



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA

TESE DE DOUTORADO

**Investigação de propriedades físicas de novos materiais
funcionais para aplicações em baterias de íons de lítio**

Sérgio Leonardo Nhapulo

Programa de Pós-Graduação em Física

Salvador

30 Julho de 2021

SÉRGIO LEONARDO NHAPULO

**INVESTIGAÇÃO DE PROPRIEDADES FÍSICAS DE NOVOS
MATERIAIS FUNCIONAIS PARA APLICAÇÕES EM BATERIAS
DE ÍONS DE LÍTIO**

Esta Tese de Doutorado foi apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física da Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. Jailton Souza de Almeida (In Memoriam)

Salvador

30 Julho de 2021

TERMO DE APROVAÇÃO

SÉRGIO LEONARDO NHAPULO

INVESTIGAÇÃO DE PROPRIEDADES FÍSICAS DE NOVOS MATERIAIS FUNCIONAIS PARA APLICAÇÕES EM BATERIAS DE ÍONS DE LÍTIO

Esta Tese de Doutorado foi julgada adequada à obtenção do título de Doutor em Física e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física da Universidade Federal da Bahia.

Salvador, 30 de Julho de 2021

Prof. Dr. Iuri Muniz Pepe
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Fernando de Brito Mota
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Roberto Rivelino de Melo Moreno
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Pedro Paulo de Mello Venezuela
Universidade Federal Fluminense

Prof. Dr. Rogério José Baierle
Universidade Federal de Santa Maria

Esta tese é dedicada à minha filha Meyva Suénia Sérgio Nhapulo.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer ao meu orientador, Prof. Dr. Jailton Souza de Almeida (*In Memoriam*), por me ter aceite como seu orientando e por me ter guiado de uma forma científica, didática, pedagógica, simples e exemplar durante estes "últimos 4 anos".

Agradeço a toda minha família e com particular destaque ao meu pai, Leonardo Luciano Nhapulo e à minha esposa Biute Manuel João Bovene pelo amor e incentivo que me deram durante o meu doutoramento.

Os meus agradecimentos ao Instituto de Física da Universidade Federal da Bahia, e em particular, à coordenação do programa de pós-graduação em física pelo acolhimento e aprendizagem que recebi nos últimos 4 anos.

Gostaria de agradecer a todos os colegas do curso de Física com grande destaque ao Rodrigo Neves, Fábio Costa e Erick Rohan por aceitarem participar dos diversos debates que culminaram no trabalho que hoje apresento. Lembrando que muitos dos resultados desta tese não teriam sido possíveis sem a vossa participação, por isso, espero que este seja o ponto de partida para a nossa colaboração.

Agradeço a todos os colaboradores do laboratório "lapo", especialmente a Lucas Gomes e aos professores Iuri Pepe e Marcus Vinícius pelo seu apoio, acolhimento e amizade.

Agradeço a todos os colegas, amigos e à coordenação do programa de pós-graduação em física que de alguma forma me dirigiram palavras de conforto após a morte do meu orientador o Prof. Jailton. O vosso apoio, ajudou-me a enfrentar a dor e tristeza causada pela perda do Prof. Jai e encorajou-me a não desistir.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 88881.131038/2016-01. Por este motivo, minhas palavras de agradecimento vão ao Programa Estudantes-Convênio de Pós-Graduação (PEC-PG) pela oportunidade.

Alguém que nunca cometeu erros nunca tratou de fazer algo novo.

—ALBERT EINSTEIN

RESUMO

Uma das principais limitações tecnológicas dos veículos elétricos, dos sistemas de geração de energia a partir de fontes renováveis, bem como dispositivos eletrônicos portáteis, é o sistema de armazenamento de energia que, de certa forma, tem uma relação direta com a autonomia e eficiência dos aparelhos, sendo o cátodo a parte mais importante da bateria e onde reside a maior limitação desta tecnologia. Em particular, as baterias de íons de lítio têm recebido mais atenção dos pesquisadores durante mais de quatro décadas, devido à sua capacidade de acumular uma maior densidade de energia em comparação com outras tecnologias estabelecidas no mundo. Assim, nesta tese intitulada "Investigação das propriedades físicas de novos materiais funcionais para aplicações em baterias de íons de lítio", propomos o estudo das propriedades físicas de materiais catódicos à base de boratos, $\text{LiM}_{1-x}\text{M}'_x\text{BO}_3$ ($\text{M}, \text{M}' = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$), onde misturamos metais de transição em diferentes concentrações, a fim de ajudar na concepção de novos materiais que possam ser satisfatórios no que diz respeito à densidade de energia, capacidade específica e estabilidade durante os ciclos de carga e descarga das baterias de íons de lítio. Para tal, utilizamos a teoria do funcional da densidade (DFT) com aproximação de gradiente generalizado (GGA), e para levar em conta, a natureza fortemente correlacionada dos elétrons 3d dos metais de transição, foi aplicado o GGA+U, onde U é a correção de Hubbard. De forma geral, os materiais delitiados apresentam um estreitamento do gap e, em alguns casos, exibem o comportamento metálico, podendo favorecer a condutividade durante a fase de descarga da bateria, comportamento que de certa forma, coloca estes materiais num conjunto de elementos que concorrem para a sua utilização em cátodos de baterias de íons de lítio. Particularmente, na mistura $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x$ com $x = 0,5$ e $0,75$, obtivemos altos (4,14 e 4,16 V) valores de tensão de circuito aberto (OCV), tornando-os compostos muito promissores. De acordo com nossos cálculos, observamos que o íon de lítio está totalmente ionizado, conforme revelado pela ausência de estados 2s próximos à energia de Fermi nos compostos $\text{LiM}_{1-x}\text{M}'_x\text{BO}_3$ e, por outro lado, o alto grau de hibridação que se nota nestes compostos revela uma forte interação covalente entre os íons dos metais de transição e oxigênio. Por fim, constatamos que, a maioria dos nossos resultados estão de acordo com os resultados experimentais, bem como com outros resultados teóricos

publicados na literatura.

Palavras-chave: Bateria de íon-lítio. Cátodos. Boratos. Estrutura Cristalina

ABSTRACT

One of the main technological limitations of electric vehicles, power generation systems from renewable sources, as well as portable electronic devices, is the energy storage system that, in a way, has a direct relationship with the autonomy and efficiency of the devices, being the cathode the most important part of the battery and where the greatest limitation of this technology resides. In particular, lithium-ion batteries have received more attention from researchers for over four decades due to their ability to accumulate a higher energy density compared to other established technologies in the world. Thus, in this thesis entitled "Investigation of the physical properties of new functional materials for Li-ion battery applications", we propose to study the physical properties of borate-based cathode materials, $\text{LiM}_{1-x}\text{M}'_x\text{BO}_3$ ($M, M' = \text{Mn, Fe, Co}$), where we mix transition metals in different concentrations in order to help in the design of new materials that can be satisfactory with respect to energy density, specific capacity and stability during the charge and discharge cycles of lithium ion batteries. To this end, we used density functional theory (DFT) with generalised gradient approximation (GGA), and to take into account, the strongly correlated nature of the 3d electrons of the transition metals, GGA+U was applied, where U is the Hubbard correction. In general, the delithiated materials present a narrowing of the gap and, in some cases, exhibit the metallic behaviour, and may favour the conductivity during the discharge phase of the battery, behaviour that in a certain way, places these materials in a set of elements that concur for their use in lithium-ion battery cathodes. Particularly, in the mixture $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x$ with $x = 0.5$ and 0.75 , we obtained high (4.14 and 4.16 V) open circuit voltage (OCV) values, making them very promising compounds. According to our calculations, we observed that the lithium ion is fully ionized, as revealed by the absence of 2s states close to the Fermi energy in the $\text{LiM}_{1-x}\text{M}'_x\text{BO}_3$ compounds and, on the other hand, the high degree of hybridization noticeable in these compounds reveals a strong covalent interaction between the transition metal ions and oxygen. Finally, we found that, most of our results are in agreement with the experimental results as well as with other theoretical results published in the literature.

Keywords: Lithium-ion battery. Cathodes. Boratos. Crystalline structure

SUMÁRIO

Capítulo 1—Introdução	1
Capítulo 2—Baterias de íon de lítio	7
2.1 A evolução histórica das baterias de íons de lítio	7
2.2 Princípio de funcionamento e componentes das baterias de íons de lítio.	9
2.2.1 Princípio de funcionamento das baterias de íons de lítio	9
2.2.2 Cátodo	9
2.2.3 Ânodo	11
2.2.4 Eletrólito	13
2.2.5 Separador	13
2.3 Tensão de Circuito Aberto	14
2.4 Conceitos e parâmetros específicos das baterias	15
Capítulo 3—Metodologia	17
3.1 O Problema de Muitos Corpos	18
3.1.1 Aproximação de Born-Oppenheimer	19
3.1.2 Teoremas de Hohenberg e Kohn	21
3.1.3 Equações auto-consistentes de Kohn-Sham	24
3.2 Potenciais de correlação e troca	27
3.2.1 Aproximação da Densidade Local	28
3.2.2 Aproximação do Gradiente Generalizado	29
3.3 Detalhes computacionais	29
Capítulo 4—Resultados	33
4.1 Estrutura Cristalina	33
4.2 Estrutura eletrônica	34
4.3 Cátodo do tipo LiMBO_3 ($M = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}$)	35

4.4	LiMn_{1-x}Co_xBO₃ ($x = 0, 25; 0, 5; 0, 75$)	40
4.5	Ocupação eletrônica e momento magnético do composto LiMn_{1-x}Co_xBO₃	46
4.6	Tensão de circuito aberto do LiMn_{1-x}Co_xBO₃	47
4.7	LiMn_{1-x}Fe_xBO₃ ($x = 0, 3; 0, 5; 0, 7$)	48
4.8	Ocupação eletrônica e momento magnético do composto LiMn_{1-x}Fe_xBO₃	53
4.9	Tensão de circuito aberto do LiMn_{1-x}Fe_xBO₃	54
4.10	LiFe_{1-x}Co_xBO₃ ($x = 0, 3; 0, 5; 0, 7$)	55
4.11	Ocupação eletrônica e momento magnético do composto LiFe_{1-x}Co_xBO₃	61
4.12	Tensão de circuito aberto do LiFe_{1-x}Co_xBO₃	64
Capítulo 5—Conclusões		67
5.1	Conclusões e Propostas para trabalhos Futuros	67

LISTA DE FIGURAS

1.1	Diagrama comparativo de diferentes tecnologias de baterias recarregáveis em função das densidades de energia volumétricas e específicas. As setas indicam a direção do desenvolvimento para reduzir o tamanho e o peso da bateria. Adaptado de [1-3].	4
2.1	(a) Primeira bateria à base de lítio usando Li_xTiS_2 como cátodo, desenvolvida por Whittingham; (b) Bateria à base de lítio usando óxido de cobalto (Li_xCoO_2) como cátodo, desenvolvida por Goodenough; (c) Primeira bateria de íons de lítio comercialmente viável desenvolvida por Akira Yoshino [4].	8
2.2	Esquema ilustrativo do princípio de funcionamento de uma bateria de íon de lítio, incluindo o movimento de íons entre eletrodos (linhas sólidas) e o transporte de elétrons através do circuito elétrico completo (linhas tracejadas) durante o carregamento (azul) e descarregamento (vermelho) da bateria. Figura adaptada de [1].	10
2.3	Diagrama da capacidade de íons de lítio e os potenciais de redução eletroquímica em relação ao lítio metálico para ânodos convencionais (eixo vermelho) e materiais catódicos (eixo azul) [1].	12
2.4	Representação esquemática dos parâmetros importantes a ter em conta durante a escolha de um separador para baterias de íons de lítio.	14
3.1	Representação esquemática do fluxograma do ciclo auto-consistente para a resolução das equações de Kohn-Sham.	27
4.1	Imagem da estrutura cristalina do $\text{LiM}_{1-x}\text{M}'_x\text{BO}_3$ gerada através do pacote VESTA.	34
4.2	No topo está representado o esquema do orbital s e logo abaixo o orbital p nas direções xyz. Adaptado de [5]	35
4.3	Níveis de energia de orbitais 3d dos metais de transição na configuração bipiramidal trigonal. As figuras dos orbitais foram adaptadas a partir da Ref. [5]	36

4.4	Densidade de estados do Li_yMBO_3 ($y = 1$ e $M = \text{Fe, Mn, Co}$). Bandas mais altas ocupadas, bandas mais baixas desocupadas e <i>band-gaps</i> são apresentados. As linhas verticais tracejadas indicam o nível de Fermi (E_F), ou seja, nível zero de energia.	37
4.5	Densidade de estados do LiCoBO_3 . Bandas mais altas ocupadas, bandas mais baixas desocupadas e <i>band-gaps</i> são apresentados em torno da energia de Fermi (linha vertical tracejada)	38
4.6	Densidade de estados do Li_yMBO_3 ($y = 0$ e $M = \text{Fe, Mn, Co}$). Bandas mais altas ocupadas, bandas mais baixas desocupadas e <i>band-gaps</i> são apresentados. As linhas verticais tracejadas indicam o nível de Fermi (E_F), ou seja, nível zero de energia.	39
4.7	Densidade de estados do $\text{Li}_y\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{BO}_3$ ($y = 0$ e 1 ; $x = 0,25; 0,5; 0,75$). Bandas mais altas ocupadas, bandas mais baixas desocupadas e <i>band-gaps</i> são apresentados. As linhas verticais tracejadas indicam o nível de Fermi (E_F).	42
4.8	Densidade de estados totais e parciais do $\text{Li}_y\text{Mn}_{0,75}\text{Co}_{0,25}\text{BO}_3$ ($y=0,1$), obtidos através do GGA e GGA+U. Nesta faixa de energia, as contribuições de Li-s, O-s, B-s, Mn/Co-s e Mn/Co-p são pequenas e não são mostradas. As linhas verticais tracejadas indicam o nível de Fermi (E_F).	43
4.9	Densidade de estados totais e parciais do $\text{Li}_y\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{BO}_3$ ($y=0,1$), obtidos através do GGA e GGA+U. Nesta faixa de energia, as contribuições de Li-s, O-s, B-s, Mn/Co-s e Mn/Co-p são pequenas e não são mostradas. As linhas verticais tracejadas indicam o nível de Fermi (E_F).	44
4.10	Densidade de estados do $\text{Li}_y\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{BO}_3$ ($y = 0$ e 1 ; $x = 0,25; 0,5; 0,75$). Bandas mais altas ocupadas, bandas mais baixas desocupadas e <i>band-gaps</i> são apresentados. As linhas verticais tracejadas indicam o nível de Fermi (E_F).	44
4.11	Densidade de estados totais e parciais do $\text{Li}_y\text{Mn}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{BO}_3$ ($y=0,1$), obtidos através do GGA e GGA+U. Nesta faixa de energia, as contribuições de Li-s, O-s, B-s, Mn/Co-s e Mn/Co-p são pequenas e não são mostradas. As linhas verticais tracejadas indicam o nível de Fermi (E_F).	45
4.12	Esquema de níveis de energia e a respetiva ocupação eletrônica do $\text{Li}_y\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{BO}_3$ ($y=0; y=1$)	46

