

## NANOFIOS DE SULFETO DE VANÁDIO (VS<sub>4</sub>) PARA BATERIAS DE LÍTIO-ENXOFRE: UMA PERSPECTIVA DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS

Jonathas Costa da Silva (IC) e Leandro Seixas Rocha (Orientador)

**Apoio:** PIBIC CNPq

### RESUMO

O estudo teve como objetivo investigar a formação de defeitos pontuais no VS<sub>4</sub> e sua influência na ancoragem de LiPS em baterias de íons de lítio enxofre (Li-S). Para isso, estruturas de VS<sub>4</sub> foram criadas com e sem defeito, e então simuladas computacionalmente utilizando o software SIESTA e a metodologia da Teoria do Funcional da Densidade (DFT). As simulações foram executadas no supercomputador Lobo Carneiro, do NACAD, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, equipado com 6240 núcleos de processamento e 16,6 TB de memória RAM. A partir dos dados obtidos, foram gerados gráficos de energia de ligação e densidade de estados para uma análise mais precisa do comportamento dos defeitos na ancoragem de LiPS em baterias de Li-S. Além dos gráficos, também foi apresentada a forma final das estruturas resultantes da simulação. Com base nessas informações, foi possível concluir que a estrutura com defeitos pontuais é mais adequada para otimizar a adsorção de polissulfetos e compreender os efeitos energéticos da formação de defeitos pontuais ocorridos no VS<sub>4</sub>.

**Palavras-chave:** Baterias. Simulação. Nanomateriais.

### ABSTRACT

This study investigated the formation of point defects in VS<sub>4</sub> and its influence on LiPS anchoring in sulfur lithium-ion (Li-S) batteries. The aim was to identify the best structure, with or without defects, for efficient polysulfide adsorption to achieve maximum energy generation. VS<sub>4</sub> structures with and without defects were created and computationally simulated using the SIESTA software and Density Functional Theory (DFT) methodology. The simulations were run on the Lobo Carneiro supercomputer from NACAD at the Federal University of Rio de Janeiro, which is equipped with 6,240 processing cores and 16.6 TB of RAM memory. This enabled faster execution of the simulations. Binding energy and state density graphs were generated from the obtained data to provide a more accurate analysis of the behavior of defects in LiPS anchoring in Li-S batteries. Additionally, the final form of the structures resulting from the simulation was presented. Based on this information, it was possible to conclude which structure, with or without point defects, is more suitable for optimizing polysulfide adsorption and understanding the energetic effects of point defect formation in VS<sub>4</sub>.

**Keywords:** Battery. Simulation. Nanomaterials.

## 1. INTRODUÇÃO

Baterias são atualmente uma necessidade global, pois se fazem necessárias para o funcionamento desde pequenos aparelhos eletrônicos portáteis até automóveis de grande porte. A mudança de paradigma no setor de transporte de veículos movidos a combustíveis fósseis para os veículos elétricos com energia armazenada em baterias, deve alavancar significativamente o mercado de baterias nos próximos anos. O uso dessas fontes de energia requer pesquisas aprofundadas, pois com o avanço da tecnologia, maiores quantidades de energia vêm sendo requeridas para um desempenho mais efetivo dos dispositivos existentes. Em geral, as baterias ainda possuem densidades de energias relativamente baixas comparadas aos combustíveis fósseis e vida útil pequena. Para uma implementação em largas escalas destas baterias, é necessário buscar meios de aumentar a vida útil e a densidade de energia, diminuir o tempo de carga e os custos de produção. As baterias são muito importantes para dispositivos portáteis e deverão ser muito mais importantes na próxima década para a eletrificação veicular. Devido à grande importância que as baterias de íon-Li têm no nosso dia a dia, os pesquisadores que as desenvolveram foram agraciados com o Prêmio Nobel de Química de 2019 (RAMSTRÖM, 2019).

Uma forma de aumentar a densidade de energia das baterias é através da tecnologia de lítio-enxofre (Li-S). Nela, os cátodos das baterias são formados por bulks de enxofre, enquanto que os ânodos são formados por Li metálico ou grafite. Esse tipo de bateria possui a capacidade de atingir densidade de energia gravimétrica de até 2600 Wh/kg e capacidades específicas de até 1675 mAh/kg (BRUCE et al., 2012). Na prática, as densidades de energias gravimétricas das baterias de Li-S são de aproximadamente 370 Wh/kg, que são mais do que o dobro das baterias de íon-Li atuais (~160 Wh/kg), entretanto é esperado que estas baterias de Li-S possam atingir densidades de energias comparáveis com as dos combustíveis fósseis como a gasolina (~1700 Wh/kg).

As baterias de Li-S têm alguns desafios a serem superados para a implementação em largas escalas. Um dos principais desafios está na perda de eficiência com o aumento dos ciclos de carga-descarga. Isso acontece devido a formação de moléculas de polissulfeto de lítio (LiPS, do termo em inglês *Lithium polysulfides*), como:  $\text{Li}_2\text{S}_8$ ,  $\text{Li}_2\text{S}_6$ ,  $\text{Li}_2\text{S}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{S}_2$  e  $\text{Li}_2\text{S}$ . Alguns desses polissulfetos ( $\text{Li}_2\text{S}_8$ ,  $\text{Li}_2\text{S}_6$  e  $\text{Li}_2\text{S}_4$ ) são solúveis no eletrólito e podem ser transportados para o ânodo, reduzindo o potencial químico e a eficiência de recarga. Outro desafio a ser superado na tecnologia das baterias de Li-S é que os cátodos de enxofre são semicondutores e possuem baixa condutividade elétrica.

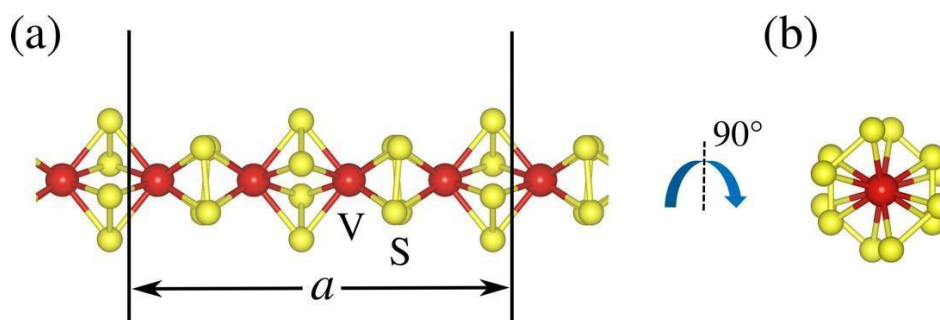
A condutividade elétrica do cátodo pode ser aumentada formando compósitos de enxofre com nanomateriais metálicos, como o grafeno (KIM et al., 2014). A adição de

nanomateriais no compósito do cátodo também pode ser feita para a ancoragem dos polissulfetos de lítio, aumentando a vida útil da bateria. Como os LiPS são moléculas polares e o grafeno é um material apolar, a interação entre eles é muito fraca e insuficiente para o efeito de ancoragem dos polissulfetos de lítio (PANG et al., 2016). Recentemente há uma busca por novos nanomateriais que possam ancorar os LiPS nos cátodos de enxofre. Nessa busca, também estão sendo pesquisados materiais bidimensionais baseados em sulfetos de metais de transição para alta adsorção (JAYAN; ISLAM, 2020; WANG et al., 2017, 2019).

