que se interessam pelo desenvolvimento das baterias de lítio enxofre e avaliar parâmetros como quantidade de publicação, ano de publicação, países de origem de fabricação e principais instituições que publicam sobre o tema.

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

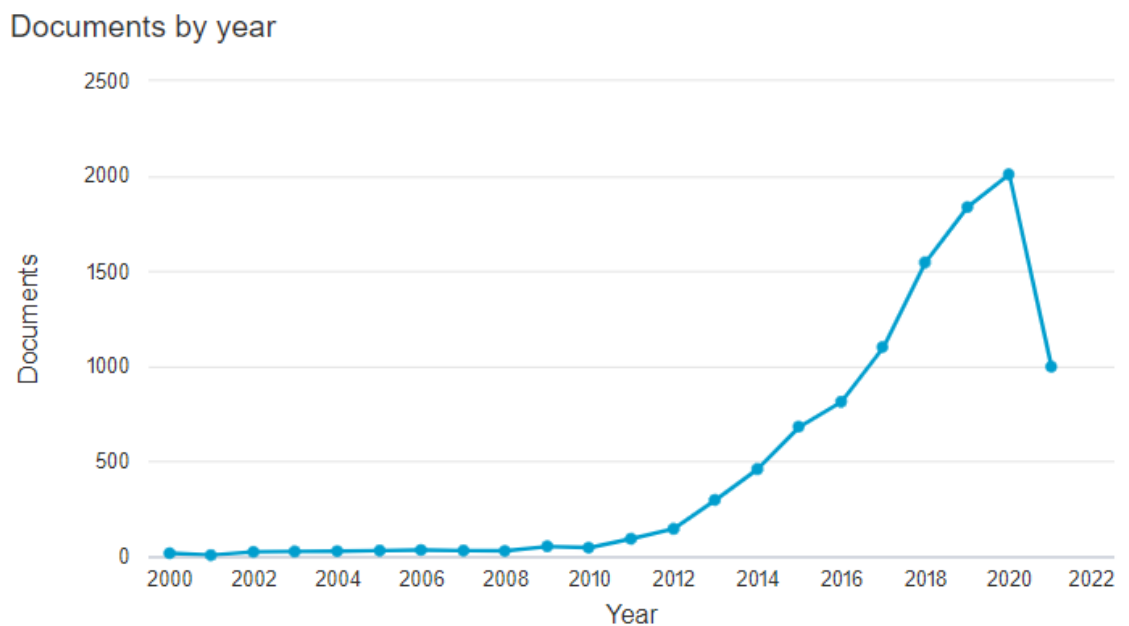


Figura 3 – Publicações de trabalhos de bateria de lítio enxofre por ano

Fonte: Scopus (2021).

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

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

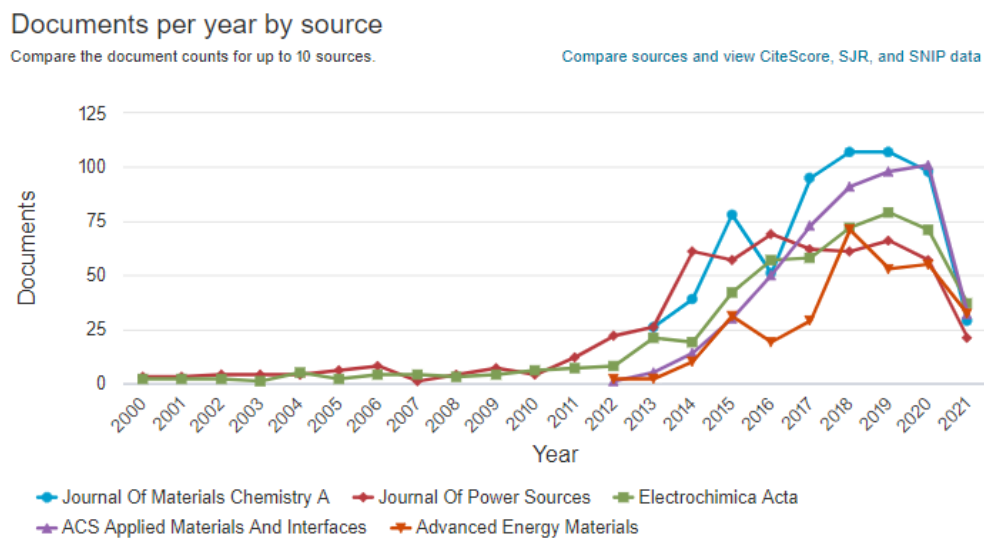


Figura 4 – Publicações de trabalhos de bateria de lítio enxofre por fonte de publicação.

Fonte: Scopus (2021).

Os países que mais publicam sobre baterias de lítio enxofre são: China, Estados Unidos, Coreia do Sul, Japão, Alemanha e Austrália, respectivamente, conforme mostrado na Figura 5. A China é responsável por aproximadamente 60% do total de fabricação sobre o tema. Os Estados Unidos 18% e a Coreia 7%. Os países que mais publicam são os mais interessados no

segmento de baterias para mobilidade elétrica (ZAPAROLLI, 2019). Segundo Vogt (2018), o número de pesquisadores nas universidades chinesas é possivelmente maior que nos Estados Unidos da América (EUA), onde boa parte dos pesquisadores nas universidades são chineses.