- 4.13 Valores experimentais (linhas tracejadas horizontais em preto) [6,7] e valores calculados de OCV versus concentração de cobalto para os compostos à base de borato $\text{LiMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{BO}_3$ ($x = 0; 0,25; 0,5; 0,75; 1$) usando aproximações GGA e GGA+U. Utilizamos $U_P(\text{Mn}) = 4,5$ eV e $U_P(\text{Co}) = 5,7$ eV. 47
- 4.14 Densidade de estados do $\text{Li}_y\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{BO}_3$ ($y = 0,1$ e $(x = 0,3; 0,5; 0,7)$) obtidas através do GGA. Bandas mais altas ocupadas, bandas mais baixas desocupadas e *band-gaps* são apresentados. As linhas verticais tracejadas indicam o nível de Fermi (E_F). 49
- 4.15 Densidade de estados totais e parciais do $\text{Li}_y\text{Mn}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{BO}_3$ ($y=0,1$), obtidos através do GGA e GGA+U. Nesta faixa de energia, as contribuições de Li-s, O-s, B-s, Mn/Fe-s e Mn/Fe-p são pequenas e não são mostradas. As linhas verticais tracejadas indicam o nível de Fermi (E_F). 50
- 4.16 Densidade de estados do $\text{Li}_y\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{BO}_3$ ($y = 0,1$ e $x = 0,3; 0,5; 0,7$) obtidas através do GGA+U. Bandas mais altas ocupadas, bandas mais baixas desocupadas e *band-gaps* são apresentados. As linhas verticais tracejadas indicam o nível de Fermi (E_F). 52
- 4.17 Densidade de estados totais e parciais do $\text{Li}_y\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{BO}_3$ ($y=0,1$), obtidos através do GGA e GGA+U. Nesta faixa de energia, as contribuições de Li-s, O-s, B-s, Mn/Fe-s e Mn/Fe-p são pequenas e não são mostradas. As linhas verticais tracejadas indicam o nível de Fermi (E_F). 52
- 4.18 Densidade de estados totais e parciais do $\text{Li}_y\text{Mn}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{BO}_3$ ($y=0,1$), obtidos através do GGA e GGA+U. Nesta faixa de energia, as contribuições de Li-s, O-s, B-s, Mn/Fe-s e Mn/Fe-p são pequenas e não são mostradas. As linhas verticais tracejadas indicam o nível de Fermi (E_F). 53
- 4.19 Esquema de níveis de energia e a respectiva ocupação eletrônica do $\text{Li}_y\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{BO}_3$ onde $x=0,3; 0,5; 0,7$ e $y=0; y=1$ 54
- 4.20 Valores experimentais (linhas tracejadas horizontais em preto) [7,8] e valores calculados de OCV versus concentração de ferro para os compostos à base de borato $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{BO}_3$ ($x = 0; 0,3; 0,5; 0,7; 1$) usando aproximações GGA e GGA+U. Utilizamos $U_P(\text{Fe}) = 4,3$ eV e $U_P(\text{Mn}) = 4,5$ eV. 55

4.21	Densidade de estados do $\text{Li}_y\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{BO}_3$ ($y = 0,1$ e $x = 0,3; 0,5; 0,7$) obtidas através do GGA. Bandas mais altas ocupadas, bandas mais baixas desocupadas e <i>band-gaps</i> são apresentados. As linhas verticais tracejadas indicam o nível de Fermi (E_F).	57
4.22	Densidade de estados totais e parciais do $\text{Li}_y\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{BO}_3$ ($y = 0;1$) obtidas através do GGA. Bandas mais altas ocupadas, bandas mais baixas desocupadas e <i>band-gaps</i> são apresentados. Nesta faixa de energia, as contribuições de Li-s, O-s, B-s, Fe/Co-s e Fe/Co-p são pequenas e não são mostradas.	58
4.23	Densidade de estados totais e parciais do $\text{Li}_y\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{BO}_3$ ($y = 0,1$) obtidas através do GGA. Bandas mais altas ocupadas, bandas mais baixas desocupadas e <i>band-gaps</i> são apresentados. Nesta faixa de energia, as contribuições de Li-s, O-s, B-s, Fe/Co-s e Fe/Co-p são pequenas e não são mostradas. As linhas verticais tracejadas indicam o nível de Fermi (E_F).	59
4.24	Densidade de estados totais e parciais do $\text{Li}_y\text{Fe}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{BO}_3$ ($y = 0,1$) obtidas através do GGA. Bandas mais altas ocupadas, bandas mais baixas desocupadas e <i>band-gaps</i> são apresentados. Nesta faixa de energia, as contribuições de Li-s, O-s, B-s, Fe/Co-s e Fe/Co-p são pequenas e não são mostradas. As linhas verticais tracejadas indicam o nível de Fermi (E_F).	60
4.25	Densidade de estados do $\text{Li}_y\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{BO}_3$ ($y = 0,1$ e $x = 0,3; 0,5; 0,7$) obtidas através do GGA+U. Bandas mais altas ocupadas, bandas mais baixas desocupadas e <i>band-gaps</i> são apresentados. As linhas verticais tracejadas indicam o nível de Fermi (E_F).	61
4.26	Densidade de estados totais e parciais do $\text{Li}_y\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{BO}_3$ ($y = 0,1$) obtidas através do GGA+U ($U_{Fe,Co}=4,3; 5,7$ eV). Bandas mais altas ocupadas, bandas mais baixas desocupadas e <i>band-gaps</i> são apresentados. Nesta faixa de energia, as contribuições de Li-s, O-s, B-s, Fe/Co-s e Fe/Co-p são pequenas e não são mostradas. As linhas verticais tracejadas indicam o nível de Fermi (E_F).	62
4.27	Densidade de estados totais e parciais do $\text{Li}_y\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{BO}_3$ ($y = 0,1$) obtidas através do GGA+U ($U_{Fe,Co}=4,3; 5,7$ eV). Bandas mais altas ocupadas, bandas mais baixas desocupadas e <i>band-gaps</i> são apresentados. Nesta faixa de energia, as contribuições de Li-s, O-s, B-s, Fe/Co-s e Fe/Co-p são pequenas e não são mostradas. As linhas verticais tracejadas indicam o nível de Fermi (E_F).	63

- 4.28 Densidade de estados totais e parciais do $\text{Li}_y\text{Fe}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{BO}_3$ ($y = 0,1$) obtidas através do GGA+U ($U_{\text{Fe,Co}}=4,3; 5,7$ eV). Bandas mais altas ocupadas, bandas mais baixas desocupadas e *band-gaps* são apresentados. Nesta faixa de energia, as contribuições de Li-s, O-s, B-s, Fe/Co-s e Fe/Co-p são pequenas e não são mostradas. As linhas verticais tracejadas indicam o nível de Fermi (E_F). 64
- 4.29 Esquema de níveis de energia e a respetiva ocupação eletrônica do $\text{Li}_y\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{BO}_3$ ($y=0; y=1$) 65
- 4.30 Valores experimentais (linhas tracejadas horizontais em preto) [6,8] e valores calculados de OCV versus concentração de cobalto para os compostos à base de borato $\text{LiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{BO}_3$ ($x =0; 0,3; 0,5; 0,7; 1$) usando aproximações GGA e GGA+U. Utilizamos $U_P(\text{Fe}) = 4,3$ eV e $U_P(\text{Co}) = 5,7$ eV. 65

LISTA DE TABELAS

1.1	Comparação entre as reações químicas de diferentes tipos de baterias secundária.	3
3.1	Unidades atômicas.	19
4.1	Tensão de circuito aberto de LiMBO_3 ($M=\text{Fe, Mn, Co}$). O "numerador" corresponde aos resultados da nossa autoria e o "denominador" aos resultados das Ref. [9,10], obtidos através do mesmo método computacional. OCVs do LiMPO_4 também são apresentados para comparação. . . .	40
4.2	Configuração eletrônica do $\text{Li}_y\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{BO}_3$ onde $x=0,25; 0,5; 0,75$ e $y=0; y=1$ (e e a são as simetrias de grupo) e momento magnético calculado através do GGA e GGA+U.	47
4.3	Configuração eletrônica do $\text{Li}_y\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{BO}_3$ onde $x=0,3; 0,5; 0,7$ e $y=0; y=1$ (e e a são as simetrias de grupo) e momento magnético calculado através do GGA e GGA+U.	54
4.4	Configuração eletrônica do $\text{Li}_y\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{BO}_3$ onde $x=0,3; 0,5; 0,7$ e $y=0; y=1$ (e e a são as simetrias de grupo) e momento magnético calculado através do GGA e GGA+U.	63

Capítulo

1

Este é o primeiro capítulo, onde é apresentada uma breve introdução do trabalho

INTRODUÇÃO

Historicamente, a industrialização e o desenvolvimento econômico têm estado vinculados à capacidade do homem de aproveitar os recursos energéticos naturais para melhorar as suas condições de vida, e com base nesta definição, pode dizer-se que ocorreram duas revoluções industriais nos séculos XVIII e XIX, onde recursos naturais como o carvão (primeira revolução) e o petróleo (segunda revolução) foram amplamente explorados para produzir níveis de energia muito superiores aos que poderiam ser alcançados pelo homem ou pelos animais [11]. Antes da primeira revolução, o homem dependia da biomassa como única fonte de energia, sem impacto no ambiente, uma vez que as plantas reabsorviam completamente o dióxido de carbono libertado durante a combustão, através do processo de fotossíntese. No entanto, a segunda revolução caracterizou-se pela chegada de novas tecnologias de transporte e outros avanços tecnológicos que contribuíram para o aumento do consumo total de energia, que se tornou gigantesco, ultrapassando $1,2 \times 10^{14}$ kWh/ano, correspondendo a uma capacidade instalada da ordem de 14 tera-Watts [12].

O século XX, por sua vez, caracterizou-se por aumentos da população mundial, da produção econômica e do consumo de combustíveis fósseis [13]. Contudo, estes aumentos são responsáveis pela crescente emissão de gases com efeito de estufa (GEE)¹ que causam o aquecimento global e contribuem negativamente para o ambiente. E para salvar

¹Gases do efeito estufa são quaisquer gases que absorvem a radiação infravermelha, emitida principalmente pela superfície terrestre, e dificultam seu escape para o espaço. Existem seis principais gases de efeito estufa discutidos no contexto das mudanças climáticas: dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄), óxido nitroso (N₂O) e gases fluorados como por exemplo, hexafluoreto de enxofre (SF₆), hidrofluorcarbonetos (HFCs) e perfluorocarbonetos (PFCs) [14]. O dióxido de carbono é o GEE mais prevalente produzido pela queima de combustíveis fósseis.

o planeta, estão atualmente a ser utilizadas fontes de energia renováveis como a energia da biomassa, energia geotérmica, energia solar e energia eólica. As fontes de energia renováveis, contudo, dependem principalmente da instalação de um sistema de armazenamento de energia associado, mesmo quando estão ligadas à rede, requerem um dispositivo de armazenamento para suavizar a saída [11].

Em 1787, após vários estudos, Alessandro Volta chegou à conclusão de que dois metais diferentes embebidos numa solução poderiam produzir eletricidade. Assim, com base nesta teoria, em 1789 montou pela primeira vez, a pilha Volta constituída por discos metálicos de zinco e cobre, cada um deles separado por discos de feltro embebidos numa solução salina. Como é sabido, os sistemas de armazenamento de energia dividem-se em dois tipos, nomeadamente: bateria primária que é uma que não pode ser recarregada facilmente após uma utilização e é geralmente descartada após a descarga e bateria secundária que é uma que pode ser recarregada eletricamente após a utilização, passando a corrente através do circuito na direção oposta à corrente durante a descarga. Basicamente, as baterias recarregáveis são diferenciadas pelo material utilizado num dos eléctrodos ou no electrólito. Ao longo dos dois séculos que se seguiram a esta descoberta da pilha de Volta, surgiram numerosas tecnologias de baterias, em particular sistemas de chumbo ácido, níquel-cádmio, níquel-óxido de metal, polímero de lítio e íons de lítio [15].

- **chumbo-ácido** → basicamente são constituídas pelo metal de chumbo (Pb), no ânodo, e pelo dióxido de chumbo (PbO_2), no cátodo, ambos imersos numa solução aquosa com ácido sulfúrico (H_2SO_4). Este tipo de bateria apresenta um tempo de vida útil de 500 ciclos e gera uma voltagem máxima de cerca de 2 V. Portanto, são baterias mais económicas para aplicações de maior potência, onde o peso não desempenha um papel importante, porém apresentam densidade de energia e específica muito mais baixas.
- **níquel-cádmio** → compostos por uma liga metálica de ferro e cádmio, no ânodo, e, por hidróxido de níquel III ($\text{NiO}(\text{OH})_2$), no cátodo, ambos imersos num eletrólito cuja base é água e hidróxido de potássio. Com 1000 ciclos de carga/descarga e uma voltagem de 1,2 V. As principais vantagens incluem bom desempenho em aplicações de alta descarga e baixa temperatura, bem como serem muito económicas, mas custam mais do que as baterias de chumbo-ácido e têm densidades de energia mais baixas além de conter metais tóxicos que são hostis ao meio ambiente. Possivelmente, a sua limitação mais conhecida é um efeito de memória, em que a bateria mantém as características do ciclo anterior.

- **hidreto metálico-óxido de níquel** → cujo principio de funcionamento é similar ao das baterias de Ni-Cd, porém estas utilizam um hidreto metálico e, o hidrogênio é o elemento mais eletronegativo, acompanhado de um metal². As baterias de Ni-MH custam mais e têm metade da vida útil das baterias de Ni-Cd, mas também possuem 30% a mais de capacidade e maior densidade de potência³.
- **íons de lítio** → são aquelas que atêm um ânodo formado pela associação de lítio e grafite (carbono), enquanto o cátodo tem um óxido formado por lítio e um ou uma combinação de metais de transição. Estas são as baterias do momento pois, apresentam uma voltagem na faixa de 3,3-4,0 V e um tempo de vida útil acima de 3000 ciclos.

A tabela 1.1 mostra diferentes tipos de reações químicas que ocorrem em eletrodos de diferentes tipos de baterias secundárias.

Baterias	Ânodo	Cátodo
Ni-Cd	$\text{Cd} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Cd}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^-$	$\text{NiOOH} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^-$
Ni-MH	$\text{MH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{M} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$	$\text{NiOOH} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^-$
Pb-ácido	$\text{Pb} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{e}^-$	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$
Íon-Li	$\text{LiC}_6(\text{s}) \rightarrow \text{C}_6(\text{s}) + \text{Li}^+ + \text{e}^-$	$\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2(\text{s}) + x\text{Li}^+ + x\text{e}^- \rightarrow \text{LiCoO}_2(\text{s})$

Tabela 1.1 Comparação entre as reações químicas de diferentes tipos de baterias secundária.