Uma possível solução para os problemas de condutividade elétrica e transporte de LiPS está no compósito de grafeno com nanofios de sulfeto de vanádio (VS<sub>4</sub>). Este sulfeto de vanádio é um material semicondutor, com morfologia de fios ligados através da interação de van der Waals, como mostrado na Figura 1. O material pode ser obtido naturalmente através do mineral de Patronita (FLORES et al., 2018), ou pode ser sintetizado em laboratório sobre substrato de grafeno (WANG et al., 2019). A adsorção dos LiPS no VS<sub>4</sub> é forte o suficiente para a ancoragem destas moléculas no cátodo, aumentando o tempo de vida das baterias de Li-S. Entretanto, apenas estudos iniciais de simulação computacional de nanofios de VS<sub>4</sub> com LiPS foram realizados, com materiais prístinos. Naturalmente, os nanofios de VS<sub>4</sub> podem conter defeitos cristalográficos como vacâncias de enxofre, defeitos substitucionais ou intersticiais. O papel desses defeitos nativos na adsorção dos LiPS ainda não foi investigado na literatura científica.

Este artigo tem como principal objetivo encontrar e indicar a melhor estrutura com ou sem defeito no qual os polissulfetos possam ser adsorvidos e gerarem a maior quantidade de energia. Será investigada a formação de defeitos pontuais no VS<sub>4</sub> e seu papel na ancoragem de LiPS das baterias de Li-S.

Figura 1 – Representação esquemática do nanofio de VS<sub>4</sub>. (a) Visão lateral, (b) Visão da seção transversal do nanofio.



Fonte: Autor.

## 2. REFERENCIAL TEÓRICO

Baterias de níquel-cádmio e chumbo-ácido são muito utilizadas hoje e desempenham bem o papel de carga e descarga de baterias. Porém, são materiais pesados, poluentes e que possuem muitos pontos negativos que acabam por diminuir sua eficácia. A partir deste problema, as baterias de lítio têm sido estudadas para melhor suprir nossas necessidades energéticas, pois as mesmas possuem uma grande densidade energética, maior eficiência, um longo ciclo de vida de aproximadamente 2.500 ciclos, 1000 ciclos a mais que as baterias de chumbo-ácido. Há pouca necessidade de manutenção e não há necessidade de substituição, porém os custos ainda são altos.

As baterias de íon-lítio têm sido constantemente estudadas por apresentarem maiores densidades de energia que outros sistemas recarregáveis (MANTHIRAM, 2017). A tecnologia atual desse tipo de bateria é baseada no composto de inserção no ânodo e cátodo, que limitam seu armazenamento. Se faz então necessário um aumento da densidade através do aumento da capacidade de carga ou um aumento na voltagem das células. A estabilidade eletroquímica dos atuais eletrólitos dificulta o aumento do cátodo, por isso cátodos alternativos que ofereçam maior capacidade precisam ser desenvolvidos. Desta forma deve-se uma atenção a utilização do enxofre (S) como cátodo. Um dos elementos mais abundantes presentes na crosta terrestre e oferece uma grande capacidade teórica de 1675 mAh/g que o faz ter uma magnitude maior que a dos metais de transição (BRUCE et al., 2012). Essa alta capacidade vem da conversão da reação de enxofre para a formação do sulfeto de lítio. Entretanto, o cátodo de enxofre é um isolante, o que exige a incorporação de componentes condutores nos eletrodos.

Existem desafios técnicos a serem superados como a alta resistência característica do enxofre e o produto intermediário formado durante o ciclo e mudanças morfológicas, que

resultam em contato eletroquímico instável dentro do eletrodo de enxofre, aumento da impedância que resulta na baixa utilização do material ativo, pobre ciclo de vida e baixa eficiência de sistema. Por estes motivos, as baterias convencionais de lítio-enxofre não atendem aos requisitos para aplicação prática na atualidade.

Buscas de soluções para esses problemas e formas de se resolvê-lo têm sido estudadas. Existem inúmeras maneiras de contornar a alta resistência do enxofre com incorporação de condutores elétricos (como o carbono e polímeros aditivos) que precisam ser adicionados e bem dispersos no material ativo para garantir uma boa condução de elétrons. Porém, existem dificuldades a serem superadas ao se usar cada um desses condutores que podem resolver os problemas de condução e tempo de vida.

Uma célula de lítio-enxofre é um dispositivo de armazenamento eletroquímico através do qual a energia pode ser armazenada em eletrodos de enxofre e lítio. O ânodo é formado por lítio metálico (Li), e o cátodo é formado por um composto a base de enxofre (S). Na descarga, o Li do ânodo é oxidado, produzindo íons de  $\text{Li}^+$  e elétrons que fluem na corrente elétrica externa. Os íons de  $\text{Li}^+$  se movem através do eletrólito até o cátodo de enxofre. No cátodo há uma reação química que cria o  $\text{Li}_2\text{S}$  quando a bateria é totalmente descarregada. No processo de carga os íons de  $\text{Li}^+$  são liberados do cátodo até formar o composto de enxofre novamente. Entretanto, também há a formação de moléculas intermediárias, polissulfetos de lítio, como  $\text{Li}_2\text{S}_8$ ,  $\text{Li}_2\text{S}_6$ ,  $\text{Li}_2\text{S}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{S}_2$  e  $\text{Li}_2\text{S}$ . As moléculas de  $\text{Li}_2\text{S}_8$ ,  $\text{Li}_2\text{S}_6$  e  $\text{Li}_2\text{S}_4$  são solúveis no eletrólito e podem ser transportadas através destes até o ânodo. Isso é conhecido como efeito de transporte dos polissulfetos de lítio. Este efeito leva enxofre para o ânodo, formando uma camada de sulfeto de lítio que prejudica o potencial químico do Li do ânodo. Esse fenômeno reduz a vida útil das baterias de Li-S e a eficiência dos processos de carga e descarga.

Uma solução do problema de transporte dos polissulfetos de lítio é através da ancoragem dessas moléculas em um material que é adicionado ao composto de enxofre do cátodo. Para uma alta adesão dos polissulfetos de lítio, o material precisa ser polar. Materiais apolares, como grafeno, tem baixa adesão com os LiPS (YI et al., 2020). Alguns trabalhos recentes têm sugerido materiais bidimensionais baseados em sulfetos de metais de transição, como  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{TiS}_2$ ,  $\text{NbS}_2$ ,  $\text{WS}_2$  e  $\text{VS}_2$  (JAYAN; ISLAM, 2020).