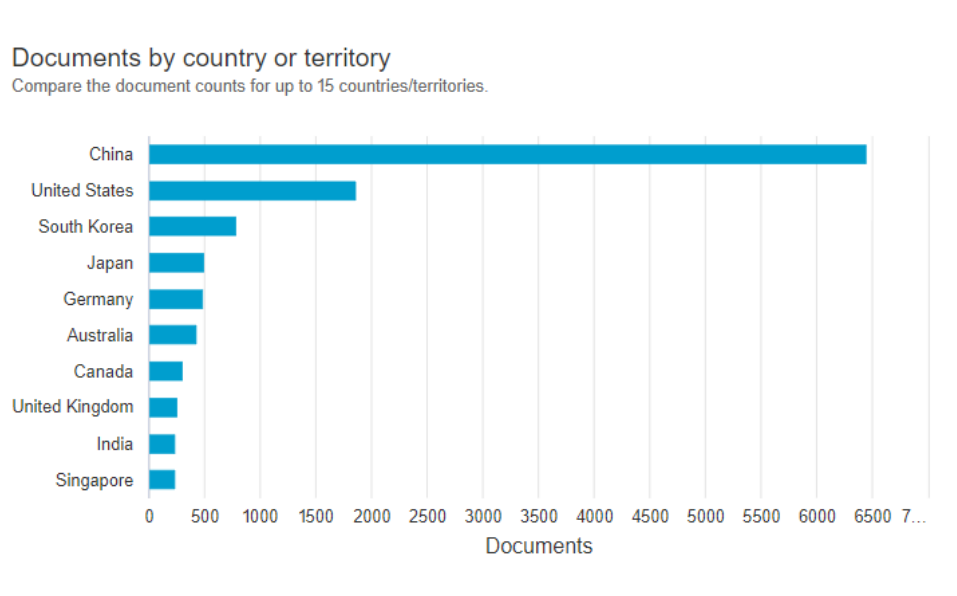


Figura 5 – Principais países que publicam trabalhos com o tema de bateria de lítio enxofre

Fonte: Scopus (2021).

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

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

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

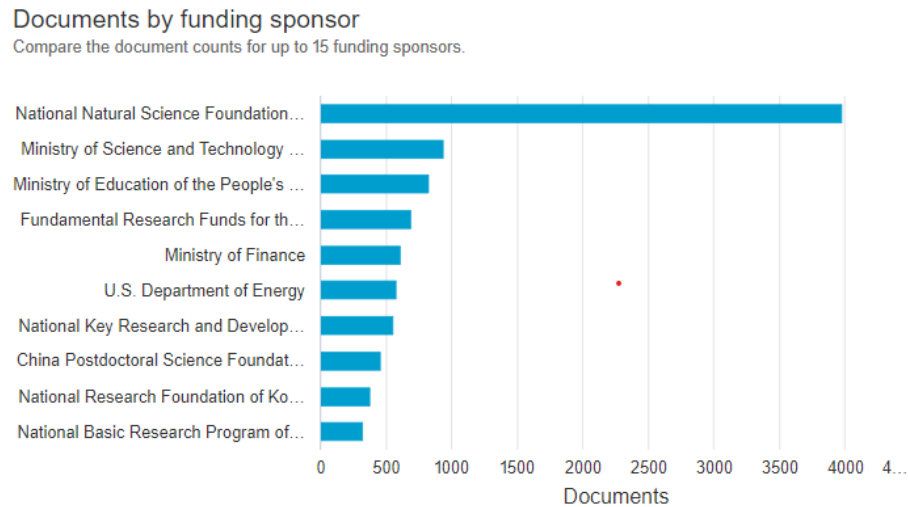


Figura 6 – Principais financiadores de trabalhos de bateria de lítio enxofre

Fonte: Scopus (2021).

As cinco principais áreas em que esses estudos estão cadastrados são: Ciências de Materiais (25,3%), Química (23,2%), Energia (14,5%), Engenharia (12,9%) e Engenharia química (11,2%) como pode ser visto na Figura 7. É notória a contribuição das Engenharias na elaboração de estudos que norteiam e complementam o desenvolvimento das baterias de lítio enxofre, bem como nos avanços tecnológicos referentes a área das baterias. A Ciências de Materiais estuda desde melhoria das principais fontes de energia até novos sistemas de transmissão e preservação, bem como novos produtos e serviços ao consumidor (HAHN, 1994).

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



## Documents by subject area

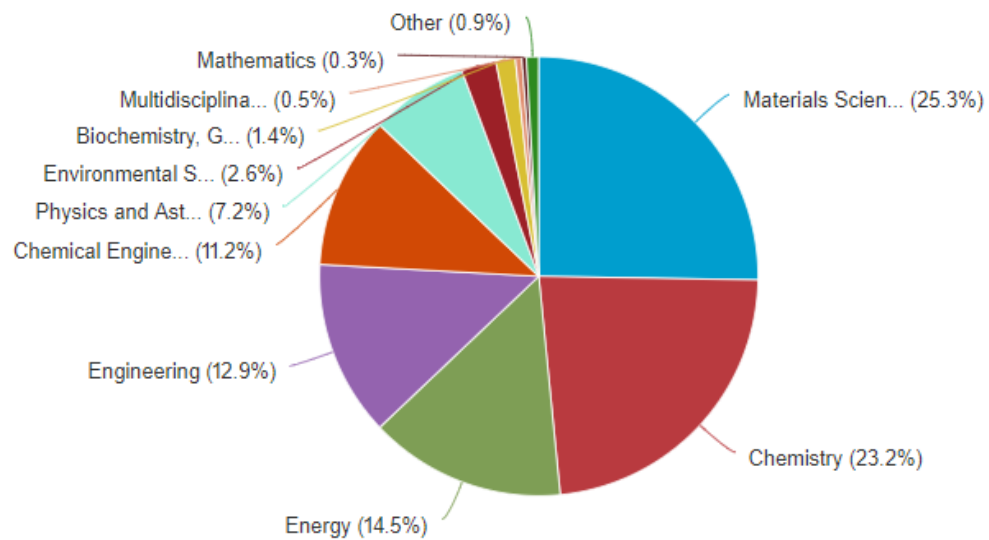


Figura 7 – Documentos por área de publicação relacionados a bateria de lítio enxofre.