A comparação dos diferentes sistemas (Fig.1.1) mostra que as tecnologias baseadas no lítio oferecem o melhor desempenho em termos de densidade de energia volumétrica e de energia específica, para além de terem um peso e tamanho reduzidos, o que as torna uma tecnologia dominante principalmente em dispositivos eletrônicos portáteis, bem como em veículos elétricos. No entanto, por muito promissora que seja a tecnologia de armazenamento de energia baseada em íons de lítio, o seu custo permanece bastante elevado, o que de certa forma enfraquece a sua utilização em larga escala. Portanto, a sua optimização, ou seja, a redução dos factores que contribuem para uma baixa ciclabilidade, segurança e vários outros, bem como o aumento da produção em grande escala, pode ser um passo importante para capitalizar a produção de energia a partir de fontes intermitentes como a energia eólica, solar e hidroelétrica [16].

Neste contexto, o presente trabalho tinha como principal objetivo investigar as propriedades físicas de novos materiais funcionais para aplicação em cátodos de baterias de

²Nas baterias modernas de NiMH, o ânodo consiste em muitas ligas de metais, incluindo V, Ti, Zr, Ni, Cr, Co e Fe.

³Teoricamente 50% a mais, praticamente 25% a mais.

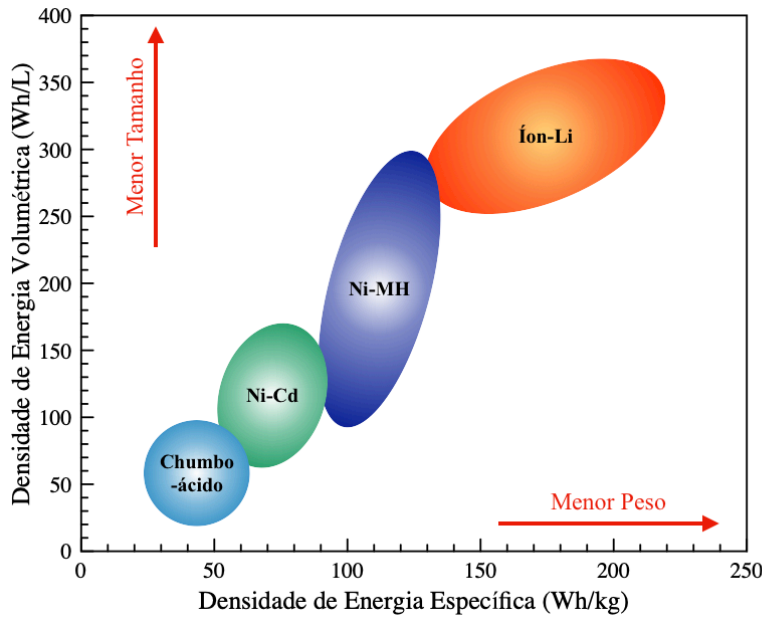


Figura 1.1 Diagrama comparativo de diferentes tecnologias de baterias recarregáveis em função das densidades de energia volumétricas e específicas. As setas indicam a direção do desenvolvimento para reduzir o tamanho e o peso da bateria. Adaptado de [1-3].

íons de lítio e, especificamente, propomo-nos em escolher materiais funcionais para uso em cátodos de baterias de íon de lítio, calcular as estruturas eletrônicas, bem como calcular a tensão de circuito aberto (OCV) nos materiais de interesse, $\text{LiM}_{1-x}\text{M}'_x\text{BO}_3$ ($M = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co} = M'$). Assim, no segundo capítulo desta tese, debruçamo-nos sobre as baterias de íons de lítio, analisando especificamente a sua evolução histórica, o princípio de funcionamento e terminamos falando dos seus componentes e de um dos parâmetros mais importantes das baterias, que é a tensão de circuito aberto.

A fim de melhor compreender os métodos utilizados neste trabalho, no terceiro capítulo, discutimos de forma breve, a teoria do funcional da densidade, o problema de muitos corpos (no qual fazemos menção à aproximação de Born-Oppenheimer, dos teoremas de Hohenberg e Kohn e equações auto-consistentes de Kohn-Sham), potenciais de correlação e troca (Aproximação da Densidade Local e Aproximação do Gradiente Generalizado) e, por fim, indicamos alguns detalhes computacionais usados durante os cálculos e preparação das estruturas.

Tomando como base os caminhos indicados no capítulo 3, no quarto capítulo, apresentamos os resultados obtidos durante o trabalho, começando pela estrutura cristalina dos materiais do tipo LiMBO_3 ($M = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}$) seguido de $\text{LiM}_{1-x}\text{M}'_x\text{BO}_3$ ($M = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co} = M'$) assim como as suas estruturas eletrônicas. Para cada material, a tensão de circuito

aberto é também discutida. No último capítulo, destacamos as principais contribuições da pesquisa e também apresentamos recomendações para trabalhos futuros.

No presente capítulo abordamos de forma muito breve o desenvolvimento histórico das baterias de íon de lítio e fazemos menção ao princípio de funcionamento e diferentes componentes que as constituem.

BATERIAS DE ÍON DE LÍTIO

2.1 A EVOLUÇÃO HISTÓRICA DAS BATERIAS DE ÍONS DE LÍTIO

O lítio é um dos metais mais leve da tabela periódica com uma densidade de apenas $0,53\text{g/cm}^3$ e, o seu potencial de redução padrão é relativamente muito baixo (Li^+/Li -3,05 V) em comparação com o eletrodo de hidrogênio padrão-SHE (*standard hydrogen electrode*) [17–19]. Razão pela qual, o lítio metálico é extremamente ativo, o que quer dizer que, pode reagir com quase todos os produtos químicos que não sejam de lítio. No entanto, apesar de ser o elemento que hoje domina o mundo das baterias, este elemento, foi encontrado pela primeira vez em 1817 pelos químicos suecos Johan August Arfwedson e Jöns Jacob Berzelius [4] sob a forma de sal, a partir de uma amostra de um mineral da Mina Utö no Arquipélago de Estocolmo.

A história das baterias de íons de lítio, resume-se nas atividades desenvolvidas de forma independente pelos laureados com Prêmio Nobel da Química de 2019, pois no início da década de 1970, o inglês Stanley Whittingham, que trabalhava na Exxon [20] na altura, utilizou o enorme impulso do lítio metálico para liberar seu elétron externo e, como resultado, teve uma bateria que tinha literalmente um grande potencial, pouco mais de 2V, Fig.2.1(a). No entanto, este projeto não teve evolução desejada pois, o lítio metálico é bastante reativo e decompõe qualquer meio eletrolítico com o qual entra em contato [21] e, os produtos de decomposição formam uma camada de passivação na superfície do eletrodo. O fato de esta camada não ser uniforme faz com que haja uma deposição desigual do lítio durante o carregamento, dando origem a um fenômeno cumulativo que

resulta no crescimento de dendritos que por sua vez podem, eventualmente, atravessar o eletrólito e alcançarem o cátodo, levando a bateria a um curto-circuito e comprometer a segurança [22]. Na sequência, em 1980, o alemão John Goodenough conseguiu dobrar o potencial da bateria de Whittingham, ao sugerir que o cátodo fosse fabricado com um óxido de metal em vez de um sulfeto de metal, criando condições perfeitas para o surgimento de uma bateria muito mais poderosa e útil, Fig.2.1(b). Em 1985, o japonês Akira Yoshino, a partir do cátodo do Goodenough, conseguiu eliminar o lítio puro da bateria, onde passou a ter uma bateria totalmente baseada em íons de lítio, que são mais seguros que o lítio puro e, desta feita, criou a primeira bateria de íons de lítio comercialmente viável, Fig.2.1(c).

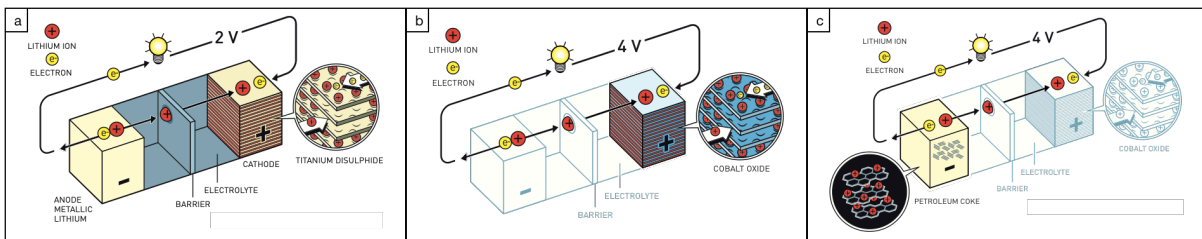


Figura 2.1 (a) Primeira bateria à base de lítio usando Li_xTiS_2 como cátodo, desenvolvida por Whittingham; (b) Bateria à base de lítio usando óxido de cobalto (Li_xCoO_2) como cátodo, desenvolvida por Goodenough; (c) Primeira bateria de íons de lítio comercialmente viável desenvolvida por Akira Yoshino [4].

Em 1991, a Sony Corporation comercializou a primeira bateria recarregável de íons de lítio, que usa um ânodo à base de carbono, LiCoO_2 como cátodo, e um eletrólito sem água composto de LiPF_6 em carbonato de propileno [4]. A tensão de carregamento era alta (até 4,1 V), com uma densidade de energia registrada de $\approx 80\text{Wh}\times\text{kg}^{-1}$. Comparada com outras baterias que estavam no mercado na época, a bateria de lítio rapidamente se tornou muito competitiva e, essencialmente, abriu o caminho para sistemas de armazenamento de energia compactos recarregáveis de ponta, dispositivos portáteis e eletrônicos industriais [23–26].

A comercialização da primeira bateria recarregável de íons de lítio foi o marco inicial pois, os passos subsequentes, foram viradas à busca de outros materiais e otimização da tecnologia. E, neste contexto, novos materiais catódicos foram continuamente identificados para uso em aplicações específicas de bateria, e dois desses materiais foram originados do grupo de Goodenough nomeadamente o material de spinel ($\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$) e o material de olivina (Li_xFePO_4) [27–29].

2.2 PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO E COMPONENTES DAS BATERIAS DE ÍONS DE LÍTIO.

2.2.1 Princípio de funcionamento das baterias de íons de lítio

A principal função das células eletroquímicas é transformar a energia química em elétrica e vice-versa [30]. A célula eletroquímica é basicamente constituída por dois eletrodos, um positivo (cátodo) e outro negativo (ânodo), ambos separados por um eletrólito cuja função é permitir o transporte das espécies móveis (Li^+). Esta configuração básica do dispositivo permaneceu inalterada desde as primeiras baterias desenvolvidas [31]. Portanto, a bateria de íon de lítio opera através do movimento dos íons de lítio do cátodo para o ânodo durante o carregamento e, o processo inverso é observado no descarregamento, Fig.2.2. O processo é acompanhado por reações de oxidação e redução no cátodo e no ânodo (ver Tab. 1.1) com a aplicação de fonte externa ou resistência à carga nos processos de carga e descarga. Um bom eletrodo deve ser termicamente estável e um bom condutor de elétrons e íons, enquanto o eletrólito deve ser menos reativo em relação aos eletrodos e ser um bom condutor iônico [32–34]. O material catódico é constituído por camadas litiadas de um óxido metálico e o material anódico por grafite com espaços intersticiais a partir dos quais o lítio é recebido e intercala-se [1, 16]. E, em consequência deste processo eletroquímico, os elétrons formados através da reação química, Eq.(2.1), movem-se através do circuito externo realizando trabalho.



2.2.2 Cátodo

O cátodo é o eletrodo onde a redução tem lugar. Contudo, o cátodo é composto por materiais muito complexos e é onde vários processos causam transições espontâneas de estrutura de fase. Portanto, o custo do cátodo, bem como as principais características da bateria, tais como densidade e estabilidade energética, fizeram com que o cátodo atraísse a atenção dos investigadores. Os principais tipos de eletrodos amplamente estudados são calcogenetos, óxidos estratificados, fosfatos na estrutura olivina, silicatos e tavoritas [32]. Um cátodo de intercalação é uma rede hospedeira sólida capaz de armazenar íons que podem ser reversivelmente inseridos e removidos da rede. Nas baterias de íons de lítio, Li^+ são os elementos a hospedar e, por sua vez, a rede hospedeira é composta por calcogenetos metálicos, óxidos de metais de transição, e compostos de polianíons [35]. Em geral, há

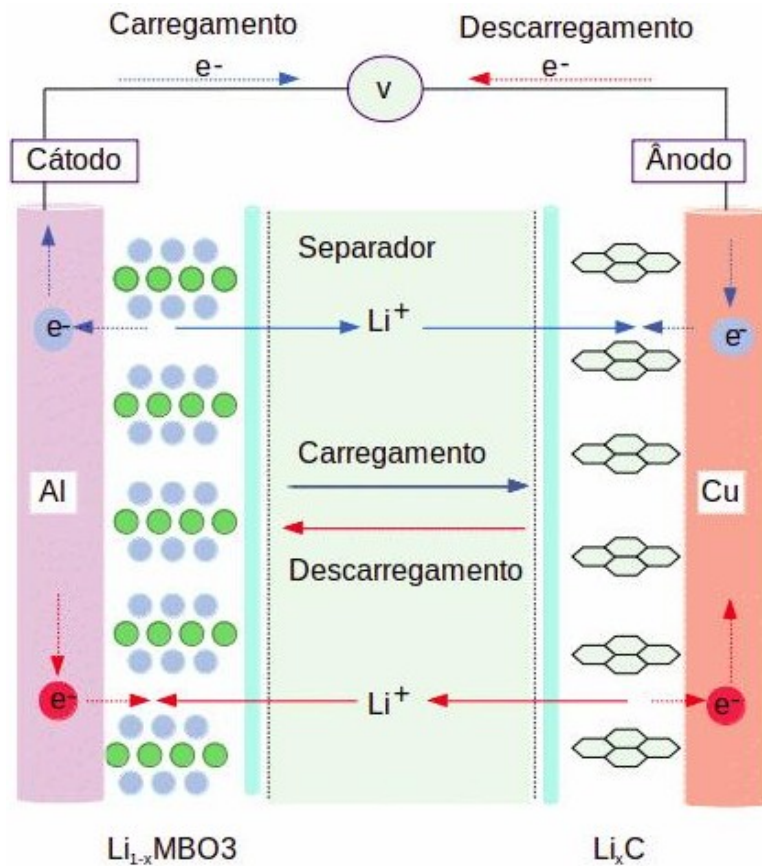


Figura 2.2 Esquema ilustrativo do princípio de funcionamento de uma bateria de íon de lítio, incluindo o movimento de íons entre eletrodos (linhas sólidas) e o transporte de elétrons através do circuito elétrico completo (linhas tracejadas) durante o carregamento (azul) e descarregamento (vermelho) da bateria. Figura adaptada de [1].

oito requisitos para que um material catódico seja bem sucedido quando utilizado em baterias de íons de lítio, a saber [30,36]:

1. O material deve conter um íon prontamente redutível ou oxidável, por exemplo, um metal de transição, Fe, Mn, Co, ...;
2. O material deve reagir com Li de forma reversível determinando uma reação do tipo intercalação na qual a estrutura do hospedeiro essencialmente não muda à medida que o lítio é adicionado;
3. O material deve reagir com o lítio apresentando uma alta energia livre de reação, fato que fará com que tenha uma elevada capacidade e tensão em torno de 4V promovendo maior armazenamento de energia;

4. O material deve reagir muito rapidamente com o lítio tanto na inserção como na remoção o que leva a alta densidade de potência, que é necessária para substituir a bateria Ni/Cd;
5. O material deve ser um bom condutor eletrônico, de preferência um metal.
6. O material tem de ser estável, isto é, não muda de estrutura ou se degrada de outro modo, quando há descarga excessiva ou sobrecarga;
7. O material deve ser de baixo custo e abundante na Terra;
8. O material deve ser benigno ambientalmente;

No desenvolvimento de baterias de íons de lítio, muitos materiais de eletrodos positivos foram testados, Fig.2.3, e entre os materiais catódicos mais populares encontra-se o óxido de lítio-níquel-cobalto-manganês ($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$, $x + y + z = 1$, NCM) com uma estrutura em camadas que combina uma elevada capacidade teórica (≈ 278 mAh/g) com uma excelente ciclabilidade e um potencial que varia entre 3,7 a 5,0 V vs Li/Li⁺, mas é limitada pela toxicidade e elevado custo do Co [16, 37–39]. Óxidos de metal de transição em camadas na estrutura olivina, fosfatos do tipo LiMPO_4 (M = Mn, Fe ou Co), surgiram como uma alternativa muito promissora para os cátodos das baterias de íons de lítio, uma vez que, estes materiais, consistem em elementos de baixo custo, amigos do ambiente e seguros [40]. No entanto, LiFePO_4 exibe uma baixa condutividade iônica e eletrônica [41, 42]. Contudo, isto pode ser ultrapassado, até certo ponto, por várias estratégias sintéticas e de processamento, tais como a redução da dimensão das partículas [43–45] e ou o revestimento das partículas com um material altamente condutor como o carbono [46]. Certamente, estas duas formas são as mais eficazes e realistas para aplicações práticas. Por outro lado, para obter baterias com capacidades específicas mais elevadas, foram considerados outros materiais, particularmente boratos, LiMBO_3 (M = Mn, Fe ou Co). Estes materiais, além de serem atrativos em termos de segurança, têm a vantagem de ter uma elevada capacidade específica teórica (por exemplo, LiFeBO_3 tem 30% mais do que LiFePO_4) [47] para além de exibirem variações de volume muito mais baixas durante o processo de delitiação, cerca de 2%, em comparação com 6,7% para o LiFePO_4 [48].

2.2.3 Ânodo

Desde o aparecimento das baterias de íons de lítio no início dos anos 70, foram feitas várias tentativas para produzir ânodos à base de lítio metálico, mas embora fosse

possível desenvolver ânodos com maior capacidade, estes materiais não tiveram lugar no mercado devido à falta de segurança porque, durante as reações químicas, uma camada passivadora, dentritos, cresce a partir do ânodo e, quando atinge o cátodo, a bateria curto-circuita e explode, comprometendo a segurança dos utilizadores.

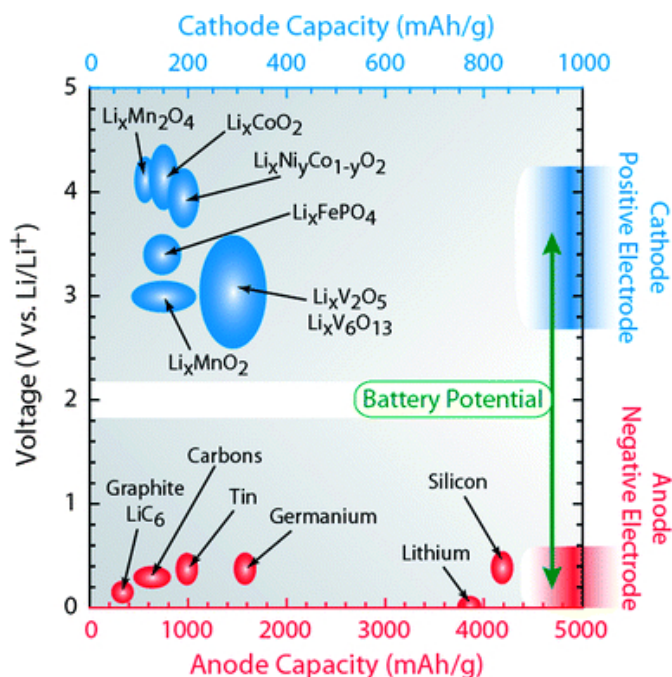


Figura 2.3 Diagrama da capacidade de íons de lítio e os potenciais de redução eletroquímica em relação ao lítio metálico para ânodos convencionais (eixo vermelho) e materiais catódicos (eixo azul) [1].

Atualmente, as baterias de íons de lítio utilizam ânodos baseados em grafite¹. Mesmo assim, o cobre precisa de ser incorporado para melhorar o desempenho dos colectores da corrente. A capacidade específica teórica de LiC₆ é de 372 mAhg⁻¹ [49–51], bem abaixo dos 3860 mAhg⁻¹ [52] ideais de metal de lítio puro, mas maior do que qualquer cátodo atualmente no mercado. Portanto, atualmente, as tecnologias anódicas limitam a capacidade da bateria de íons de lítio [53], mas novos materiais, tais como os baseados em silício, germânio, estanho e outras misturas elementares, estão sendo pesquisados, Fig.2.3, devido à sua alta capacidade. Ao selecionar materiais anódicos, é importante levar em consideração os seguintes parâmetros: condutividade, elevada capacidade específica, eficiência, estabilidade, facilidade de fabrico e baixo custo.

¹Grafite litiada tem uma célula unitária com estrutura cristalina hexagonal compacta-HCP(hexagonal close packed)

2.2.4 Eletrólito

Em geral, o eletrólito é uma substância capaz de libertar íons quando dissolvido na água. O eletrólito ideal é aquele que tem uma boa condutividade iônica, é isolante eletronicamente e tem um gap suficientemente grande para que as energias redox dos eléctrodos não provoquem uma reação com o eletrólito. Em alguns casos, é possível ter energias redox fora da gama do gap do eletrólito devido à formação de uma interface estabilizadora de superfície/eletrólito². Essa camada de passivação é eletronicamente isolante e impede a reação química direta entre o lítio metálico e o eletrólito, mas ainda permite que o lítio entre em solução durante os processos de carga e descarga. Após muitos ciclos, a capacidade da bateria diminui devido à perda de lítio para a interface estabilizadora de superfície, embora esse seja um efeito colateral menor de evitar a degradação completa no início da vida útil da bateria [55]. Pesquisadores e fabricantes de baterias de íons de lítio têm vindo a usar com mais frequência o eletrólito cuja base, é o sal LiPF_6 ³ dissolvido em uma mistura binária ou ternária de solventes de carbonato de etileno⁴ e carbonatos lineares⁵ como dimetil carbonato, dietil carbonato e etil carbonato de metila [56]. No entanto, materiais eletrolíticos do estado sólido e polímeros estão sendo pesquisados atualmente, mas raramente são usados devido à baixa difusão do lítio no seio destes materiais.

2.2.5 Separador

O separador é uma membrana porosa inserida entre eletrodos de carga oposta, Fig.2.2, cuja principal função é evitar o contato físico dos eletrodos, cátodo e ânodo, permitindo assim o fluxo livre de íons. Basicamente, este dispositivo não participa de nenhuma reação química na bateria, no entanto, sua estrutura e propriedades influenciam consideravelmente o desempenho da bateria, incluindo a densidade de energia e de potência, bem como a vida útil e segurança [57]. No caso específico das baterias de íon de lítio, durante a escolha do separador, deve-se levar em consideração os parâmetros indicados no diagrama da Fig.2.4.

²Detalhes sobre a formação da interface estabilizadora de superfície/eletrólito podem ser encontradas na Ref. [54].

³Passiva e protege o material para coletor de corrente do cátodo.

⁴Possui alta constante dielétrica para fornecer alta condutividade iônica.

⁵Diminui a viscosidade do eletrólito e tem boa capacidade de penetração nos separadores à base de poliolefina.

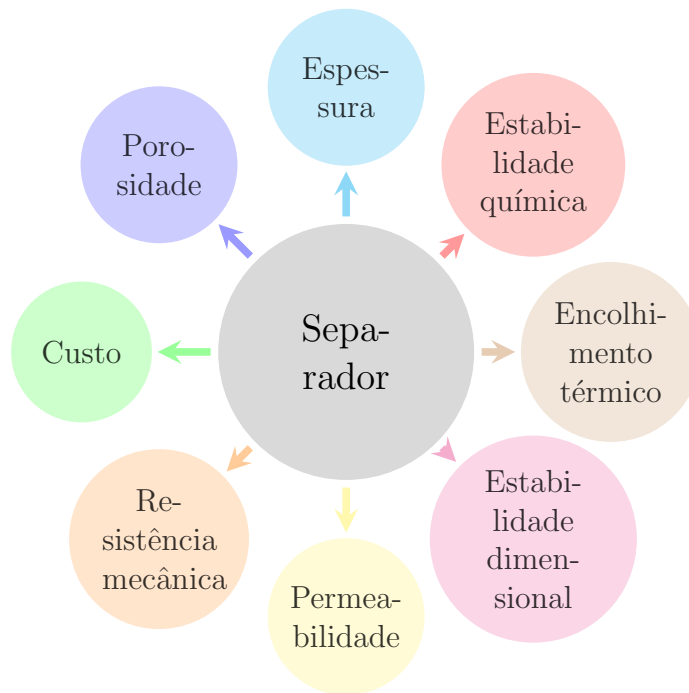


Figura 2.4 Representação esquemática dos parâmetros importantes a ter em conta durante a escolha de um separador para baterias de íons de lítio.

2.3 TENSÃO DE CIRCUITO ABERTO

A tensão em circuito aberto é um dos parâmetros mais importantes que, de certa forma, dita a densidade de energia das baterias de elétrodos. Durante o ciclo de descarga de uma bateria recarregável de íons de lítio, os Li^+ migram através do separador a partir do ânodo, cujo potencial é elevado, para o cátodo cujo potencial é menor. Esta diferença de potencial químico é diretamente proporcional à tensão do circuito aberto da bateria. Portanto, a tensão em circuito aberto é obtida através da reação de intercalação e/ou inserção do lítio que está diretamente relacionado com a diferença do potencial químico no ânodo e no cátodo, Eq.(2.2)

$$U = -\frac{\mu_{\text{Li}}^{\text{catodo}} - \mu_{\text{Li}}^{\text{anodo}}}{ze} \quad (2.2)$$

onde z é a carga transportada pelo íon de lítio em elétrons ($z = 1$ para o Li^+) e, e é a carga eletrônica. Apenas o ânodo é composto de lítio metálico puro, o potencial químico do ânodo é constante, e a variação da tensão de circuito aberto durante o processo de intercalação/inserção pode ser associada à mudanças do potencial químico de lítio no material catódico [58, 59].

Por conta da complexidade que existe na determinação do potencial químico do lítio no

material catódico em função do teor do lítio, recorre-se à determinação do potencial médio, equivalente a OCV, integrando a Eq.(2.2) entre a composição de fim de carregamento (x_1) e a composição de fim do descarregamento (x_2), Eq.(2.3),

$$U_{ocv}(x) = -\frac{E_{Tot}(Li_{x_2}MBO_3) - E_{Tot}(Li_{x_1}MBO_3) - (x_2 - x_1)E_{Tot}(Li)}{(x_2 - x_1)e} \quad (2.3)$$

sendo $x_2 > x_1$, $E_{Tot}(Li_{x_2}MBO_3)$ e $E_{Tot}(Li_{x_1}MBO_3)$ são as energias totais de materiais totalmente litiado e delitiado respetivamente e $E_{Tot}(Li)$ é a energia por átomo do lítio metálico na estrutura bbc e por fim o e é a carga eletrônica [16, 48, 58].

Existem vários modelos usados para calcular o OCV, por exemplo modelos polinomiais, logarítmicos, exponenciais e combinados. Os modelos polinomiais estão entre os modelos mais usados onde até a nona ordem pode ser alcançada [60]. No entanto, quanto maior for a ordem, mais custo computacional será necessário. Os modelos combinados, exponencial e logarítmicas, por mais que tenham o maior custo computacional e da memória são bastante precisas.

2.4 CONCEITOS E PARÂMETROS ESPECÍFICOS DAS BATERIAS

Para melhor compreender a composição e o funcionamento das baterias é necessário ter noção de alguns conceitos específicos destes dispositivos. Por isso, nesta secção trazemos de forma sucinta definições de conceitos de alguns parâmetros básicos de baterias.

- **Capacidade da bateria** representa a quantidade máxima de energia que pode ser extraída da bateria sob certas condições especificadas. Este parâmetro é expresso em amperes-hora (Ah) ou miliampere-hora (mAh).
- **Ciclos de vida da bateria** são o número de vezes que a bateria pode ser totalmente carregada e descarregada sem apresentar alterações nos fatores específicos de desempenho. O ciclo de vida é estimado para condições específicas de carga e descarga. A vida útil de uma bateria depende de várias condições, como temperatura, voltagem e umidade.
- **Densidade de energia gravimétrica** ou **energia específica de uma bateria** é um parâmetro que mede a quantidade de energia que uma bateria contém em comparação com seu peso. Portanto, quanto maior for a densidade de energia mais leve será a bateria. No sistema internacional de unidades (SI) é expresso em watts-hora/quilograma (Wh/kg).

- **Densidade de energia volumétrica** ou **densidade de energia de uma bateria** é um parâmetro que mede a quantidade de energia que uma bateria contém quando comparada com o seu volume, ou seja, quanto maior for a densidade de energia menor será o volume da bateria. Portanto, este parâmetro é comumente expresso em watts-hora/litro (Wh/l).
- **Eficiência da bateria** é a proporção entre a quantidade de energia total que entra na bateria e a quantidade de energia total que sai da bateria.

Diferentes conceitos relativos à teoria do funcional da densidade (teoria usada para descrever as estruturas estudadas nesta tese) serão abordados de forma sumária.

METODOLOGIA

Numa tentativa de compreender as propriedades eletrônicas das moléculas, muitas teorias foram concebidas, e uma das mais importantes é a Teoria do Funcional da Densidade (DFT¹), ou seja, a DFT é um método para estudar sistemas interativos cuja entidade básica é a densidade eletrônica e o objetivo é resolver o problema de muitos corpos e determinar os níveis eletrônicos de um sólido ou molécula. Contudo, nesta teoria, a ideia principal é transformar um problema muito complicado de muitos elétrons interagentes, impossível de ser resolvido analiticamente, num problema equivalente de um elétron, tendo em conta que os elétrons se movem num potencial efetivo criado por outros elétrons e núcleos. Sem contar o estudo de Thomas e Fermi (1937), a Teoria do Funcional da Densidade, tem sido utilizada há mais de 4 décadas, com a vantagem de que, quando aplicada a sistemas em estado sólido, os seus resultados concordam satisfatoriamente com os dados experimentais. Outra vantagem é o ganho em velocidade computacional e espaço de memória, quando comparado com outras teorias como Hartree-Fock-Roothaan (HFR). Por exemplo, se tomarmos qualquer sistema arbitrário, modelado com funções de base n , o custo computacional no estudo deste sistema empregando DFT aumenta na ordem de n^3 , enquanto para os métodos HFR em n^4 ou n^5 para técnicas de interação de configuração.