Recentemente, uma solução promissora surgiu baseada em nanofios de  $\text{VS}_4$ . O material é sintetizado através deposição sobre camadas de óxido de grafeno reduzido. A estrutura cristalina deste material é mostrada na Figura 1. Os nanofios de  $\text{VS}_4$  são formados por íons de  $\text{V}^{4+}$ , ligados por dois ânions de dissulfetos ( $\text{S}_2^{2-}$ ). É um material semicondutor de gap de energia de aproximadamente 1.3 eV (FLORES et al., 2018). Para as baterias de Li-

S, o VS<sub>4</sub> possui uma grande importância na alta adsorção dos LiPS nos nanofios. Por exemplo, a adsorção dos Li<sub>2</sub>S<sub>4</sub> no VS<sub>4</sub> é de 2.35 eV (WANG et al., 2019). Uma adsorção bem mais forte do que no TiS<sub>2</sub> (~1.4 eV) (ZHANG et al., 2015), ou no grafeno (~0.8 eV) (YI et al., 2020). Por este motivo, os nanofios de VS<sub>4</sub> podem atuar na ancoragem dos LiPS quando são adicionados no cátodo das baterias de Li-S. Testes em laboratório destas baterias de Li-S com nanofios de VS<sub>4</sub> mostraram alta eficiência coulombiana para até 1200 ciclos de carga e descarga devido a esta alta adsorção (WANG et al., 2019).

Entretanto, na síntese de nanomateriais através de deposição atômica, é possível formar alguns defeitos pontuais nativos, como vacâncias, defeitos substitucionais ou defeitos intersticiais. O papel desses defeitos nas propriedades eletrônicas do nanofio de VS<sub>4</sub> e na adsorção dos polissulfetos de lítio ainda não é bem entendido. Propõe-se a investigação da formação destes defeitos pontuais no VS<sub>4</sub>, e suas consequências nas propriedades eletrônicas e eletroquímicas.

### 3. METODOLOGIA

Simulações computacionais são muito importantes para pesquisa de novos materiais e desenvolvimento de novas tecnologias. A partir das mesmas se pode controlar várias variáveis da simulação para aprofundar o entendimento de comportamentos mecânicos, eletrônicos, ópticos e magnéticos. As simulações podem ser realizadas com materiais em várias escalas, e utilizando a metodologia apropriada para cada escala. Um entendimento mais aprofundado dos materiais pode ser encontrado indo para a escala atômica do material. A composição do material, suas ligações químicas e fenômenos físicos só podem ser entendidos com a formulação de modelos baseados na mecânica quântica.

Neste projeto, serão utilizadas simulações computacionais baseadas na teoria do funcional da densidade (DFT, do termo em inglês *Density Functional Theory*) (HOHENBERG; KOHN, 1964; KOHN; SHAM, 1965). Será utilizado o software SIESTA, que implementa a DFT em funções bases localizadas nos átomos (GARCÍA et al., 2020). Para melhores cálculos das energias de adsorção, serão também utilizadas funcionais de troca-correlação que incluem correções para interações de van der Waals (VYDROV; VAN VOORHIS, 2010). As energias de ligação são calculadas como:

$$E_{ads}(X) = E_{total}(VS_4 + X) - E_{total}(VS_4) - E_{total}(X),$$

onde  $E_{total}(VS_4 + X)$  é a energia total do VS<sub>4</sub> com a ligação da molécula  $X$ ,  $E_{total}(VS_4)$  é a energia total do VS<sub>4</sub> pristino, e  $E_{total}(X)$  é a energia total da molécula  $X$  isolada. Essas

energias de ligação serão comparadas com dados da literatura, para outros materiais, e para materiais com e sem defeitos.

As propriedades eletrônicas dos materiais serão estudadas através do cálculo das densidades de estados projetados (PDOS, do termo em inglês *Projected Density of States*). Essas PDOS podem ser projetadas em cada elemento químico (V, S, Li) para melhor compreensão dos estados eletrônicos formados na ligação dos LiPS ou na criação dos defeitos pontuais.

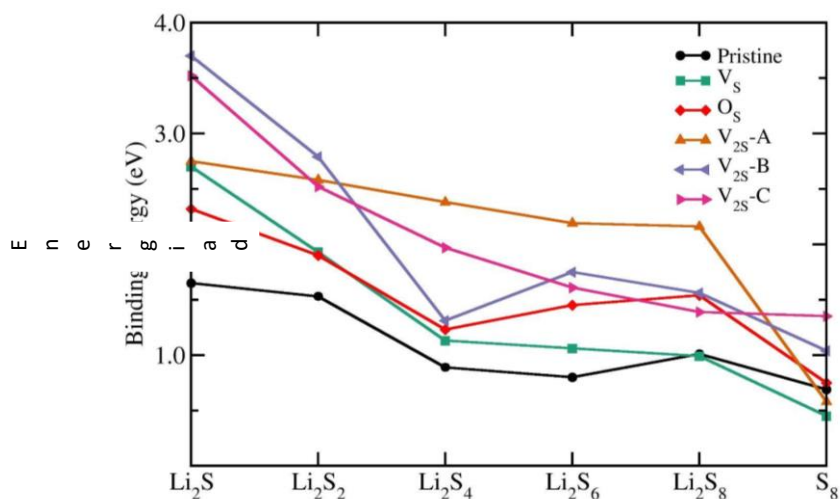
A infraestrutura computacional para simulação destes materiais foi fornecida pelo supercomputador Lobo Carneiro, do NACAD, da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Atualmente, o grupo de pesquisa possui projeto de usuário neste supercomputador, que conta com 6240 núcleos de processamento e 16.6 TB de memória RAM.

#### **4. RESULTADO E DISCUSSÃO**

A energia de ligação é a quantidade de energia necessária para separar uma partícula de um sistema de partículas ou para dispersar as partículas de um sistema, isso gera energia em elétron-volts.

Se baseando nisso, foram feitas simulações com o VS4 com adsorção de polissulfetos de lítio, algumas dessas simulações foram feitas com defeitos na estrutura do VS4, isso foi feito para que se pudesse analisar o comportamento dos defeitos no Vanádio e se poderiam influenciar de forma positiva na energia gerada, abaixo pode-se ver o gráfico da energia de ligação de cada estrutura.

Figura 2 – Energia de ligação dos polissulfetos de enxofre (LiPS) no nanofios de VS4 prístinos e com os defeitos pontuais de vacâncias de enxofre (VS) e três tipos de divacância de enxofre (V2S-A, V2S-B, V2S-C).