Fonte: Scopus (2021).

## 4.2 Análise da geometria do sistema

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

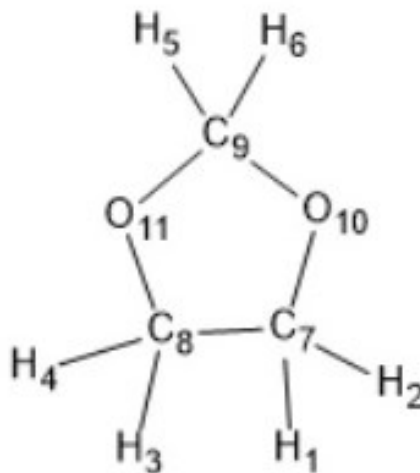


Figura 8 – Numeração utilizada para o DIOX ( $C_3H_6O_2$ )

Fonte: GQTEA (2021).

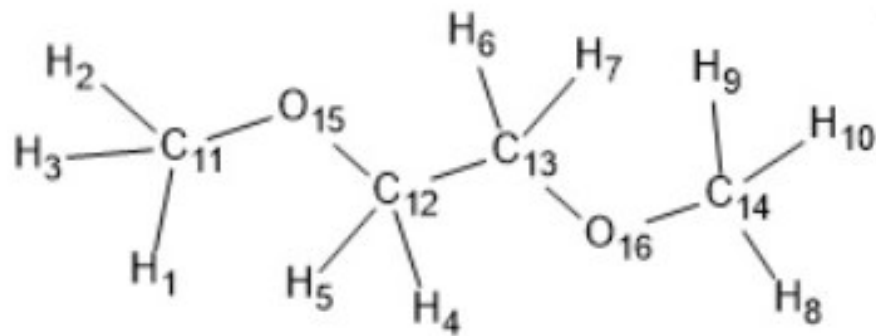


Figura 9 – Numeração utilizada para o DME (C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>)

Fonte: GQTEA (2021).

## 4.2.1 Energias

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

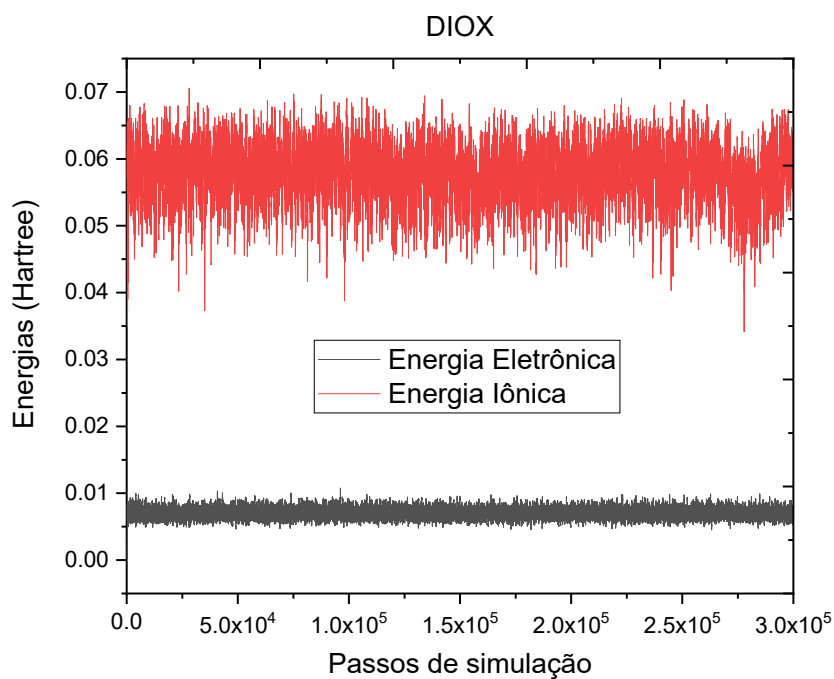


Figura 10 – Energias iônica e eletrônica para a simulação do DIOX

Fonte: GQTEA (2021).

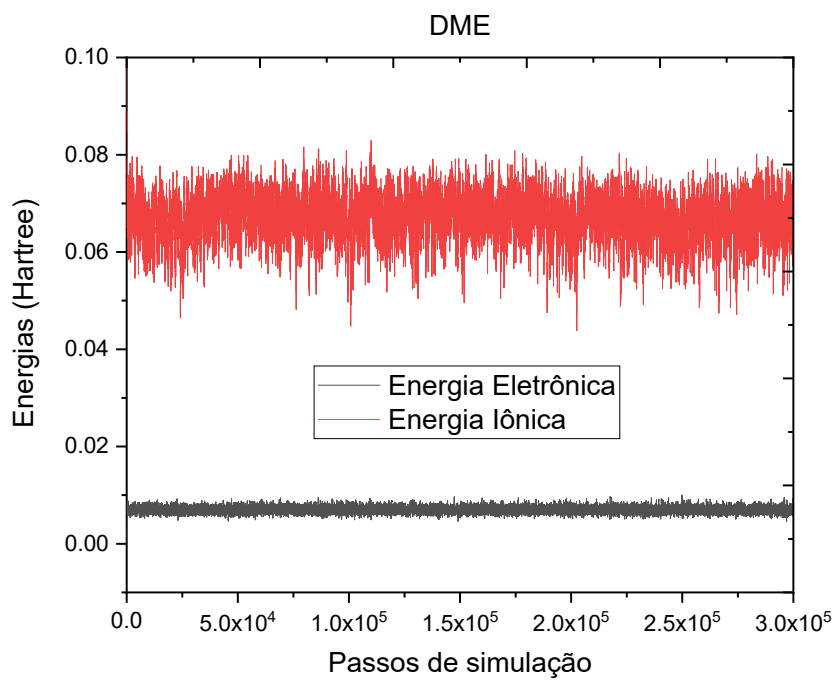


Figura 11 – Energias iônica e eletrônica para a simulação do DME

Fonte: GQTEA (2021).