¹Density Functional Theory

3.1 O PROBLEMA DE MUITOS CORPOS

Na equação estacionária de Schrödinger, $\hat{H}\psi = E\psi$, o \hat{H} é o operador hamiltoniano e ${}^2\psi$ é o conjunto de soluções ou auto-estados do hamiltoniano. Cada uma das soluções, ψ_n , tem um auto-valor associado, E_n , que é um número real que satisfaz a equação do valor próprio. Contudo, a definição detalhada do Hamiltoniano depende do sistema físico que será descrito pela equação de Schrödinger. Note-se que, a situação do nosso interesse, onde há muitos elétrons a interagir com muitos núcleos, é muito mais complicada, mas a equação de Schrödinger independente do tempo é suficiente para obter as principais propriedades dos materiais de eletrodos para sistemas de armazenamento de energia, tais como tensão e condutividade. Portanto, o operador Hamiltoniano H para um sistema composto por muitos elétrons e núcleos pode ser expresso da seguinte forma:

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} \quad (3.1)$$

Por razões de simplicidade, a carga e a massa do elétron, bem como a constante reduzida de Planck são definidas como uma unidade, no entanto, os seus valores no sistema internacional de unidades podem ser encontrados na tabela 3.1 e, como consequência, todas as energias estão em unidades de Hartrees ($1H = 27,2114eV = 627,5kcal/mol$) e todas as distâncias são dadas em raio de Bohr ($a_0 = 0,529\text{Å}$).

Na Eq.(3.1), o primeiro termo à direita \hat{T}_n representa a energia cinética dos N núcleos do sistema e é descrito por:

$$\hat{T}_n = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^N \frac{1}{M_\alpha} \nabla_\alpha^2 \quad (3.2)$$

onde

$$\nabla_\alpha^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_\alpha^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_\alpha^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_\alpha^2} \quad (3.3)$$

O segundo termo refere-se à energia cinética, \hat{T}_e , de n elétrons do sistema e é dado por:

$$\hat{T}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 \quad (3.4)$$

O terceiro termo corresponde a energia de atração elétron-núcleo \hat{V}_{ne} Eq.(3.5)

² ψ é a função de onda, que contém todas as informações desejadas do sistema.

Unidade Atômica	Simbolo	Valor no SI
Massa do elétron	m_e	$9,109383560 \times 10^{-31} \text{kg}$
Carga do elétron	e	$1,602176634 \times 10^{-19} \text{C}$
Massa do próton	m_p	$1,672621640 \times 10^{-27} \text{kg}$
Constante de Planck/ 2π	\hbar	$1,054571726 \times 10^{-34} \text{J.s}$

Tabela 3.1 Unidades atômicas.

$$\hat{V}_{ne} = - \sum_{\alpha=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_{\alpha}}{|R_{\alpha} - r_i|} \quad (3.5)$$

O penúltimo termos \hat{V}_{ee} corresponde a energia de repulsão eletrônica ver a Eq.(3.6).

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (3.6)$$

O último termo representa a energia de repulsão núcleo-núcleo em que o \hat{V}_{nn} é dado pela Eq.(3.7):

$$\hat{V}_{nn} = \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta>\alpha}^N \frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}}{|R_{\alpha} - R_{\beta}|} \quad (3.7)$$

Para sistemas de muitos corpos, a solução da equação de Schrödinger é praticamente intratável devido a um número formidável de termos na equação, exceto em casos especiais, tais como sistemas de um elétron e dois elétrons, bem como sistemas de poucos elétrons com elevada simetria e reduzida dimensionalidade. Por conseguinte, é necessário introduzir algumas aproximações para obter as funções de onda para o sistema. A primeira aproximação é a de Born-Oppenheimer, que abordamos na subsecção 3.1.1.

3.1.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

Tal como foi mencionado anteriormente, sistemas de muitos corpos descritos pelo hamiltoniano (3.1) não têm uma solução analítica. No entanto, engenheiros de materiais, físicos, químicos e outros, recorreram a algumas simplificações e aproximações a fim de encontrar soluções muito próximas da realidade. Portanto, uma destas aproximações é a de Born-Oppenheimer, que consiste em considerar os núcleos do sistema como entidades estacionárias e uma distribuição eletrônica espacial sujeita a um campo externo causado pelos núcleos estáticos, ou seja, esta aproximação separa o movimento eletrônico do movimento nuclear sob o pretexto de que a massa eletrônica é muito menor do que a massa

nuclear, o que significa que os elétrons respondem rapidamente às mudanças no seu ambiente quando comparados com os núcleos. Em posse deste argumento, é permitido que o termo energia cinética nuclear no Hamiltoniano (3.1) seja negligenciado e que a interação nuclear seja considerada como um termo constante.

Sendo assim, o hamiltoniano total do sistema fica reduzido a

$$\hat{H}_T = \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} \quad (3.8)$$

ou

$$\hat{H}_T = \hat{H}_{ele} + \hat{V}_{nn} \quad (3.9)$$

Como referimos anteriormente, o último termo da eq.(3.9) é constante para uma certa configuração nuclear e não depende das coordenadas nucleares. Portanto, as funções de onda dos elétrons podem ser calculadas resolvendo a equação de Schrödinger com o seguinte operador hamiltoniano eletrônico:

$$\hat{H}_{ele} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} \quad (3.10)$$

A energia total do sistema pode ser calculada pelos operadores hamiltonianos eletrônicos e nucleares, Eq.(3.11),

$$E_{total} = E_{eletron} + E_{nucleo} \quad (3.11)$$

onde E_{nucleo} pode ser obtido usando a energia cinética dos núcleos e a interação entre eles, como se segue:

$$E_{nucleo} = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^N \frac{1}{M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 + \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta>\alpha}^N \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|R_{\alpha} - R_{\beta}|} \quad (3.12)$$

Uma descrição adequada do material eletrônico requer que, a função de onda da equação de Schrödinger leve em conta o spin. E por conseguinte, tem sido usual, a introdução de duas funções de spin $\alpha(\omega)$ e $\beta(\omega)$ na função de onda. Como eles satisfazem o princípio de exclusão de Pauli, há que usar o determinante de Slater³, por forma a satisfazer os requisitos de spins opostos para a função de onda.

Diante deste contexto, a aproximação de Born-Oppenheimer permite-nos escrever a

³O determinante de Slater descreve a função de onda de um sistema multi-fermiônico que satisfaz os requisitos de anti-simetria e os princípios de exclusão de Pauli, que afirmam que $\Psi_{2,1} = -\Psi_{1,2}$.

função de onda total ψ como sendo produto das funções de onda dos núcleos e elétrons, Eq.(3.13).

$$\psi = \psi^n \psi^e \quad (3.13)$$

Como podemos ver, o problema de muitos corpos descrito pelo hamiltoniano indicado na Eq.(3.1) foi consideravelmente reduzido pela aproximação de Born-Oppenheimer tornando-se um problema puramente eletrônico, Eq.(3.10), porém mesmo com a simplificação das partes nucleares, a solução de um hamiltoniano composto por N-elétrons permanece muito complicada devido às interações correlacionadas entre elétrons. Portanto, para superar estas dificuldades, é utilizado o método Hartree-Fock, que assume uma interação aproximada entre elétrons, ou seja, cada elétron interage com o campo potencial formado pelos outros elétrons. Dentro do método Hartree-Fock, o sistema pode ser descrito por equações de Schrödinger de um elétron que podem ser resolvidas com o método variacional. Como resultado, o complicado problema de N-corpos pode ser substituído por simples problemas de um só corpo com o método Hartree-Fock.

3.1.2 Teoremas de Hohenberg e Kohn

Em 1964 Hohenberg e Kohn [61] provaram que a base da Teoria do Funcional da Densidade está assente nos seus dois teoremas⁴.

Primeiro teorema: *O potencial externo V_{ext} sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica $n(r)$.*

Demonstração:

Inicialmente vamos assumir que tenhamos dois potenciais externos V_{ext} e V'_{ext} os quais se diferem por mais de uma constante e, por hipótese, dando origem à mesma densidade de estado fundamental, $n(r)$, considerando estados não degenerados. Antes de entrarmos em detalhes, fica claro que, os dois potenciais pertencem a hamiltonianos diferentes os quais são denotados por \hat{H} e \hat{H}' que por sua vez, dão origem à funções de onda também diferentes Ψ e Ψ' . Neste caso, o hamiltoniano do sistema é composto da seguinte maneira:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}_{ext} \quad (3.14)$$

⁴Uma explanação completa destes teoremas e de DFT pode ser encontrada nas seguintes referências: [62, 63]

onde \hat{T} é o operador energia cinética dos elétrons, \hat{U} é o operador energia potencial coulombiana devido a repulsão elétron-elétron e \hat{V}_{ext} é o operador energia potencial coulombiana devido a atração elétron-núcleo. Portanto, resolvendo a equação de Schrödinger, Eq.(3.15)

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (3.15)$$

obtemos a energia total do sistema no estado fundamental como exposto na Eq.(3.16),

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \quad (3.16)$$

e substituindo a Eq.(3.14) na Eq.(3.16) obtemos,

$$E = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle \quad (3.17)$$

sendo que,

$$\langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle = \sum_{i=1}^N \int d\mathbf{r}_1 \cdots \int d\mathbf{r}_N \Psi(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N) v(\mathbf{r}_i) \Psi^*(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N) \quad (3.18)$$

e lembrando que,

$$v(\mathbf{r}_i) = \int d\mathbf{r}_N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) v(\mathbf{r}) \quad (3.19)$$

ficamos com,

$$\langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle = \sum_{i=1}^N \int d\mathbf{r}_1 \cdots \int d\mathbf{r}_N \Psi(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N) \int d\mathbf{r}_N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) v(\mathbf{r}) \Psi^*(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N) \quad (3.20)$$

por sua vez, a densidade do elétron pode ser escrita através das equações (3.21) ou (3.22),

$$n(\mathbf{r}) = \langle \Psi | \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) | \Psi \rangle \quad (3.21)$$

ou

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \int d\mathbf{r}_1 \cdots \int d\mathbf{r}_{i-1} \cdots \int d\mathbf{r}_{i+1} \cdots \int d\mathbf{r}_N \Psi^* \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \Psi \quad (3.22)$$

o que nos leva à

$$\langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle = \int n(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.23)$$

permitindo com que a Eq.(3.17) seja rescrita da seguinte forma:

$$E = \int n(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} | \Psi \rangle \quad (3.24)$$

Portanto, de forma análoga para o outro potencial externo, V'_{ext} , facilmente chegamos ao seguinte resultado:

$$E' = \int n(\mathbf{r})v'(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \langle \Psi' | \hat{T} + \hat{U} | \Psi' \rangle \quad (3.25)$$

E, pelo princípio variacional temos,

$$E < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = \int n(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \langle \Psi' | \hat{T} + \hat{U} | \Psi' \rangle \quad (3.26)$$

onde obtemos,

$$E < E' + \int [v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})]n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (3.27)$$

Aplicando o princípio variacional na e Eq.(3.25) obtemos,

$$E' < E + \int [v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})]n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (3.28)$$

por fim, somando-se as desigualdades (3.27) e (3.28) temos,

$$E + E' < E + E' \quad (3.29)$$

Esta equação prova que os dois potenciais externos distintos não podem gerar a mesma densidade de estado fundamental.

Segundo teorema: *Um funcional universal para a energia $E(n)$ da densidade $n(\mathbf{r})$ pode ser definido para todos os sistemas de elétrons. A energia exata do estado fundamental é o mínimo global para um determinado $V_{ext}(\mathbf{r})$ e a densidade $n(\mathbf{r})$ que minimiza essa funcionalidade é a densidade exata do estado fundamental $n_0(\mathbf{r})$.*

O que quer dizer que, o funcional de energia $E(n)$, por si só, é suficiente para determinar a energia e a densidade exatas do estado fundamental. Portanto, em geral, os estados excitados dos elétrons devem ser determinados através outras formas.

Demonstração:

Já que todas as propriedades como a energia cinética ..., são unicamente determinados quando a densidade $n(\mathbf{r})$ é especificada então as tais propriedades podem ser vistas como funcionais da densidade $n(\mathbf{r})$ incluindo o funcional da energia total

$$E[n] = T[n] + E_{int}[n] + \int V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + E_{II} \equiv F[n] + \int V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + E_{II} \quad (3.30)$$

onde $F[n]$ é um funcional universal porque o tratamento da energia cinética e do potencial interno é o mesmo para todos os sistemas e E_{II} é a energia de interação dos núcleos.

No estado fundamental a energia é definida unicamente pela densidade do estado fundamental, $n(\mathbf{r})$, correspondente ao potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$. Com base nos argumentos acima, o funcional de Hohenberg-Kohn é igual ao valor esperado do hamiltoniano no único estado fundamental o qual gera a função de onda Ψ

$$E = E[n] = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \quad (3.31)$$

Agora, considerando uma densidade diferente, $n'(\mathbf{r})$, que corresponde a Ψ' . Conclui-se logo que, a energia E' deste estado é maior que E e, pelo princípio variacional chegamos ao seguinte resultado,

$$E = E[n] = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = E' \quad (3.32)$$

onde conclui-se que, se o funcional $F[n]$ for conhecido, e minimizar a energia total do sistema, Eq.(3.30), com respeito a variação na função densidade $n(\mathbf{r})$, encontra-se a energia total do estado fundamental. Portanto, a densidade correta que minimiza a energia é então a densidade do estado fundamental.