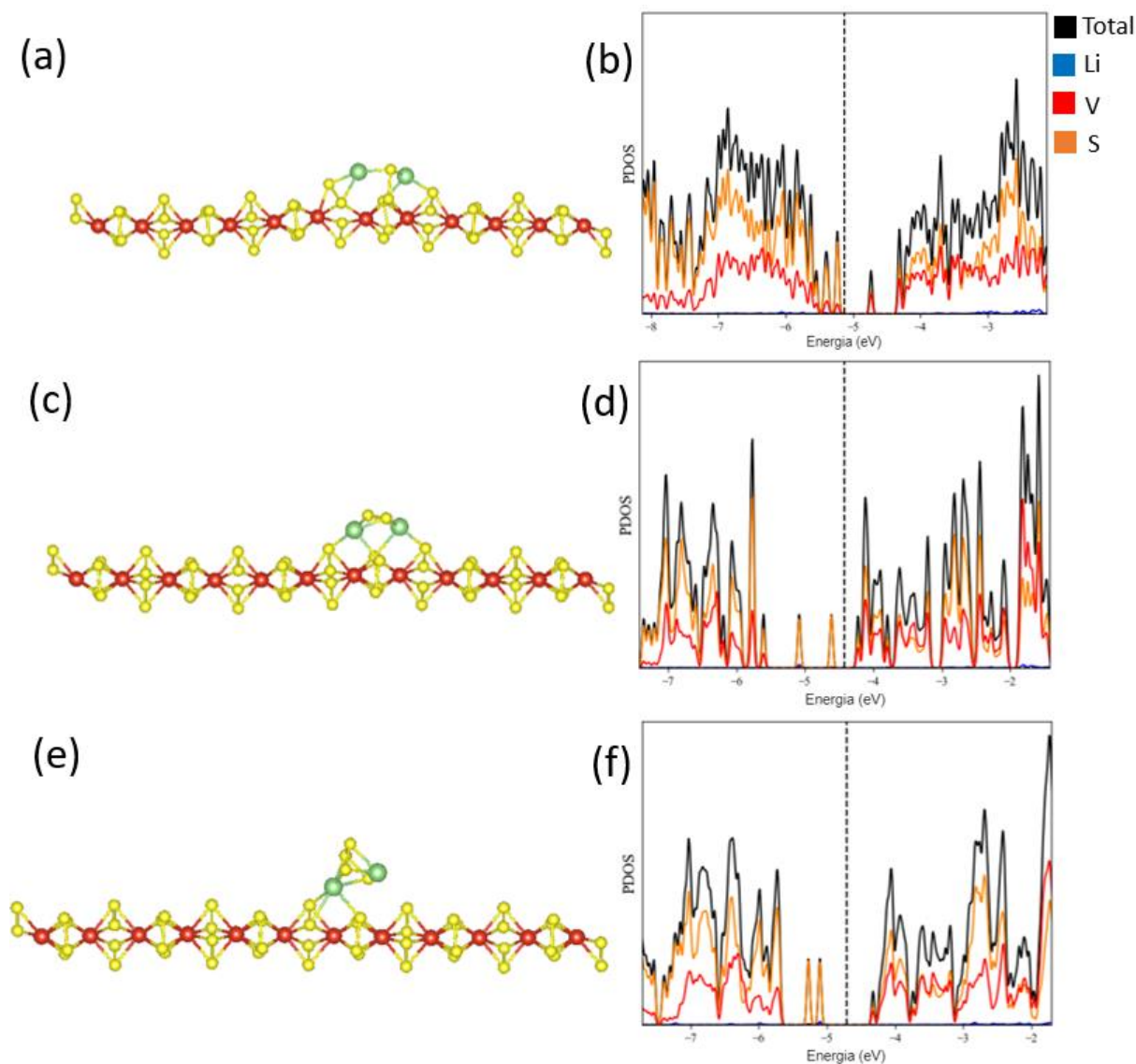


Fonte: Autor.

Como é possível observar na Figura 2, a energia de ligação teve grande variação de acordo com os defeitos aplicados, além disso, todas as adsorções foram melhores no VS4 com defeitos. Pode-se ver que o material prístino teve a menor energia de ligação dentre todos. O que teve a energia mais constante foi o defeito de V2S-A, que se manteve acima de 2 eV na maioria dos sistemas de ligações. O maior pico de energia foi na adsorção de  $\text{Li}_2\text{S}$  no defeito V2S-B do VS4. Por fim, os menores índices de energia foram quando os defeitos estavam com o  $\text{S}_8$  adsorvido.

Também foram analisadas as densidades de estados eletrônicos para esses sistemas com defeitos pontuais e ligações de LiPS. Foram criados gráficos para cada estrutura, seja com ou sem defeito. Na figura a seguir são mostradas as geometrias dos nanofios de VS4 relaxados com a ligação de polissulfetos de enxofre, e as densidades de estados correspondentes. São mostrados resultados com as ligações dos polissulfetos  $\text{Li}_2\text{S}$ ,  $\text{Li}_2\text{S}_2$  e  $\text{Li}_2\text{S}_4$  com os nanofios de VS4 sem defeitos (prístino) e com defeitos.

Figura 3 - Representação de nanofios de VS<sub>4</sub> pristino com ligações de polissulfetos de lítio (LiPS) e suas densidades de estados correspondentes. (a) Geometria do Li<sub>2</sub>S no VS<sub>4</sub>, (b) PDOS do Li<sub>2</sub>S no VS<sub>4</sub>, (c) Geometria do Li<sub>2</sub>S<sub>2</sub> no VS<sub>4</sub>, (d) PDOS do Li<sub>2</sub>S<sub>2</sub> no VS<sub>4</sub>, (e) Geometria do Li<sub>2</sub>S<sub>4</sub> no VS<sub>4</sub>, (f) PDOS do Li<sub>2</sub>S<sub>4</sub> no VS<sub>4</sub>.



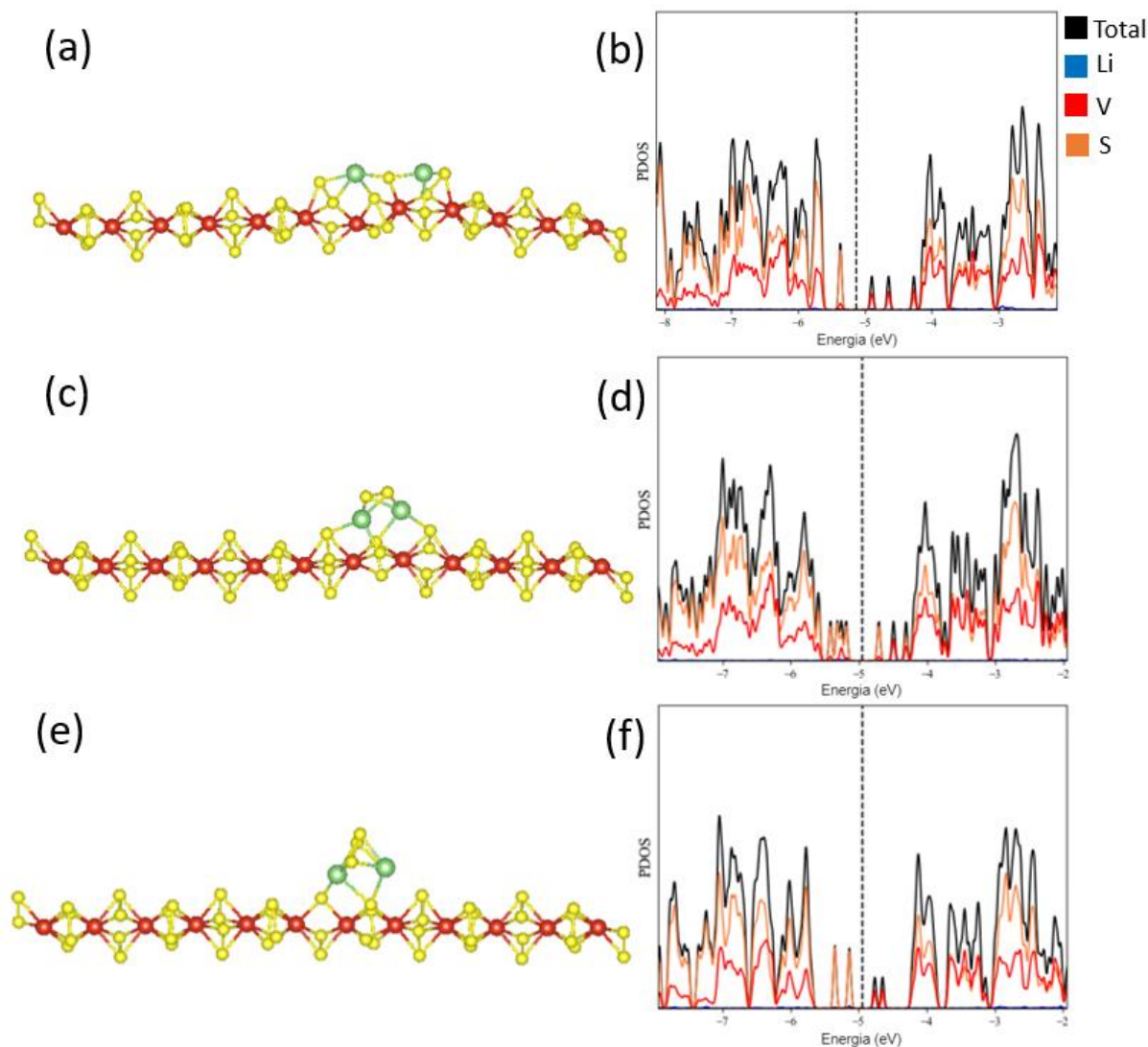
Fonte: Autor.