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

#### 4.2.2 Comprimentos de Ligação

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

Tabela 1– Comprimentos de ligação da molécula de DIOX

Átomos	Comprimento de Ligação (Å)	Diferença Absoluta (Å)	Desvio padrão
C <sub>7</sub> – H <sub>1</sub>	1,1095	0,0011	0,0329
C <sub>7</sub> – H <sub>2</sub>	1,1092	0,0010	0,0321
C <sub>7</sub> – O <sub>10</sub>	1,4591	0,0012	0,0344
C <sub>7</sub> – C <sub>8</sub>	1,5435	0,0013	0,0359
C <sub>8</sub> – H <sub>3</sub>	1,1093	0,0011	0,0329
C <sub>8</sub> – H <sub>4</sub>	1,1096	0,0011	0,0331
C <sub>8</sub> – O <sub>11</sub>	1,4583	0,0012	0,0340
C <sub>9</sub> – H <sub>5</sub>	1,1119	0,0010	0,0321
C <sub>9</sub> – H <sub>6</sub>	1,1115	0,0011	0,0326
C <sub>9</sub> – O <sub>10</sub>	1,4381	0,0013	0,0357
C <sub>9</sub> – O <sub>11</sub>	1,4364	0,0012	0,0348

Fonte: GQTEA (2021).

Os comprimentos de ligação das moléculas de DIOX que sofreram as maiores variações de acordo com o cálculo do desvio padrão foram C<sub>7</sub> – C<sub>8</sub>, C<sub>9</sub> – O<sub>10</sub>, C<sub>9</sub> – O<sub>11</sub>, C<sub>7</sub> – O<sub>10</sub> e C<sub>8</sub> – O<sub>11</sub>, cujos valores de desvio padrão são, respectivamente, 0,0359, 0,0357, 0,0348, 0,0344 e 0,0340.

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

Tabela 2 – Comprimentos de ligação da molécula de DME

Átomos	Comprimento de Ligação (Å)	Diferença Absoluta (Å)	Desvio padrão
C <sub>11</sub> – H <sub>1</sub>	1,1089	0,0010	0,0318
C <sub>11</sub> – H <sub>2</sub>	1,1118	0,0010	0,0317
C <sub>11</sub> – H <sub>3</sub>	1,1109	0,0010	0,0318
C <sub>11</sub> – O <sub>15</sub>	1,4359	0,0010	0,0315
C <sub>12</sub> – O <sub>15</sub>	1,4380	0,0010	0,0321
C <sub>12</sub> – H <sub>4</sub>	1,1147	0,0010	0,0310
C <sub>12</sub> – H <sub>5</sub>	1,1142	0,0010	0,0320
C <sub>12</sub> – C <sub>13</sub>	1,5269	0,0011	0,0336
C <sub>13</sub> – H <sub>6</sub>	1,1148	0,0011	0,0327
C <sub>13</sub> – H <sub>7</sub>	1,1150	0,0010	0,0322
C <sub>13</sub> – O <sub>16</sub>	1,4383	0,0010	0,0322
C <sub>14</sub> – H <sub>8</sub>	1,1086	0,0009	0,0303
C <sub>14</sub> – H <sub>9</sub>	1,1114	0,0010	0,0317
C <sub>14</sub> – H <sub>10</sub>	1,1117	0,0009	0,0308
C <sub>14</sub> – O <sub>16</sub>	1,4350	0,0009	0,0305

Fonte: GQTEA (2021).

Os comprimentos de ligação das moléculas de DME que sofreram as maiores variações de acordo com o cálculo do desvio padrão foram C<sub>12</sub> – C<sub>13</sub>, C<sub>13</sub> – H<sub>6</sub>, C<sub>13</sub> – O<sub>16</sub>, C<sub>13</sub> – H<sub>7</sub> e C<sub>12</sub> – O<sub>15</sub>, cujos valores de desvio padrão são, respectivamente, 0,0336, 0,0327, 0,0322, 0,0322 e 0,0321.