3.1.3 Equações auto-consistentes de Kohn-Sham

Segundo os teoremas de Hohenberg e Kohn, a obtenção da densidade do estado fundamental leva ao cálculo da energia do estado fundamental. Porém, a forma mais precisa do funcional $F[n]$ patente na Eq.(3.30) é desconhecida. Portanto, a nossa tarefa é determinar este funcional. Kohn e Sham [64] propuseram a ideia de que, é possível substituir o problema original (sistema de elétrons interagentes) por um outro problema de elétrons não interagentes que se movem num potencial externo efetivo dando origem à mesma densidade de estado fundamental do sistema original [65, 66]. Para tal, começamos por

rescrever o termo, $F[n]$, dividindo-no em funcionais de energia cinética e de energia potencial,

$$F[n] = T[n] + U[n] \quad (3.33)$$

onde por sua vez, o funcional de energia cinética, $T[n]$, também será separado em funcionais de energia cinética para elétrons não interagentes, $T_0[n]$, e no funcional de energia de correlação eletrônica, $V_c[n]$, enquanto o funcional de energia potencial, $U[n]$ passa a conter um termo de interação coulombiana mais conhecida como potencial de Hartree, $V_H[n]$, e um termo de interação de troca, $V_x[n]$ o qual pode-se juntar com o termo de interação de correlação dando origem ao termo chamado de funcional de correlação e troca, $V_{xc}[n] = V_x[n] + V_c[n]$, e por conseguinte, a Eq.(3.33), toma a seguinte configuração:

$$F[n] = T_0[n] + V_H[n] + V_{xc}[n] \quad (3.34)$$

A Eq.(3.34) permite-nos escrever o funcional de energia total da seguinte forma:

$$E[n] = T_0[n] + V_H[n] + V_{xc}[n] + V_{ext}[n] \quad (3.35)$$

ou

$$E[n] = T_0[n] + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n'(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + \int V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{xc}[n(\mathbf{r})] \quad (3.36)$$

onde o primeiro termo é o funcional da energia cinética de gás de elétrons não interagentes, o segundo termo é correspondente a energia eletrostática ou energia de Hartree, o terceiro termo é a energia externa devido aos núcleos e o último termo é energia de correlação e troca que contém toda a contribuição restante para a energia. Variando a Eq.(3.36) com respeito a densidade obtemos renomada equação de Kohn-Sham,

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r})\right]\Psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\Psi_i(\mathbf{r}) \quad (3.37)$$

onde ε_i é autovalor da equação mono-eletrônica.

A equação que define a densidade de partículas,

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (3.38)$$

o potencial efetivo é descrito por:

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H[n] + V_{xc}[n] \quad (3.39)$$

onde $V_H[n]$ e $V_{xc}[n]$ são potenciais de Hartree e de correlação e troca, respectivamente.

A definição formal do potencial de correlação e troca é dada pela seguinte derivada funcional:

$$V_{xc} = \frac{\partial E_{xc}[n]}{\partial n(\mathbf{r})} \quad (3.40)$$

Portanto, a partir de uma equação não interagente, é possível obter a mesma densidade do estado fundamental a qual seríamos capazes de obter se resolvêssemos a equação de Schrödinger para um sistema de partículas interagente.

O fluxograma (fig.3.1) transmite-nos uma sensação de um ciclo ininterrupto, pois para resolver as equações de Kohn-Sham, precisamos definir o potencial de Hartree e, este potencial é definido conhecendo-se a densidade de elétrons. No entanto, para encontrar a densidade de elétrons, precisamos conhecer as funções de onda de um único elétron e, para conhecer essas funções de onda, precisamos resolver as equações de Kohn-Sham. Portanto, para quebrarmos esse círculo, o problema geralmente é tratado de maneira interativa, conforme descrito no seguinte algoritmo [63]:

1. Definir uma densidade eletrônica de teste inicial, $n(\mathbf{r})$;
2. Resolver as equações de Kohn-Sham definidas usando a densidade de elétrons de teste para encontrar as funções de onda de uma única partícula, $\psi_i(\mathbf{r})$;
3. Calcular a densidade de elétrons, $n(\mathbf{r})$, definida pelas funções de onda de partículas individuais de Kohn-Sham;
4. Por fim, compare a densidade eletrônica calculada, $n_{KS}(\mathbf{r})$, com a densidade eletrônica usada na resolução das equações de Kohn-Sham, $n(\mathbf{r})$. Se as duas densidades são as mesmas, então essa é a densidade de elétrons no estado fundamental e pode ser usada para calcular a energia total e outras propriedades de interesse. Se as duas densidades forem diferentes, a densidade de elétrons de teste deve ser atualizada de alguma maneira. Feito isso, o processo começa novamente a partir da segunda etapa.

Portanto, com base no método iterativo, podemos chegar a uma solução auto-consistente das equações de Kohn-Sham. Entretanto, para que o procedimento descrito na fig.3.1 ocorra com sucesso, precisamos de ter o termo de potencial de correlação e troca, $V_{xc}[n]$. Entre várias aproximações propostas para o termo de correlação e troca, destacamos apenas a Aproximação de Densidade Local e a Aproximação de Gradiente Generalizado, pelo que na secção 3.2 iremos discuti-las brevemente.

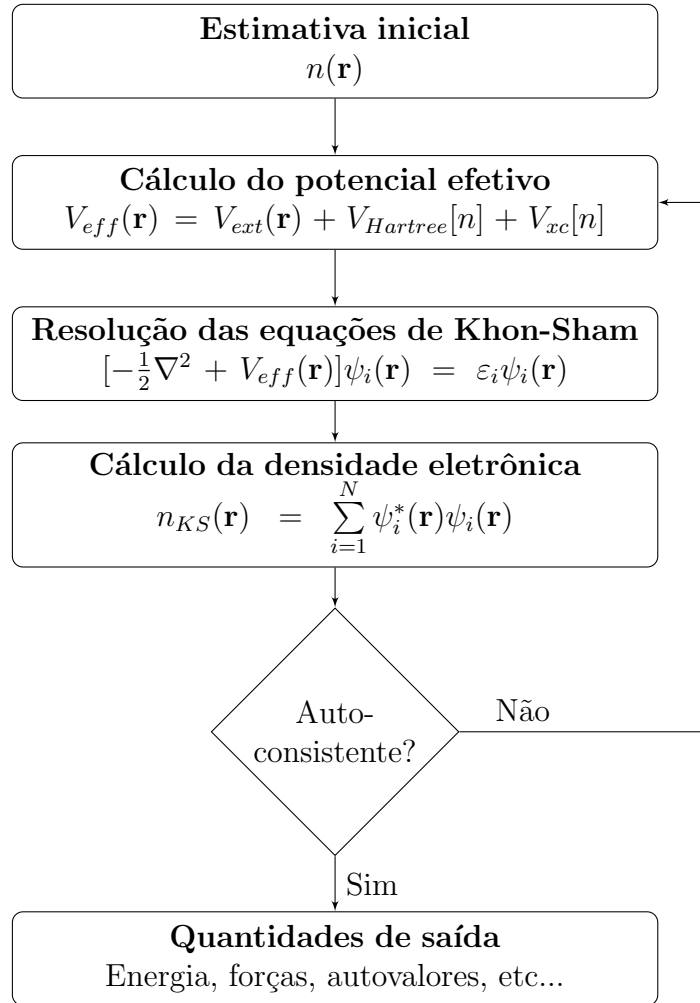


Figura 3.1 Representação esquemática do fluxograma do ciclo auto-consistente para a resolução das equações de Kohn-Sham.

3.2 POTENCIAIS DE CORRELAÇÃO E TROCA

Até hoje, a expressão exata do último termo da Eq.(3.36) é desconhecida, o que dificulta o uso das Equações de Kohn-Sham. Portanto, um dos maiores desafios é encontrar aproximações precisas da energia de correlação e troca, $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$. Neste contexto, esforços tem sido levados a cabo por forma a encontrar a melhor aproximação para o funcional de correlação e troca, e inúmeras formas foram propostas. Esta seção apresenta de forma resumida duas das aproximações mais populares. A primeira é a Aproximação de Densidade Local [67] e a segunda, é a Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA) [68]. Embora subestime o *band-gap*⁵, o GGA é uma aproximação mais precisa quando

⁵Band-gap é o gap de energia entre os estados ocupado e desocupado, é uma propriedade essencial para semicondutores e materiais eletroquímicos, ópticos e fotovoltaicos [69]. Por outro lado, o gap também

comparada com LDA, pois o GGA é projetado com base na densidade e nos gradientes de densidade, enquanto o LDA é o mais simples, porque é baseado na densidade local.

3.2.1 Aproximação da Densidade Local

A aproximação mais simples é assumir que a densidade pode ser tratada como um gás de elétrons uniforme. Sendo assim, a energia de correlação e troca para uma densidade n de gás de elétrons homogêneo é dada por:

$$E_{xc}[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r})\varepsilon_{xc}[n(\mathbf{r})]d\mathbf{r} \quad (3.41)$$

onde $\varepsilon_{xc}[n(\mathbf{r})]$ é a energia de correlação e troca por partícula de um gás de elétrons homogêneo com a densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$ no ponto r .

Nesta aproximação, o termo de correlação e troca é subdividido em duas partes, e como consequência, a energia de correlação e troca da Eq.(3.41) passa a ser:

$$E_{xc}[n(\mathbf{r})] = \int d\mathbf{r}n(\mathbf{r})(\varepsilon_x(n(\mathbf{r})) + \varepsilon_c(n(\mathbf{r}))) \quad (3.42)$$

Na Eq.(3.42), $\varepsilon_x(n(\mathbf{r}))$ e $\varepsilon_c(n(\mathbf{r}))$ são as densidades de energia de troca e correlação para o gás de elétrons homogêneo, respectivamente.

$$\varepsilon_x(n(\mathbf{r})) = -\frac{0.458}{r_s} \quad \text{e} \quad \varepsilon_c(n(\mathbf{r})) = -\frac{0.44}{r_s + 7.8} \quad (3.43)$$

Onde, $r_s = (\frac{3}{4\pi n})^{1/3}$ é o raio de uma esfera em um gás de densidade de elétrons homogêneo, n que contém um elétron.

Como pode-se perceber, o LDA apresenta bons resultados quando se trata de um sistema cuja densidade eletrônica é relativamente uniforme ou varia lentamente ou em sistemas como grafeno e nanotubos de carbono. Por exemplo, o LDA prevê um estado fundamental errado para o átomo de titânio e deu uma descrição inconsistente para a ligação de hidrogênio [71, 72], além de fornecer um valor incorreto do *band-gap* em semicondutores e isolantes [73, 74]. Portanto, para ultrapassar estas incoerências, é necessário recorrer a outros tipos de aproximações, por exemplo, a Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA).

pode ser interpretado como a diferença entre a energia de ionização e a energia de afinidade eletrônica [70]

3.2.2 Aproximação do Gradiente Generalizado

Uma das desvantagens da aproximação da densidade local é o fato de os sistemas reais não serem homogêneos o que faz com que, esta aproximação, não seja preferencial no tratamento de sistemas reais. Portanto, a aproximação do gradiente generalizado (GGA) é geralmente escolhida porque pode tratar o sistema não local de densidade eletrônica, levando em consideração o gradiente da densidade eletrônica [9].

$$E_{xc}[n(\mathbf{r})] = \int \varepsilon_{xc}[n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (3.44)$$

Diferentemente do LDA, o GGA leva em consideração a densidade eletrônica n no ponto \mathbf{r} e o gradiente da densidade eletrônica nesse ponto, $\nabla n(\mathbf{r})$, onde a densidade energética de correlação e troca está sendo calculado. O Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [75, 76] é um funcional que pertence à aproximação do gradiente generalizada para o funcional $E_{xc}[\rho]$, e é bastante popular hoje em dia, uma vez que fornece resultados fiáveis, ou seja, os resultados obtidos com base neste funcional estão muito próximos dos resultados experimentais. Além do PBE, foram publicados na literatur O Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [75, 76] é um funcional que pertence à aproximação do gradiente generalizada para o funcional $E_{xc}[\rho]$, e é bastante popular hoje em dia, uma vez que fornece resultados fiáveis, ou seja, os resultados obtidos com base neste funcional estão muito próximos dos resultados experimentais. Além do PBE, foram publicados na literatura outros tipos de parametrizações, tais como PBEsol [77] e PBED3 [78]. O PBEsol é uma modificação do funcional PBE, e é mais adequado para sólidos, por outro lado, estudos numéricos sugerem que o PBEsol também pode exibir bons resultados dentro da aproximação pseudopotencial. Note-se que todos estes PBEs podem ser utilizados em conjunto com o termo de correção de Hubbard, a fim de ter em conta os elétrons localizados em orbitais 3d dos metais de transição.

Pra este trabalho, utilizamos o PBE para fazer cálculos em todas as estruturas estudadas, pois, tem sido extremamente influente, tanto para a realização de cálculos reais quanto para funcionalidades que envolvem derivadas mais altas e troca exata.

3.3 DETALHES COMPUTACIONAIS

Base ondas planas (PW) e junto o método de ondas aumentadas do projetor (PAW) [79] para os cálculos dos primeiros princípios baseados na teoria do funcional da densidade foram realizados no código *Vienna ab initio simulation package* (VASP) na parametrização PBE com a aproximação do gradiente generalizado [16, 48, 80]. No método PAW, a função

de onda do cristal é escrita como uma superposição de ondas planas e expansões de orbitais atômicos e pseudo-orbitais. Neste método, as ondas planas são usadas porque elas descrevem corretamente a função de onda longe dos núcleos atômicos mas precisaríamos de uma quantidade enorme dessas funções para descrever as oscilações da função de onda perto dos núcleos atômicos. Por outro lado, a expansão em orbitais atômicos é muito útil para descrever a função de onda próxima ao núcleo, mas elas se tornam inapropriadas para descrever a função de onda longe do núcleo atômico. O método PAW combina as ondas planas e os orbitais atômicos em um conjunto de funções bases.

Para evitar erros de auto-interação eletrônica que ocorrem em LDA/GGA para sistemas eletrônicos fortemente correlacionados [81–83], tais como $\text{LiM}_{1-x}\text{M}'_x\text{BO}_3$ (M e M' são metais de transição tais como Fe, Mn, Co, ...), a energia de correlação Hubbard, U, tem sido frequentemente utilizada. Neste caso, U é um dos parâmetros de interação Coulombiana [84,85]. No entanto, os valores correspondentes ao termo de Hubbard para os íons de ferro, manganês e cobalto nos sistemas baseados em boratos ainda não foram consolidados e relatados na literatura. Assim, no nosso caso, adotamos os valores de fosfato, teoricamente calculados e comprovados experimentalmente ($U_P = 4,3; 4,5$ e $5,7$ eV para Fe, Mn e Co, respectivamente) [10,79]. Note-se que no caso aqui mencionado, os valores U foram determinados utilizando um método de resposta linear recentemente desenvolvido que é totalmente consistente com a definição Hamiltoniana LDA+U [86]. Embora adotados, os valores de U de fosfatos são capazes de fornecer bons resultados sobre os boratos, uma vez que muitos dos resultados aqui observados estão de acordo com os resultados experimentais. Os potenciais PAW com estados de valência 1s para átomos de Li, 2s e 2p para átomos B e O e 3d e 4s para átomos de Fe, Mn e Co foram usados, e o spin polarizado também foi levado em consideração. Todos os cálculos foram realizados em supercélulas ($2a \times b \times c$) de oito fórmulas unitárias [87], malhas de pontos k equivalentes a $3 \times 3 \times 3$ e energia de corte das ondas planas de 500 eV também foi usada para a estrutura monoclinica por forma a garantir que as energias totais convergissem entre 10^{-3} eV por fórmula unitária e as estruturas fossem relaxadas até que todas as forças não ultrapassassem $-0,01$ eV/Å.