A Figura 3(a) representa o VS<sub>4</sub> com adsorção de Li<sub>2</sub>S e a Figura 3(b) representa a densidade de estados do mesmo. Ao analisar esse gráfico, é possível estudar a banda de valência e de condução do material. A banda de valência está à esquerda, ela é preenchida por elétrons e possui vários picos de intensidade. A magnitude dos picos no gráfico mostra quantos elétrons estão em diferentes níveis de energia. Quanto mais alto o pico, mais elétrons há nesse nível. Isso pode ajudar a entender quão densamente ocupados estão os níveis de energia. Na Figura 3(b), vê-se que a camada de valência possui vários picos e assim possui

muitos elétrons, o que significa que ela é densamente ocupada nos níveis de carga. Entre a banda de valência e a de condução temos uma lacuna de energia. Quanto maior essa lacuna, maior será a característica isolante do material. Caso não exista lacuna, o material é condutor. Nesse caso o material é semicondutor, pois possui uma lacuna pequena. Quanto à banda de condução, essa região é o local onde os elétrons têm mais espaço para serem movimentados e participar da condução da corrente elétrica. Nesse caso há uma grande densidade de energia para o  $\text{Li}_2\text{S}$ .

Quando são analisadas as imagens (c), (d), (e) e (f) que correspondem ao  $\text{Li}_2\text{S}_2$  e  $\text{Li}_2\text{S}_4$ , é possível ver que há uma diminuição no número de picos, o que indica que possuem menores densidade de energia do que o  $\text{Li}_2\text{S}$ , isso colabora com a Figura 2 que nos mostra a energia de ligação do  $\text{VS}_4$  que começa alta no  $\text{Li}_2\text{S}$  e vai decaindo nos outros.

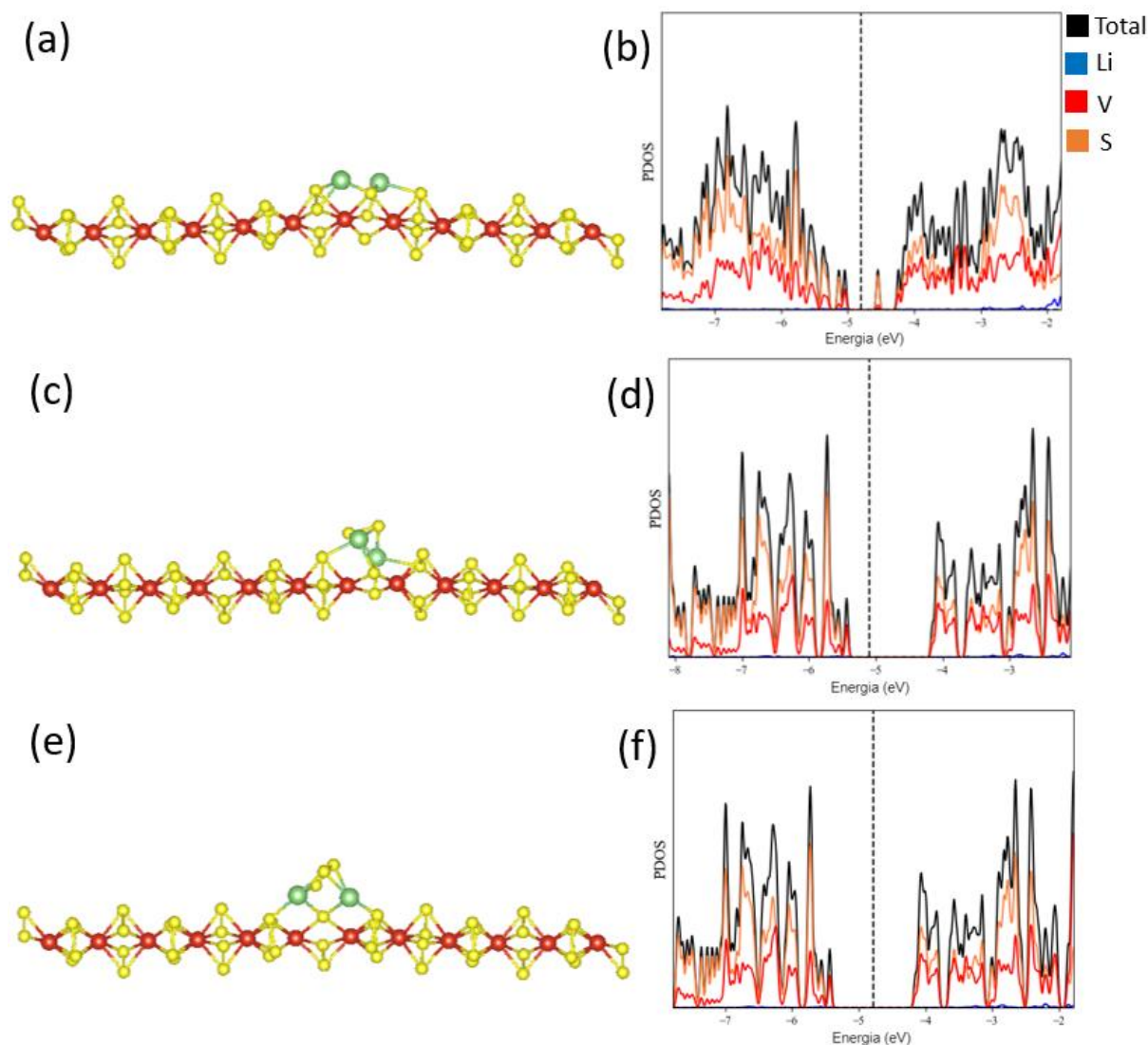
Figura 4 - Representação de nanofios de VS<sub>4</sub> com defeitos de vacâncias de enxofre (VS) com ligações de polissulfetos de lítio (LiPS) e suas densidades de estados correspondentes. (a) Li<sub>2</sub>S no VS<sub>4</sub>, (b) PDOS do Li<sub>2</sub>S no VS<sub>4</sub>, (c) Li<sub>2</sub>S<sub>2</sub> no VS<sub>4</sub>, (d) PDOS do Li<sub>2</sub>S<sub>2</sub> no VS<sub>4</sub>, (e) Li<sub>2</sub>S<sub>4</sub> no VS<sub>4</sub>, (f) PDOS do Li<sub>2</sub>S<sub>4</sub> no VS<sub>4</sub>.