### 4.2.3 Ângulos de Ligação

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

Tabela 3 – Ângulos de ligação da molécula de DIOX

Átomos	Ângulos de Ligação (°)	Diferença Absoluta (°)	Desvio padrão
H <sub>5</sub> – C <sub>9</sub> – H <sub>6</sub>	111,0244	21,2369	4,6083
H <sub>5</sub> – C <sub>9</sub> – O <sub>11</sub>	109,6678	16,6274	4,0777
H <sub>5</sub> – C <sub>9</sub> – O <sub>10</sub>	109,6278	16,7927	4,0979
H <sub>6</sub> – C <sub>9</sub> – O <sub>10</sub>	109,6377	16,4034	4,0501
H <sub>6</sub> – C <sub>9</sub> – O <sub>11</sub>	109,6283	16,5163	4,0640
O <sub>11</sub> – C <sub>9</sub> – O <sub>10</sub>	106,8141	5,9944	2,4483
C <sub>9</sub> – O <sub>11</sub> – C <sub>8</sub>	103,2035	10,6988	3,2709
C <sub>9</sub> – O <sub>10</sub> – C <sub>7</sub>	103,5383	10,5353	3,2458
O <sub>11</sub> – C <sub>8</sub> – H <sub>4</sub>	109,1222	16,2314	4,0288
O <sub>11</sub> – C <sub>8</sub> – H <sub>3</sub>	109,0506	16,4822	4,0598
O <sub>11</sub> – C <sub>8</sub> – C <sub>7</sub>	103,0082	7,2686	2,6960
H <sub>4</sub> – C <sub>8</sub> – H <sub>3</sub>	109,5159	21,5133	4,6382
H <sub>4</sub> – C <sub>8</sub> – C <sub>7</sub>	112,6881	20,8980	4,5714
H <sub>3</sub> – C <sub>8</sub> – C <sub>7</sub>	112,7801	21,5755	4,6449
C <sub>8</sub> – C <sub>7</sub> – O <sub>10</sub>	103,1205	6,6900	2,5865
C <sub>8</sub> – C <sub>7</sub> – H <sub>1</sub>	112,7087	20,3666	4,5129
C <sub>8</sub> – C <sub>7</sub> – H <sub>2</sub>	112,7047	21,1820	4,6024
H <sub>1</sub> – C <sub>7</sub> – O <sub>10</sub>	109,0937	16,5546	4,0687
H <sub>1</sub> – C <sub>7</sub> – H <sub>2</sub>	109,4716	23,2144	4,8181
H <sub>2</sub> – C <sub>7</sub> – O <sub>10</sub>	109,0779	15,9642	3,9955

Fonte: GQTEA (2021).

Os ângulos de ligação da molécula de DIOX que sofreram as maiores variações de acordo com o cálculo do desvio padrão foram H<sub>1</sub> – C<sub>7</sub> – H<sub>2</sub>, H<sub>3</sub> – C<sub>8</sub> – C<sub>7</sub>, H<sub>4</sub> – C<sub>8</sub> – H<sub>3</sub>, H<sub>5</sub> – C<sub>9</sub> – H<sub>6</sub> e C<sub>8</sub> – C<sub>7</sub> – H<sub>2</sub>, cujos valores de desvio padrão são, respectivamente, 4,8181, 4,6449, 4,6382, 4,6083 e 4,6024.

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

Tabela 4 – Ângulos de ligação da molécula de DME

Átomos	Ângulos de Ligação (°)	Diferença Absoluta (°)	Desvio padrão
H <sub>2</sub> – C <sub>11</sub> - H <sub>3</sub>	108,728	21,368	4,623
H <sub>2</sub> – C <sub>11</sub> - H <sub>1</sub>	108,891	24,173	4,917
H <sub>2</sub> – C <sub>11</sub> - O <sub>15</sub>	110,635	18,779	4,333
H <sub>3</sub> – C <sub>11</sub> - H <sub>1</sub>	108,890	22,010	4,692
H <sub>3</sub> – C <sub>11</sub> - O <sub>15</sub>	110,060	21,236	4,608
H <sub>1</sub> – C <sub>11</sub> - O <sub>15</sub>	109,080	21,007	4,583
C <sub>11</sub> – O <sub>15</sub> – C <sub>12</sub>	113,349	15,869	3,984
O <sub>15</sub> – C <sub>12</sub> – C <sub>13</sub>	111,162	19,612	4,429
O <sub>15</sub> – C <sub>12</sub> – H <sub>5</sub>	109,801	18,878	4,345
O <sub>15</sub> – C <sub>12</sub> – H <sub>4</sub>	109,100	20,154	4,489
H <sub>5</sub> – C <sub>12</sub> – H <sub>4</sub>	107,913	22,361	4,729
H <sub>5</sub> – C <sub>12</sub> – C <sub>13</sub>	109,403	20,290	4,504
H <sub>4</sub> – C <sub>12</sub> – C <sub>13</sub>	108,927	20,257	4,501
C <sub>12</sub> – C <sub>13</sub> – H <sub>6</sub>	109,555	19,795	4,449
C <sub>12</sub> – C <sub>13</sub> – H <sub>7</sub>	108,927	19,739	4,443
C <sub>12</sub> – C <sub>13</sub> – O <sub>16</sub>	110,686	17,693	4,206
H <sub>6</sub> – C <sub>13</sub> – O <sub>16</sub>	110,200	17,584	4,193
H <sub>6</sub> – C <sub>13</sub> – H <sub>7</sub>	107,841	22,017	4,692
H <sub>7</sub> – C <sub>13</sub> – O <sub>16</sub>	109,123	19,320	4,395
C <sub>13</sub> – O <sub>16</sub> – C <sub>14</sub>	113,207	14,914	3,862
O <sub>16</sub> – C <sub>14</sub> – H <sub>9</sub>	110,337	18,703	4,325
O <sub>16</sub> – C <sub>14</sub> – H <sub>8</sub>	108,930	20,898	4,571
O <sub>16</sub> – C <sub>14</sub> – H <sub>10</sub>	110,570	18,735	4,328
H <sub>9</sub> – C <sub>14</sub> – H <sub>10</sub>	108,707	22,448	4,738
H <sub>9</sub> – C <sub>14</sub> – H <sub>8</sub>	108,926	21,914	4,681
H <sub>10</sub> – C <sub>14</sub> – H <sub>8</sub>	108,853	23,225	4,819

Fonte: GQTEA (2021).