Durante a modelação, substituímos um tipo de metal de transição pelo outro respeitando a simetria do sistema e colocando-o sempre muito próximo do centro do cristal. Contudo, no caso específico da mistura entre Mn e Co inicialmente, fizemos a modelação envolvendo 25% de Co que é equivalente a 4 átomos de Co, e na sequência, introduzimos 50% de Co que corresponde a 8 átomos de Co e por fim, incorporamos 75% de Co que é equivalente a 12 átomos. Por outro lado, durante a modelação de misturas de Mn e Fe

bem como Fe e Co, introduzimos no material 5 átomos de Fe ou Co, o que é equivalente a aproximadamente 30% do metal incorporado no sistema em substituição do outro e no caso subsequente, como ocorreu na mistura entre Mn e Co, introduzimos metade (50%) de um tipo de metal de transição em substituição do outro, e finalmente, inserimos nestas duas misturas 11 átomos de um metal de transição em substituição do outro, o que é aproximadamente equivalente a 70%.

Geralmente, para executar um cálculo típico no VASP são necessários pelo menos quatro arquivos de entrada, nomeadamente: INCAR, KPOINTS, POTCAR e POSCAR. O INCAR é um arquivo que contém todos os parâmetros de controlo do cálculo, e é neste ficheiro que se decide como e que cálculos serão feitos. Por sua vez, o ficheiro KPOINTS é utilizado para especificar os vetores de Bloch (pontos k), ou seja, os pontos k são pontos de amostragem na primeira zona Brillouin do material, cujo objectivo é produzir quantidades integradas (por exemplo, a densidade do estado eletrónico) que são numericamente exatas. O ficheiro POTCAR contém o pseudopotencial para cada espécie atômica utilizada no cálculo. Se o número de espécies for superior a uma, os ficheiros POTCAR de diferentes espécies constituintes são concatenados na ordem própria para formar um e apenas um ficheiro POTCAR. Finalmente, o ficheiro POSCAR é aquele que contém a geometria da rede e as posições iónicas do sistema.

Neste capítulo são descritos e discutidos os resultados obtidos durante o trabalho.

RESULTADOS

4.1 ESTRUTURA CRISTALINA

De forma geral, os materiais catódicos do tipo LiMBO_3 ($M = \text{Mn, Fe, Co}$) cristalizam-se na fase monoclinica com o grupo espacial $C2/c$ [88, 89], mas o LiMnBO_3 em particular, possui fase monoclinica e hexagonal com o grupo espacial $P6$. Ambas estruturas diferem apenas pela coordenação do Mn-O no poliedro MnO_5 . A fase monoclinica possui coordenação bipiramidal trigonal e a fase hexagonal possui simetria piramidal quadrada [6, 10, 47]. O $\text{LiM}_{1-x}\text{M}'_x\text{BO}_3$ ($M, M' = \text{Mn, Fe, Co}$) adota os parâmetros de rede e estrutura cristalina monoclinica (grupo espacial: $C2/c$), como sintetizado e publicado nas Ref. [40, 47, 80, 90, 91].

A Fig.4.1 mostra a configuração da estrutura cristalina de $\text{LiM}_{1-x}\text{M}'_x\text{BO}_3$ em $x = 0,5$, com oito fórmulas unitárias construídas a partir do software VESTA¹ [92]. Portanto, esses compostos têm uma estrutura cristalina semelhante aos cristais do tipo LiMBO_3 ($M = \text{Mn, Fe, Co}$) e, neste caso, a única diferença é que, dependendo das concentrações, os átomos de Mn são substituídos por Co ou Fe. Os íons de metais de transição (Mn, Fe e Co) ocupam o centro das bipirâmides trigonais compostas de cinco oxigênios (MO_5 ou $\text{M}'\text{O}_5$) e, por sua vez, os Li são incorporados num tetraedro com quatro átomos de oxigênio à sua volta (LiO_4) e, estes dois poliedros diferentes, $\text{MO}_5/\text{M}'\text{O}_5$ e LiO_4 , estão ligados entre si através da partilha de cantos e bordas e condensadas a uma cadeia poliédrica

¹ *Visualization for Electronical and Structural Analysis*- é um programa de visualização em 3D para modelos estruturais, dados volumétricos, como densidades eletrônicas ou nucleares e morfologias de cristais.

e, finalmente, as duas cadeias poliédricas são ainda interconectadas através de unidades planares trigonais (BO_3) nas quais o boro está localizado no centro do triângulo planar.

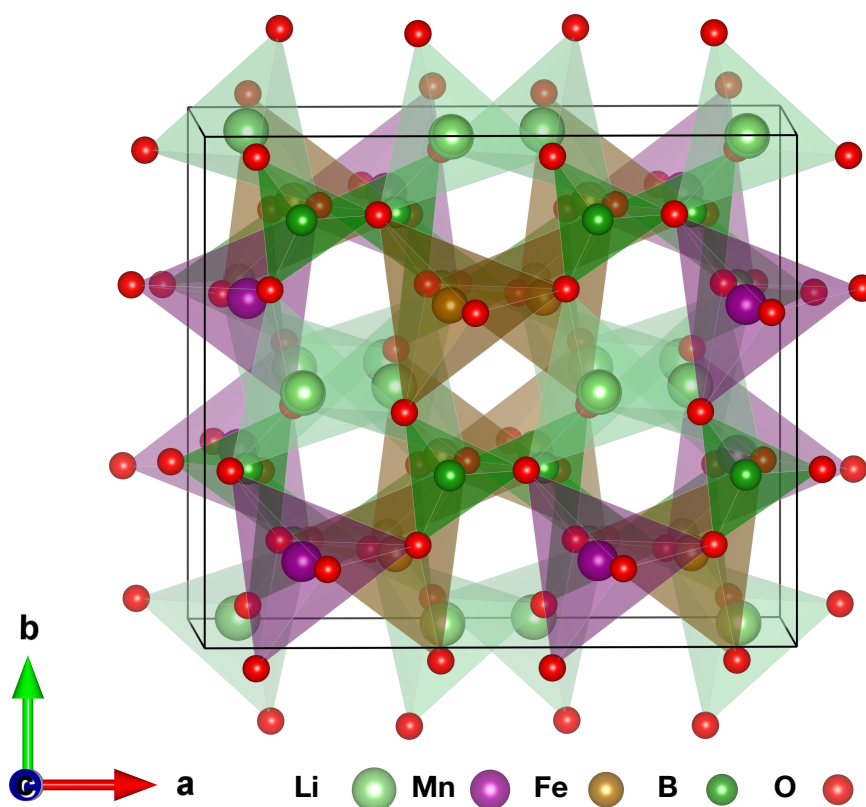


Figura 4.1 Imagem da estrutura cristalina do $\text{LiM}_{1-x}\text{M}'_x\text{BO}_3$ gerada através do pacote VESTA.

Na bipirâmide trigonal, os átomos de oxigênio que estão na base da pirâmide estão 120° um do outro, a 90° do átomo que se encontra no eixo principal e os dois átomos posicionados no eixo principal estão a 180° um do outro.

4.2 ESTRUTURA ELETRÔNICA

Como sabemos, os orbitais são uma região do espaço tridimensional onde a probabilidade de encontrar o elétron é maior. Geralmente, orbitais atômicos são descritos pela combinação de números e letras que representam propriedades específicas dos elétrons associados aos orbitais, por exemplo, 1s, 2p, 3d, 4f. O sistema orbital s tem simetria esférica em torno do núcleo e, por sua vez, a forma geométrica dos orbitais p é a de duas esferas achatadas no ponto de contato, em forma de alteres, e orientadas de acordo com

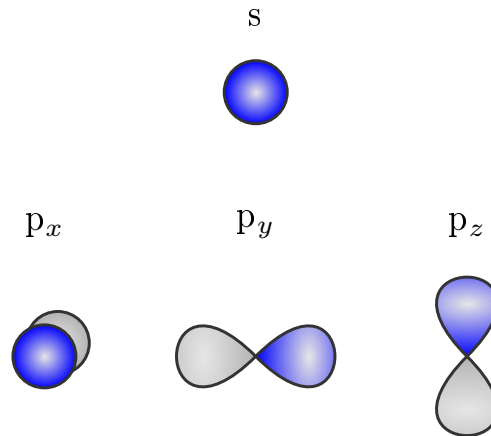


Figura 4.2 No topo está representado o esquema do orbital s e logo abaixo o orbital p nas direções xyz. Adaptado de [5]

os eixos de coordenadas, ver a fig.4.2.

Como os M ou M' de LiM_{1-x}M'_xBO₃ estão no centro da configuração bipiramidal trigonal, rodeados por 5 íons de oxigênio, os orbitais 3d dos metais de transição previamente degenerados desdobram-se em três bandas [93,94] as quais rotulamos por e'' (dxz, dyz) com a energia mais baixa e' (dxy, dx²-dy²) com a energia intermédia e a' (dz²) com a energia mais alta, de acordo com a teoria do campo cristalino. A fig.4.3 mostra um esquema ilustrativo do desdobramento dos orbitais.

4.3 CÁTODO DO TIPO LIMBO₃ (M = Fe, Mn, Co)

O processo utilizado para calcular a densidade dos estados dos materiais em estudo é descrito na secção 3.3. Recordando que a densidade de estado é essencialmente o número de diferentes estados num determinado nível de energia que os elétrons podem ocupar, ou seja, o número de estados de elétrons por unidade de volume por unidade de energia [95]. As densidade de estados do Li_yMBO₃ (y = 1 e M = Fe, Mn, Co) foram calculadas usando GGA e GGA+U (onde U_P(Fe, Mn, Co) = 4,3; 4,5; 5,7 eV). As Fig.4.4 (i), (iii) e (v) representam as DOS do LiFeBO₃, LiMnBO₃ e LiCoBO₃, respetivamente, calculadas através da aproximação do gradiente generalizado. E, por sua vez, as Fig.4.4 (ii), (iv) e (vi) representam as DOS do LiFeBO₃, LiMnBO₃ e LiCoBO₃, respetivamente, calculadas através de GGA+U.

A Fig.4.4 (i) mostra que o topo da banda de valência, bem como o fundo da banda de condução são para elétrons de spin-down e o material se comporta como um metal

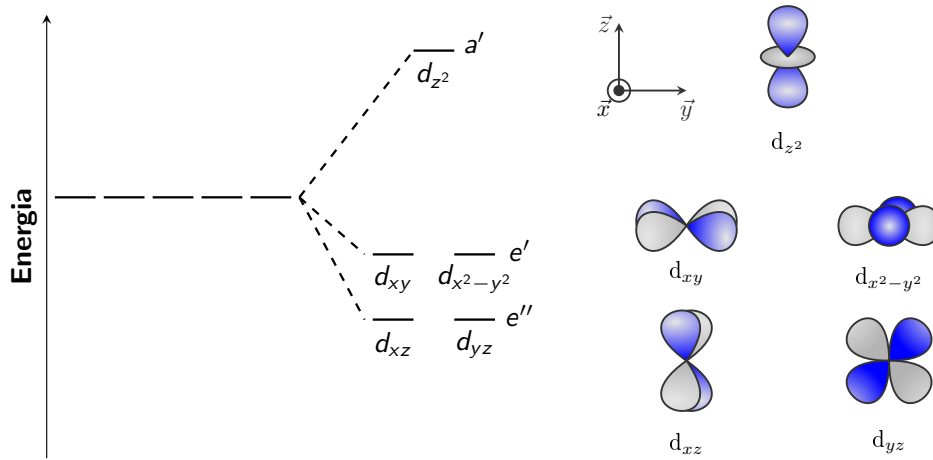


Figura 4.3 Níveis de energia de orbitais 3d dos metais de transição na configuração bipiramidal trigonal. As figuras dos orbitais foram adaptadas a partir da Ref. [5]

pois, ambas as bandas se juntam em torno do nível de Fermi². Contudo, quando GGA+U ($U=4,3$ eV) é aplicado a LiFeBO_3 , nota-se que o material abre uma gap equivalente a 3,26 eV, Fig.4.4 (ii). No entanto, a aplicação de GGA+U no sistema, não altera a orientação do spin.

Diferentemente do LiFeBO_3 , o LiMnBO_3 exibe um *band-gap* de cerca de 1,97 eV, calculado através do GGA, Fig.4.4 (iii), e, quando se aplica o GGA+U, o gap aumenta para 3,21 eV, Fig.4.4 (iv). No caso de GGA, a banda de valência mais próxima da energia de Fermi (-1,24 à 0 eV) é completamente ocupado por elétrons de spin-up e, o fundo da banda de condução fica disponível para elétrons de spin-down. Com aplicação do U no sistema, verifica-se que o topo da banda de valência, bem como o fundo da banda de condução estão para elétrons de spin-up, Fig.4.4 (iv). Usando a aproximação do gradiente generalizado no LiCoBO_3 constatamos que o material exibe características semicondutoras (gap=0,17 eV, vide Fig.4.5) e, ao aplicarmos o $U=5,7$ eV, o gap do material passa para 3,75 eV, Fig.4.4 (v) e (vi), respectivamente. As bandas totalmente ocupadas e desocupadas em torno do nível de Fermi, estão para elétrons de spin-down, Fig.4.4 (v). No entanto, com aplicação de U, o topo da banda de valência é totalmente preenchido com elétrons de spin-up, enquanto que o fundo da banda de condução é para elétrons de spin-down, Fig.4.4 (vi).

²O nível de energia de Fermi refere-se àquela energia cuja probabilidade de ocupação eletrônica é igual a 0,5 no nível de energia eletrônica (distribuição Fermi-Dirac). Uma vez que a distribuição é semelhante a uma função escada, pode-se considerar, por aproximação, que praticamente os elétrons preenchem os níveis de energia abaixo do nível de energia Fermi à temperatura finita, enquanto que os níveis acima são desocupados [96].