Fonte: Autor.

Para o caso do defeito de uma vacância de enxofre (VS), mostrado na Figura 4, pode-se ver resultados diferentes nas picos, mas segue a mesma tendência, além de e de mesmo modo o material fica semicondutor.

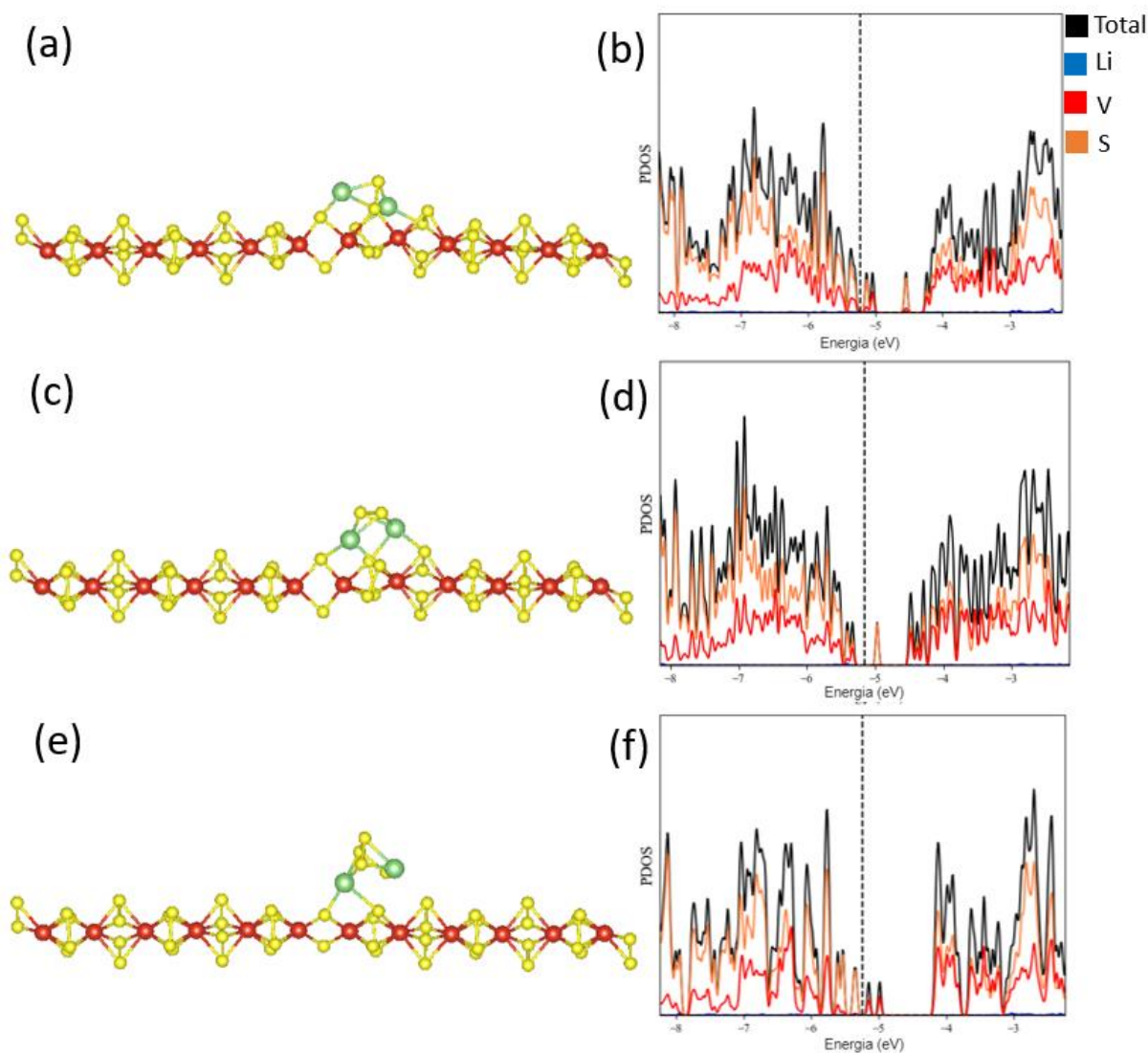
Figura 5 - Representação de nanofios de VS<sub>4</sub> com defeitos de divacâncias de enxofre do tipo A (V2S-A) com ligações de polissulfetos de lítio (LiPS) e suas densidades de estados correspondentes. (a) Li<sub>2</sub>S no VS<sub>4</sub>, (b) PDOS do Li<sub>2</sub>S no VS<sub>4</sub>, (c) Li<sub>2</sub>S<sub>2</sub> no VS<sub>4</sub>, (d) PDOS do Li<sub>2</sub>S<sub>2</sub> no VS<sub>4</sub>, (e) Li<sub>2</sub>S<sub>4</sub> no VS<sub>4</sub>, (f) PDOS do Li<sub>2</sub>S<sub>4</sub> no VS<sub>4</sub>.



Fonte: Autor.

Na Figura 5, observa-se que o comportamento dos defeitos de divacâncias de enxofre possuem comportamento semelhante ao da vacância de enxofre. Porém, ele possui níveis mais elevados de elétrons e isso condiz com a energia de ligação. Além disso, o material é semiconductor quando se adsorve Li<sub>2</sub>S, mas fica isolante com o Li<sub>2</sub>S<sub>2</sub> e Li<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, pois sua lacuna fica bem afastada.