Os ângulos de ligação da molécula de DME que sofreram as maiores variações de acordo com o cálculo do desvio padrão foram H<sub>2</sub> – C<sub>11</sub> - H<sub>1</sub>, H<sub>10</sub> – C<sub>14</sub> – H<sub>8</sub>, H<sub>9</sub> – C<sub>14</sub> – H<sub>10</sub>, H<sub>5</sub> – C<sub>12</sub> – H<sub>4</sub>, H<sub>6</sub> – C<sub>13</sub> – H<sub>7</sub> e H<sub>3</sub> – C<sub>11</sub> - H<sub>1</sub>, cujos valores de desvio padrão são, respectivamente, 4,917, 4,819, 4,738, 4,729, 4,692 e 4,692.

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

elucidadas. A publicação desses resultados é importante para juntar esforços e colaborar para o completo entendimento das características moleculares de compostos de interesse industrial.

#### 4.5 – Análise da interação entre os solventes DIOX e DME via DMCP

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

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

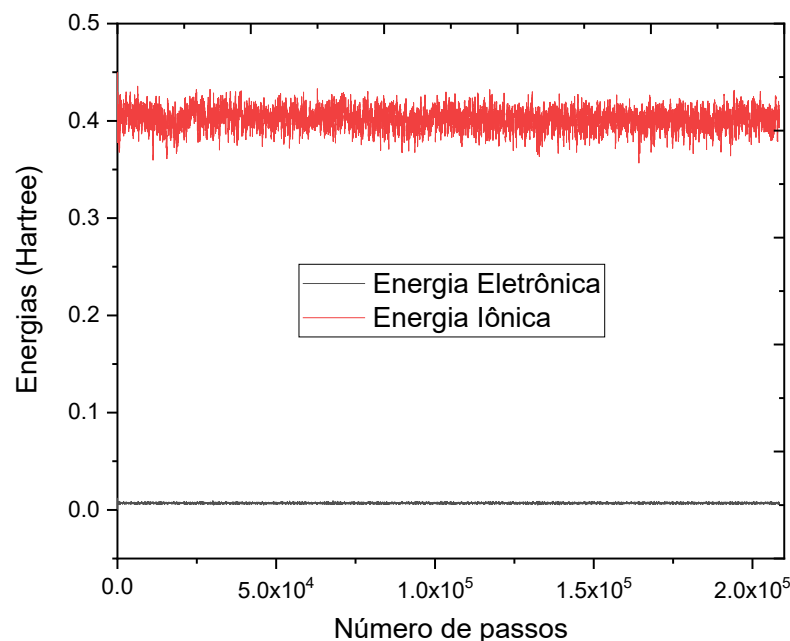


Figura 12 – Energias iônica e eletrônica para a simulação de DIOX e DME.

Fonte: GQTEA (2021).



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

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

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

Fonte: GQTEA (2021).

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

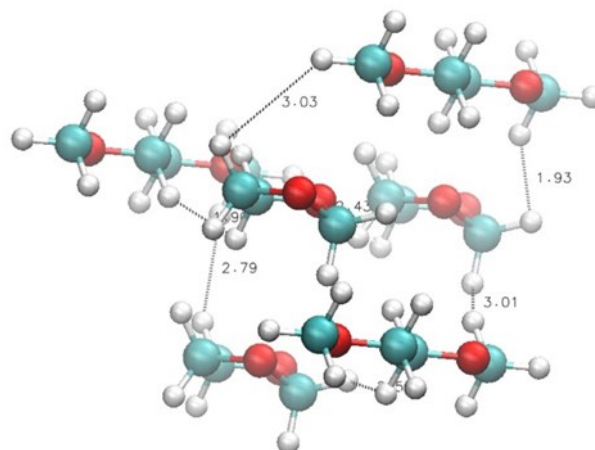


Figura 13 – Posições iniciais dos solventes DIOX e DME na simulação.

Fonte: GQTEA (2021).

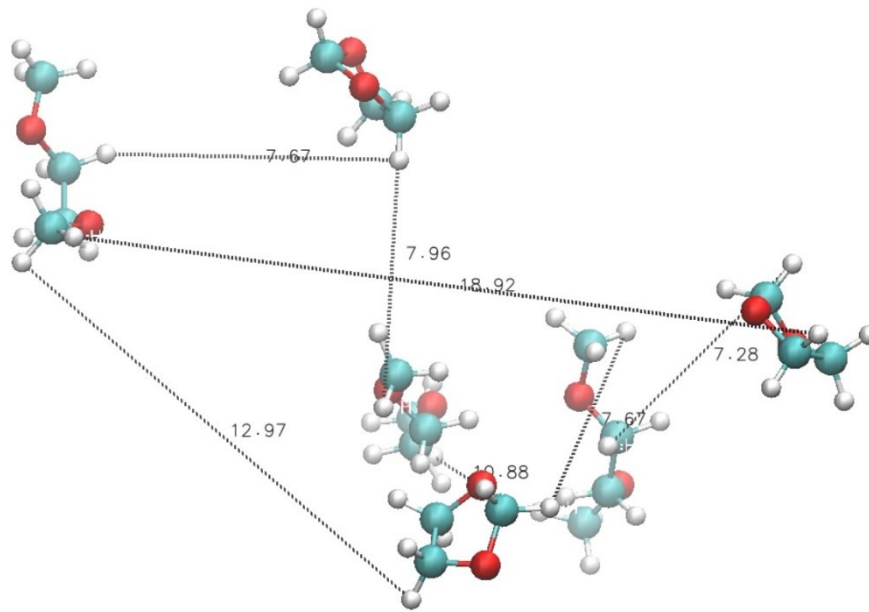


Figura 14 – Posições finais dos solventes DIOX e DME na simulação.