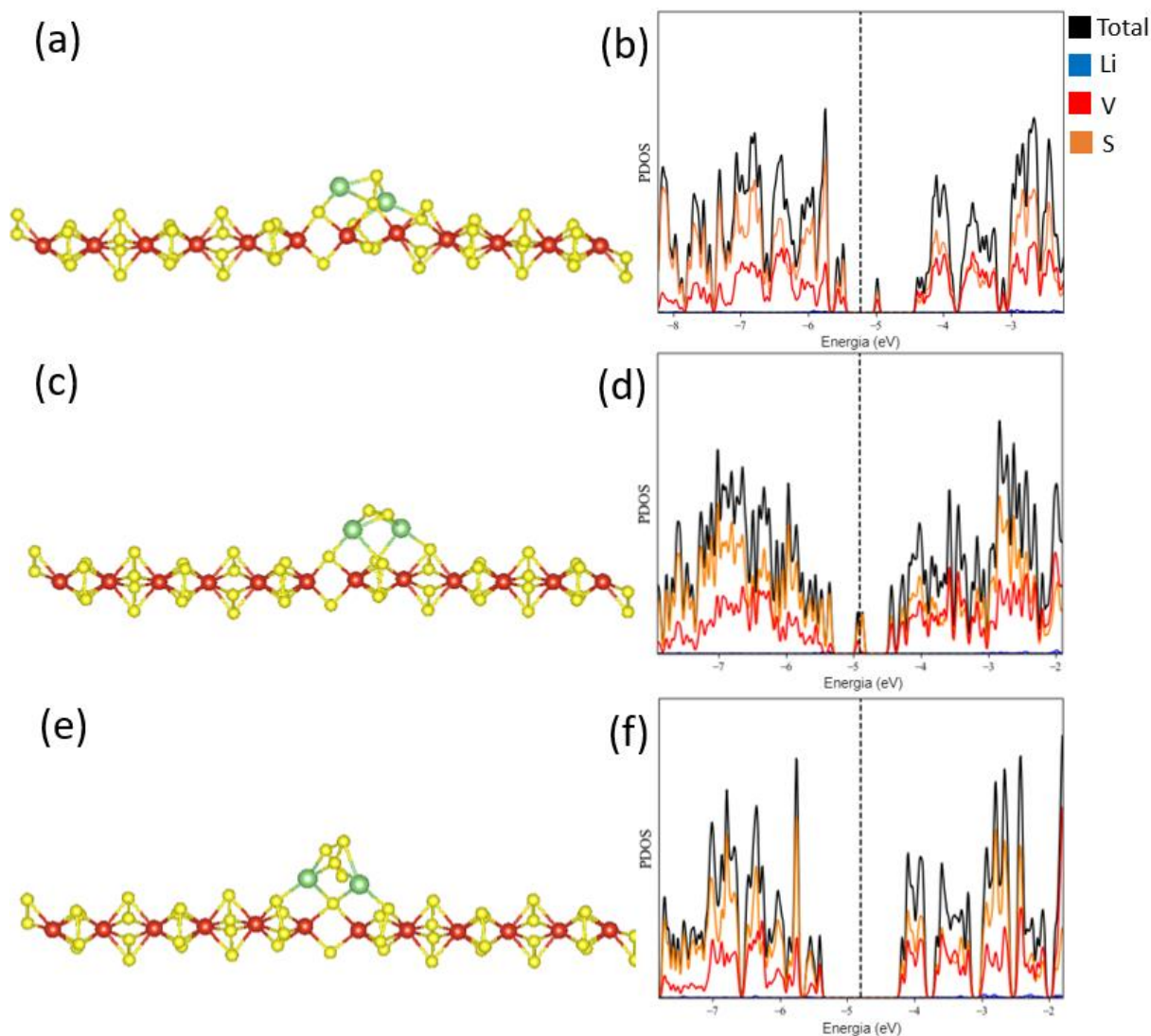
Figura 6 - Representação de nanofios de VS<sub>4</sub> com defeitos de divacâncias de enxofre do tipo B (V2S-B) com ligações de polissulfetos de lítio (LiPS) e suas densidades de estados correspondentes. (a) Li<sub>2</sub>S no VS<sub>4</sub>, (b) PDOS do Li<sub>2</sub>S no VS<sub>4</sub>, (c) Li<sub>2</sub>S<sub>2</sub> no VS<sub>4</sub>, (d) PDOS do Li<sub>2</sub>S<sub>2</sub> no VS<sub>4</sub>, (e) Li<sub>2</sub>S<sub>4</sub> no VS<sub>4</sub>, (f) PDOS do Li<sub>2</sub>S<sub>4</sub> no VS<sub>4</sub>.



Fonte: Autor.

Na Figura 6, o nanofio de VS<sub>4</sub> possui defeitos de divacâncias de enxofre do tipo B (V2S-B). Nesse caso, o defeito nos trouxe os maiores níveis energéticos em Li<sub>2</sub>S e Li<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Porém, no Li<sub>2</sub>S<sub>4</sub> houve uma grande queda, como mostrado na Figura 2. Esse defeito torna o material semicondutor.

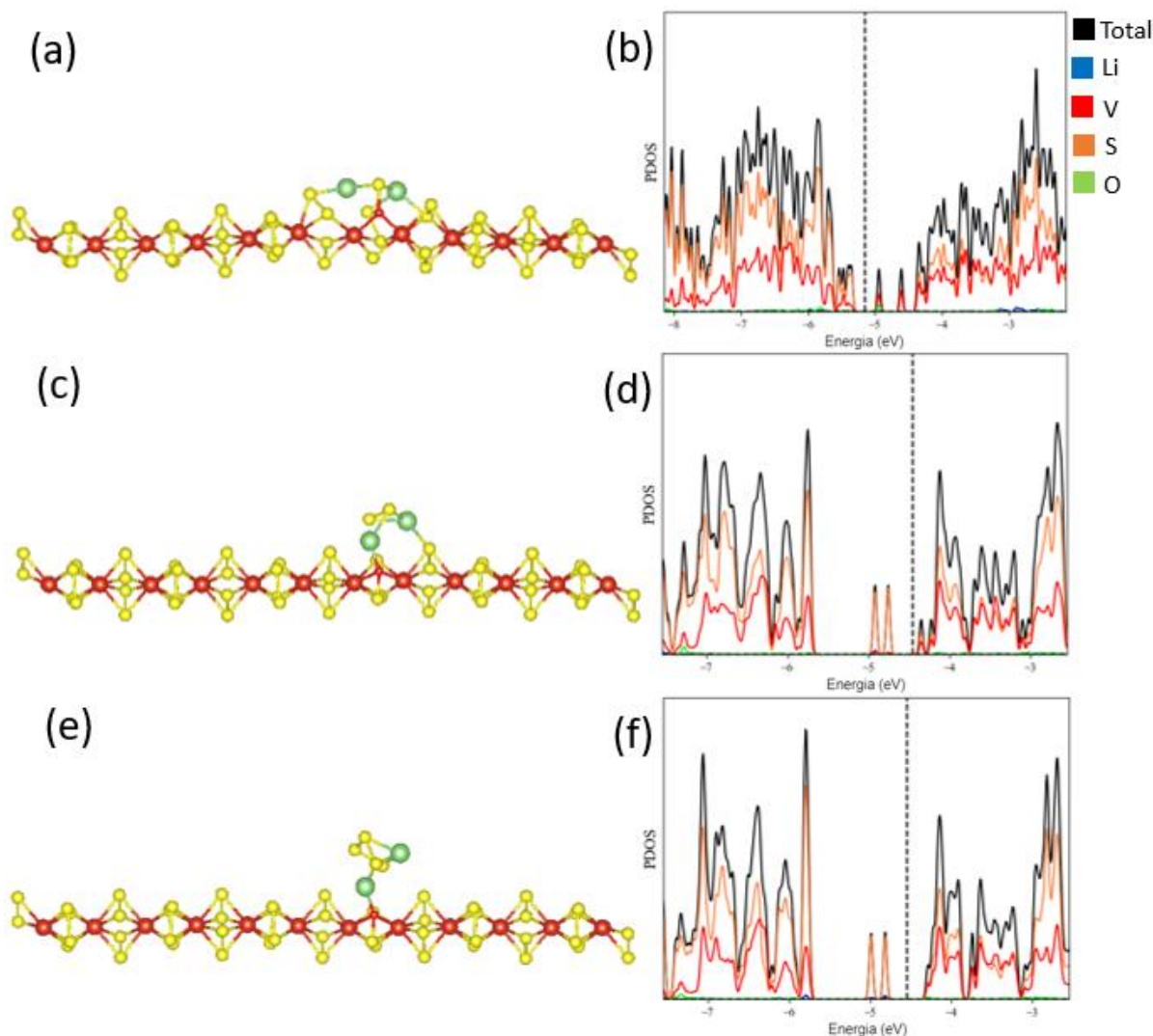
Figura 7 - Representação de nanofios de VS<sub>4</sub> com defeitos de divacâncias de enxofre do tipo C (V<sub>2</sub>S-C) com ligações de polissulfetos de lítio (LiPS) e suas densidades de estados correspondentes. (a) Li<sub>2</sub>S no VS<sub>4</sub>, (b) PDOS do Li<sub>2</sub>S no VS<sub>4</sub>, (c) Li<sub>2</sub>S<sub>2</sub> no VS<sub>4</sub>, (d) PDOS do Li<sub>2</sub>S<sub>2</sub> no VS<sub>4</sub>, (e) Li<sub>2</sub>S<sub>4</sub> no VS<sub>4</sub>, (f) PDOS do Li<sub>2</sub>S<sub>4</sub> no VS<sub>4</sub>.