Fonte: GQTEA (2021).

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

## 5 Conclusão

A avaliação das publicações científicas sobre as BLE por meio de um estudo bibliométrico mostrou o aumento do interesse científico pelo tema a partir do ano de 2012. Conclui-se que, de 2012 até 2020 o número de publicações foi crescente. A China é o país que mais publicou sobre o tema nos anos avaliados. Cientistas chineses publicaram quase 6500 documentos sobre o tema, enquanto os EUA, segundo país que mais publica sobre o tema, tem menos de 2000 documentos indexados. A área que mais publica sobre o tema é a Ciências de Materiais, com 24,9% do total de publicações, seguida pela Química (23,1%), Energia (14,5%) e Engenharia (13,7%). Conclui-se, portanto, que o papel das engenharias no desenvolvimento de estudos e indexação de trabalhos sobre as BLE é de grande importância, representando uma parcela significativa do número total de trabalhos disponíveis na plataforma Scopus, da editora Elsevier.

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

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

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

## Bibliografia

AGUIAR, A. S. N.; CAMARGO, A. J.; OLIVEIRA, S. S. Dinâmica Molecular de Car-Parrinello. **Revista Processos Químicos**, v. 3, n. 5, p. 59–72, 2009.

ALMEIDA, C. M. F. **Avaliação das Propriedades Eletroquímicas de Polímeros de Enxofre através de Voltametria Cíclica**. 2015. 197 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Energias Renováveis e Eficiência Energética, Instituto Politécnico de Bragança, Bragança, 2015

AURBACH, D.; POLLAK, E.; ELAZARI, R.; SALITRA, G.; KELLEY, C. S.; AFFINITO, J. On the Surface Chemical Aspects of Very High Energy Density, Rechargeable Li–Sulfur Batteries. **Journal Of The Electrochemical Society**, [S.L.], v. 156, n. 8, p. 694-702, 2009.

BARROSO, E. D. **ESTUDO DO EFEITO DA SOLVATAÇÃO AQUOSA SOBRE OS PARÂMETROS GEOMÉTRICOS DO ÁCIDO L-ASCÓRBICO USANDO A DINÂMICA MOLECULAR DE CAR-PARRINELLO**. 2012. 70 f. Dissertação (Doutorado) - Curso de Ciências Moleculares, Universidade Estadual de Goiás, Anápolis, 2012.

BOCCHI, N.; BIAGGIO, S. R.; ROCHA-FILHO, R. C. Prêmio Nobel de Química de 2019 Láurea pelo Desenvolvimento das Baterias de Íons Lítio. **Química Nova na Escola**, [S.L.], v. 41, n. 4, p. 320-326, 2019.

CAR, R., PARRINELLO, M. Unified Approach for Molecular Dynamics and Density Functional Theory. **Physical Review Letters**, v. 55, n. 22, p. 2471-2474, 1985.

CHAVES, F. M. **Propriedades Dinâmica, Termodinâmica e Estrutural da Água e do Metanol por Simulações de Dinâmica Molecular**. 2015. 101 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2015.

CHOI, J.; KIM, J.; CHERUVALLY, G.; AHN, J.; AHN, H.; KIM, K.. Rechargeable lithium/sulfur battery with suitable mixed liquid electrolytes. **Electrochimica Acta**, [S.L.], v. 52, n. 5, p. 2075-2082, jan. 2007.

CPMD, Copyright IBM Corp., Zurich, Switzerland, 1990–2004; Copyright MPI fuer Festkoerperforschung Stuttgart, Stuttgart. Germany, 1997–2001

FGV Energia. **Carros elétricos**. 7. ed. [SI]: FGV, 2017. 112 p.

FOTOUHI, A.; AUGER, D.; O'NEILL, L.; CLEAVER, T.; WALUS, S. Lithium-Sulfur Battery Technology Readiness and Applications—A Review. **Energies**, Reino Unido, v. 10, n. 12, p. 1937-1952, 23 nov. 2017.

GUTIERRES, L. I. **Simulação por dinâmica molecular de efeitos induzidos pela irradiação iônica de filmes moleculares ultrafinos**. 2015. 111 f. Monografia (Especialização) - Curso de Física Médica, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

HAHN, S. Os papéis da ciência dos materiais e da engenharia para uma sociedade sustentável. **Estudos Avançados**, [S.L.], v. 8, n. 20, p. 36-42, abr. 1994.

HALLIDAY, D.; RESNICK, R. **Fundamentos de Física**. Vol.3. 10º ed. Livros Técnicos e Científicos. Rio de Janeiro: LTC, 2016.

HU, J. J.; LONG, G. K.; LIU, S.; LI, G. R.; GAO, X. P. A LiFSI–LiTFSI binary-salt electrolyte to achieve high capacity and cycle stability for a Li–S battery. **Chem. Commun.**, [S.L.], v. 50, n. 93, p. 14647-14650, 2014.

JI, X.; LEE, K. T.; NAZAR, L. F. A highly ordered nanostructured carbon–sulphur cathode for lithium–sulphur batteries. **Nature Materials**, [S.L.], v. 8, n. 6, p. 500-506, 17 maio 2009.

JIN, B.; KIM, J. U.; GU, H. B. Electrochemical properties of lithium–sulfur batteries. **Journal Of Power Sources**, [S.L.], v. 117, n. 1-2, p. 148-152, maio 2003.

KIM, H. S.; JEONG, C. S. Electrochemical Properties of Binary Electrolytes for Lithium-sulfur Batteries. **Bulletin Of The Korean Chemical Society**, [S.L.], v. 32, n. 10, p. 3682-3686, 20 out. 2011. Korean Chemical Society.

MANGINI, A. **Batterie Li-ione innovative con anodi al silicio: studio di elettroliti additivati con carbonati**. 2020. 130 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química e Dei Processi Sostenibili, Collegio di Ingegneria Chimica e Dei Materiali, Torino, 2020.

MANTHIRAM, A.; FU, Y.; CHUNG, S.; ZU, C.; SU, Y. Rechargeable Lithium–Sulfur Batteries. **Chemical Reviews**, [S.L.], v. 114, n. 23, p. 11751-11787, 15 jul. 2014.

MARX, D.; HUTTER, J. **Ab Initio Molecular Dynamics: Basic Theory And Advanced Methods**. Cambridge University Press, Cambridge, 2009.

NAMBA, A. M.; SILVA, V. B. da; SILVA, C. H. T. P. da. Dinâmica molecular: teoria e aplicações em planejamento de fármacos. **Eclética Química**, v. 33, n. 4, p. 13–24, 2008.

PERES, B. A.; BERTUOL, D. A. RECICLAGEM DE BATERIAS DE ÍONS DE LÍTIO DE APARELHOS CELULARES: recuperação do solvente orgânico do eletrólito através da adsorção em carvão ativado. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, [S.L.], v. 5, n. 5, p. 850-856, 24 jan. 2012. Universidade Federal de Santa Maria.

PESQUERO, N. C.; BUENO, P. R.; VARELA, J. A.; LONGO, E. **Materiais cerâmicos de inserção aplicados a baterias de íons lítio**. *Cerâmica* [online]. 2008, vol.54, n.330, pp.233-244.

QUANDT, C. O.; CRUZ, J. A.; ROSA, C. A.; WELGACZ, H. T. A produção científica brasileira em gestão do conhecimento: análise cienciométrica e mapeamento de redes de autores do enegep, 1998-2008. **Revista Gestão Industrial**, [S.L.], v. 5, n. , p. 172-188, 1 dez. 2009.

RESNICK, R.; HALLIDAY, D.; WALKER, J. **Fundamentos de Física**. Mexico: LTC, 1986. 372 p.

ROBINSON, J.; XI, K.; KUMAR, R. V.; FERRARI, AC.; AU, H.; TITIRICI, M-M.; PARRA PUERTO, A.; KUCERNAK, A.; FITCH, S. D. S.; GARCIA-ARAEZ, N.; BROWN, Z.; PASTA, M.; FURNESS, L.; KIBLER, A.; WALSH, D.; JOHNSON, L.; HOLC, C.; NEWTON, G.; CHAMPNESS, N. R.; MARKOULIDIS, F.; CREAN, C.; SLADE, R.; ANDRITSOS, E.; CAI, Q.; BABAR, S.; ZHANG, T.; LEKAKOU, CT.; RETTIE, A.; KULKARNI, NN.; JERVIS, R.; CORNISH, M.; MARINESCU, M.; OFFER, G.; LI, Z.; BIRD, L.; GREY, C.; CHHOWHALLA, M.; DI LECCE, D.; MILLER, T.; BRETT, D.; OWEN, R.; LIATARD, S.;

AINSWORTH, D. SHEARING, P. 2021 roadmap on lithium sulfur batteries. **Journal of Physics: Energy**, v. 3, n. 3, p. 031501, 2021.

RODRIGUES, J. B. P. **FORMALISMO MATEMÁTICO DA DINÂMICA MOLECULAR DE CARPARRINELLO**. 2012. 104 f. Dissertação (Doutorado) - Curso de Ciências Moleculares, Universidade Estadual de Goiás, Anápolis, 2012.

SANTIN, L. G. **Estudo teórico das propriedades geométricas da curcumina em metanol usando dinâmica molecular de Car-parrinello**. 2014. 105 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências Moleculares, Universidade Estadual de Goiás, Anápolis, 2014.

SCHEERS, J.; FANTINI, S.; JOHANSSON, P. A review of electrolytes for lithium–sulphur batteries. **Journal Of Power Sources**, [S.L.], v. 255, p. 204-218, jun. 2014.

SHIN, E. S.; KIM, K.; OH, S. H.; CHO, W. I. Polysulfide dissolution control: the common ion effect. **Chem. Commun.**, [S.L.], v. 49, n. 20, p. 2004-2006, 2013.

TÁVORA, G. P. **Análise da Evolução Tecnológica na Área das Baterias Elétricas**. 2016. 84 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia da Energia e do Ambiente, Universidade de Lisboa, Lisboa, 2016.

TOLEDO, E. M. **ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DA CURCUMINA NO VÁCUO USANDO DINÂMICA MOLECULAR DE CAR-PARRINELLO**. 2013. 94 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências Moleculares, Universidade Estadual de Goiás, Anápolis, 2013.

VANDERBILT, D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. **Physical Review B**. v. 41, n. 11, p. 7892-7895, 1990.

VERLET, L. Computer Experiments on Classical Fluids. I. Thermodynamic Properties of Lennard, Jones Molecules. **Physical Review**, v. 159, p. 98–103, 1967.

VOGT, R. **Baterias de submarinos**. Revista Marítima Brasileira, v. 138, n. 07/09, p. 105-105, 2018.

ZAPAROLLI, D. FOCO NAS BATERIAS DE LÍTIO. **Pesquisa Fapesp**, [S. L.], v. 1, n. 285, p. 70-75, nov. 2019.

ZHANG, S. S. Role of LiNO<sub>3</sub> in rechargeable lithium/sulfur battery. **Electrochimica Acta**, [S.L.], v. 70, p. 344-348, maio 2012. Elsevier BV.