Fonte: Autor.

Na Figura 7, vê-se que LiPS de Li<sub>2</sub>S<sub>2</sub> introduzem nível no meio do gap de energia, podendo tornar o material VS<sub>4</sub> condutor. Para a adsorção de moléculas de Li<sub>2</sub>S e Li<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, o VS<sub>4</sub> é mantido semicondutor.

Figura 8 - Representação de nanofios de VS<sub>4</sub> com defeitos de oxigênio substitucionais do sítio do enxofre (OS) com ligações de polissulfetos de lítio (LiPS) e suas densidades de estados correspondentes. (a) Li<sub>2</sub>S no VS<sub>4</sub>, (b) PDOS do Li<sub>2</sub>S no VS<sub>4</sub>, (c) Li<sub>2</sub>S<sub>2</sub> no VS<sub>4</sub>, (d) PDOS do Li<sub>2</sub>S<sub>2</sub> no VS<sub>4</sub>, (e) Li<sub>2</sub>S<sub>4</sub> no VS<sub>4</sub>, (f) PDOS do Li<sub>2</sub>S<sub>4</sub> no VS<sub>4</sub>.



Fonte: Autor.

Na Figura 8, é apresentado o defeito de oxigênio substitucional no sítio do enxofre. Um dos átomos de enxofre é trocado por outro de oxigênio. Entretanto, o resultado não foi tão diferente do VS<sub>4</sub> sem defeito. Não é recomendado usá-lo nesse caso, pois houve pouca mudança na densidade de estados, sendo até menor quando se usa o polissulfeto S<sub>8</sub>.

Com base em todas essas informações obtidas através dessas simulações, conclui-se que o melhor material a ser usado é o VS<sub>4</sub> com defeito de divacâncias de enxofre do tipo A (V<sub>2</sub>S-A). Nesse material, a adsorção de polissulfetos de lítio foi maior, aumentando a estabilidade dessas moléculas no cátodo da bateria de lítio-enxofre.

## **5. CONSIDERAÇÕES FINAIS**

No decorrer da pesquisa, foram investigadas as energias de adsorção do material VS4 pristino e com defeitos e os polissulfetos de lítio. Foram apresentados aqueles que trouxeram melhores resultados. Além disso, foi levantado um gráfico com a energia de ligação de cada estrutura e verificou-se que os defeitos trazem grandes impactos na adsorção dos polissulfetos de lítio. O VS4 pristino teve a mais baixa energia de ligação dentre todos, já os defeitos tiveram energia muito mais elevadas. Com essa pesquisa, foi alcançado o objetivo principal de encontrar e indicar a melhor estrutura para adsorção dos polissulfetos, o V2S-A, que representa um defeito de divacâncias de enxofre.

## REFERÊNCIAS

- BRUCE, P. G. et al. Li-O<sub>2</sub> and Li-S batteries with high energy storage. **Nature Materials**, [s. l.], v. 11, n. 1, p. 19–29, 2012.
- FLORES, E. et al. Beyond Mono-, Di-, and Trisulfides: Synthesizing Vanadium Tetrasulfide (VS<sub>4</sub>) Films for Energy Conversion. **ACS Applied Energy Materials**, [s. l.], v. 1, n. 5, p. 2333–2340, 2018.
- FREYSOLDT, C. et al. First-principles calculations for point defects in solids. **Reviews of Modern Physics**, [s. l.], v. 86, n. 1, p. 253–305, 2014.
- GARCÍA, A. et al. Siesta: Recent developments and applications. **The Journal of chemical physics**, [s. l.], v. 152, n. 20, p. 204108, 2020.
- HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Physical Review**, [s. l.], v. 136, n. 3B, p. 864, 1964.
- JAYAN, R.; ISLAM, M. M. First-principles investigation of the anchoring behavior of pristine and defect-engineered tungsten disulfide for lithium-sulfur batteries. **J. Phys. Chem. C**, [s. l.], v. 124, n. 50, p. 27323–27332, 2020.
- KIM, H. et al. Graphene for advanced Li/S and Li/air batteries. **Journal of Materials Chemistry A**, [s. l.], v. 2, n. 1, p. 33–47, 2014.
- KOHN, W.; SHAM, L. J. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Physical Review**, [s. l.], v. 140, n. 4A, p. 1133, 1965.
- MANTHIRAM, A. An Outlook on Lithium Ion Battery Technology. **ACS Central Science**, [s. l.], v. 3, n. 10, p. 1063–1069, 2017.
- PANG, Q. et al. Advances in lithium-sulfur batteries based on multifunctional cathodes and electrolytes. **Nature Energy**, [s. l.], v. 1, n. 9, p. 1–11, 2016.
- RAMSTRÖM, O. The Nobel Prize in Chemistry 2019 - Scientific background - NobelPrize.org. [s. l.], v. 50005, p. 0–13, 2019. Disponível em: <<https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2019/advanced-information/>>
- VYDROV, O. A.; VAN VOORHIS, T. Nonlocal van der Waals density functional: The simpler the better. **Journal of Chemical Physics**, [s. l.], v. 133, p. 244103, 2010.
- WANG, D. et al. Two-dimensional VS<sub>2</sub> monolayers as potential anode materials for lithium-ion batteries and beyond: First-principles calculations. **Journal of Materials Chemistry A**, [s. l.], v. 5, n. 40, p. 21370–21377, 2017.
- WANG, S. et al. Efficient Trapping and Catalytic Conversion of Polysulfides by VS<sub>4</sub> Nanosites for Li-S Batteries. **ACS Energy Letters**, [s. l.], v. 4, n. 3, p. 755–762, 2019.
- YI, Z. et al. New insights into Li<sub>2</sub>S<sub>2</sub>/Li<sub>2</sub>S adsorption on the graphene bearing single vacancy: A DFT study. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 503, n. October 2019, 2020.
- ZHANG, Q. et al. Understanding the Anchoring Effect of Two-Dimensional Layered Materials for Lithium-Sulfur Batteries. **Nano Letters**, [s. l.], v. 15, n. 6, p. 3780–3786, 2015.