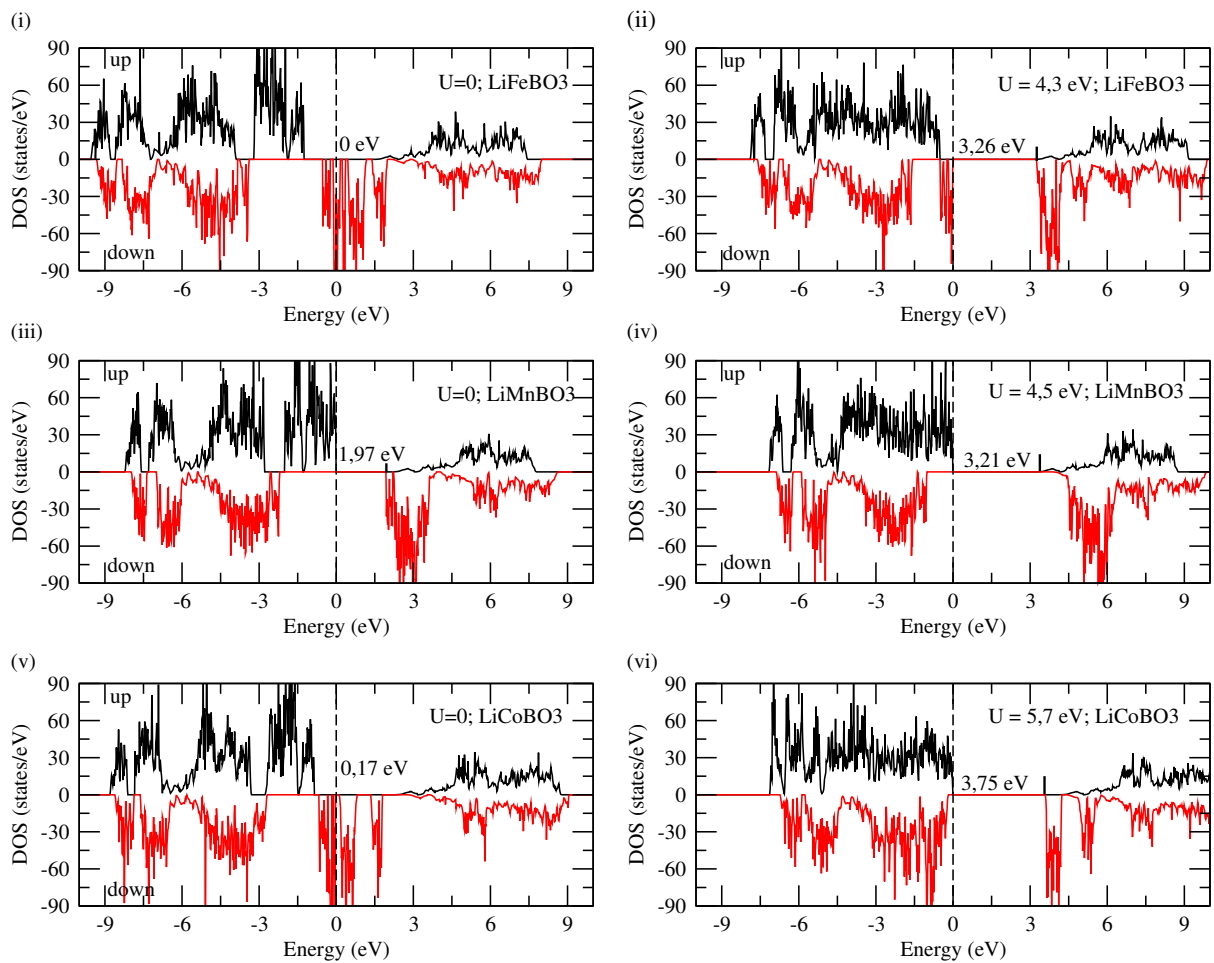


Figura 4.4 Densidade de estados do Li_yMBO_3 ($y = 1$ e $M = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}$). Bandas mais altas ocupadas, bandas mais baixas desocupadas e *band-gaps* são apresentados. As linhas verticais tracejadas indicam o nível de Fermi (E_F), ou seja, nível zero de energia.

Por outro lado, foram calculadas as densidade de estados do Li_yMBO_3 ($y = 0$ e $M = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}$) através do GGA e GGA+U. A Fig.4.6 (i), (iii) e (v) representa as DOS do FeBO_3 , MnBO_3 e CoBO_3 , respetivamente, calculadas através da aproximação do gradiente generalizado. E, por sua vez, a Fig.4.6 (ii), (iv) e (vi) representa as DOS do FeBO_3 , MnBO_3 e CoBO_3 , respetivamente, calculadas através de GGA+U.

A extração total do lítio no sistema, FeBO_3 , faz com que o material se comporte como um semiconductor com um gap de 0,44 eV e, ao se aplicar o U, nota-se que o gap aumenta para 1,59 eV, Fig.4.6 (i) e (ii), respetivamente. Em ambos os casos, a parte superior das bandas de valência é completamente preenchida por elétrons de spin-up e a parte inferior das bandas de condução é para elétrons de spin-down. Por sua vez, quando o material envolvendo manganês é totalmente delitiado, (MnBO_3), e GGA é aplicado,

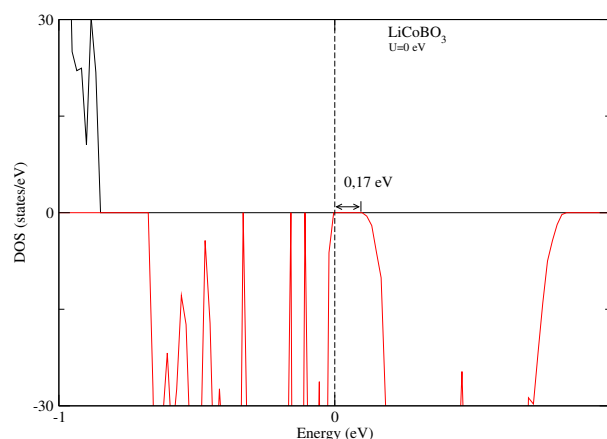


Figura 4.5 Densidade de estados do LiCoBO_3 . Bandas mais altas ocupadas, bandas mais baixas desocupadas e *band-gaps* são apresentados em torno da energia de Fermi (linha vertical tracejada)

o material exibe um comportamento metálico, contudo, quando GGA+U é aplicado, o mesmo sistema começa a exibir um comportamento semicondutor cujo gap é de cerca de 0,40 eV. Em torno da energia de Fermi, as bandas mais altas ocupadas e as mais baixas desocupadas são para elétrons de spin-up, Fig.4.6 (iii) e (iv), respectivamente. Por outro lado, o CoBO_3 também se comporta como metal, Fig.4.6 (V), e semicondutor (gap=1,17 eV) quando lhe é aplicado o U, Fig.4.6 (Vi). No caso de GGA, ambas as bandas em torno da energia de Fermi são para elétrons de spin-down, enquanto para o GGA+U, o topo da banda de valência é populado por elétrons de spin-up e, a parte inferior da banda de condução está disponível para os elétrons de spin-down.

Em 2011, SEO³, no seu artigo intitulado *first-principles study on lithium metal borate cathodes for lithium rechargeable batteries*, aplicando o GGA+U (onde $U_{Fe,Mn,Co} = 4,3; 4,5; 5,7$ eV), apresentou pela primeira vez, as densidade de estados dos materiais totalmente litiados, LiFeBO_3 , LiMnBO_3 e LiCoBO_3 , cujos *band-gaps* foram 3,19; 3,15 e 3,26 eV, respetivamente, e os materiais totalmente delitiados, FeBO_3 , MnBO_3 e CoBO_3 , com os seguintes *band-gaps* 1,59; 0,49 e 0,76 eV, respetivamente. Entretanto, comparando os nossos resultados com os que foram publicados na literatura notamos que o padrão das bandas é semelhante e, os valores dos gaps são bastante próximos tanto em materiais litiados quanto para os totalmente delitiados.

De forma geral, os *band-gaps* dos boratos são relativamente menores que os de fosfatos calculados através do mesmo método computacional e mesmos valores de U. Por exemplo, o *band-gap* de LiFePO_4 é de 3,7 eV e para FePO_4 é 1,9 eV [9], ou seja, é quase 0,4 eV

³Detalhes disponíveis na Ref. [10].

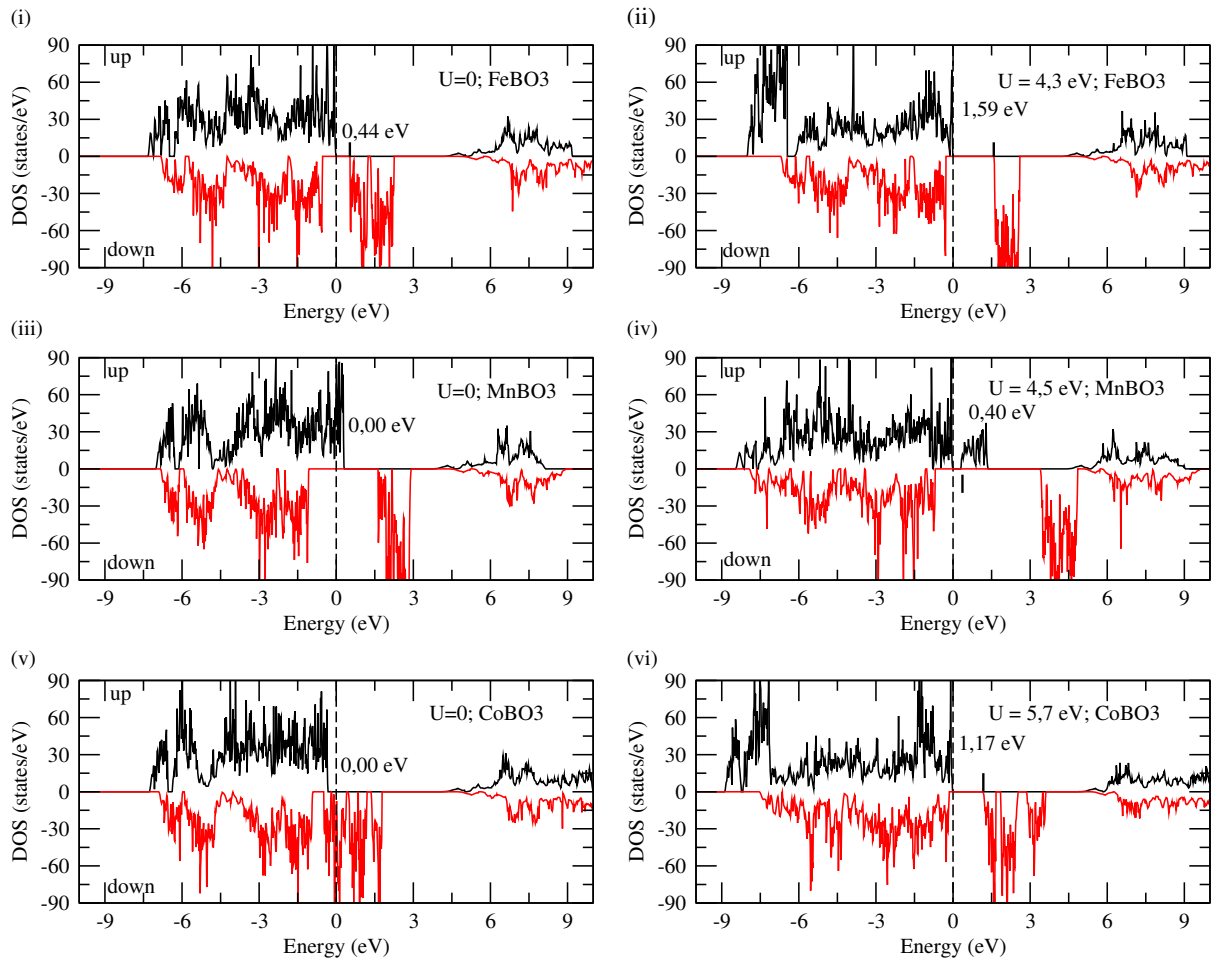


Figura 4.6 Densidade de estados do Li_yMBO_3 ($y = 0$ e $M = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}$). Bandas mais altas ocupadas, bandas mais baixas desocupadas e *band-gaps* são apresentados. As linhas verticais tracejadas indicam o nível de Fermi (E_F), ou seja, nível zero de energia.

maior que o de LiFeBO_3 (3,26 eV) e FeBO_3 (1,59 eV). No entanto, os *band-gaps* do LiMBO_3 ainda são grandes o suficiente para impedir a excitação térmica de um par de elétrons/lacuna por forma a atravessar o *band-gap* na temperatura ambiente. Portanto, não é esperado que os *band-gaps* tenham uma contribuição significativa na condutividade eletrônica dos boratos. Estes resultados são semelhante a outros materiais de intercalação, como os fosfatos na estrutura olivina [86].

Como foi mostrado na Tab.4.1, os valores de OCV por nós calculados, são relativamente iguais aos que foram apresentados pelas Ref. [9,10], tanto para GGA quanto para o GGA+U. Porém, como era de esperar, os nossos resultados são significativamente menores quando comparados com os dos fosfatos na estrutura olivina, onde 3,5 V vs. Li^+/Li^0 corresponde ao LiFePO_4 [97], 4,1 V vs. Li^+/Li^0 para LiMnPO_4 e 4,8 V vs. Li^+/Li^0 para

	LiFeBO ₃ (V)	LiMnBO ₃ (V)	LiCoBO ₃ (V)
GGA+U	3,01/3,02	3,82/3,67	4,06/4,09
GGA(U=0)	2,67/2,67	2,91/2,90	3,21/3,28
	LiFePO ₄ (V)	LiMnPO ₄ (V)	LiCoPO ₄ (V)
GGA+U	3,5	4,1	4,8

Tabela 4.1 Tensão de circuito aberto de LiMBO₃ (M=Fe, Mn, Co). O "numerador" corresponde aos resultados da nossa autoria e o "denominador" aos resultados das Ref. [9, 10], obtidos através do mesmo método computacional. OCVs do LiMPO₄ também são apresentados para comparação.

LiCoPO₄ publicados na Ref. [27].

4.4 LiMn_{1-x}Co_xBO₃ ($x = 0, 25; 0, 5; 0, 75$)

A pesquisa atual no campo das baterias de íons de lítio está centrada na melhoria da segurança, custo, densidade de energia e densidade de potência [98–103], mas todos estes parâmetros estão estritamente dependentes do cátodo da bateria, por isso há toda uma necessidade de otimizar os cátodos à base de boratos e, neste contexto, estão sendo desenvolvidos diversos materiais que podem ser satisfatórios no que diz respeito à densidade energética, boa capacidade específica e melhor estabilidade durante os ciclos de carga e descarga das baterias de íons de lítio. Além disso, à semelhança de outros cátodos polianiónicos, o LiMnBO₃ apresenta o efeito indutivo, baixa condutividade elétrica e fraca cinética de difusão iônica. Contudo, algo está sendo feito com intuito de suprir estas dificuldades como é o caso do revestimento com material altamente condutor e substituição do metal de transição por um outro, uma técnica mais conhecida como doping. A dopagem do metal de transição melhora a condutividade elétrica e a densidade de energia do cátodo, portanto, uma tensão de funcionamento e estabilidade mais elevadas podem ser alcançadas através da substituição parcial dos íons de Co²⁺ em LiMnBO₃ tendo em conta as vantagens do potencial redox de Co^{2+/3+} a 4 V vs. Li⁺/Li⁰ sobre Mn^{2+/3+} a 3,7 V vs. Li⁺/Li⁰ [104]. Assim, na presente seção, relatamos os cálculos teóricos das propriedades físicas, recentemente publicados na revista *Scientific Report* [105], dos materiais compostos pela mistura de metais de transição (Mn e Co) em diferentes concentrações, Li_yMn_{1-x}Co_xBO₃ ($y = 0$ e 1 ; $x = 0,25; 0,5; 0,75$), ver apêndice. A síntese destes compostos foi realizada pela primeira vez em 2015, uma vez que se demonstrou serem boas alternativas para baterias recarregáveis de íons de lítio à base de boratos, devido à sua capacidade de reversibilidade e relativamente alta voltagem [90].

Por razões de clareza, incluímos propositadamente nesta secção, resultados já apresentados na secção anterior⁴, ou seja, quando $x = 0; 1$. Ao substituímos 25% de Mn por Co e calcularmos a DOS através do GGA, notamos que há uma redução do gap na ordem de 35,5% quando comparado com LiMnBO_3 e, quanto à densidade de estados, não se observa nenhuma alteração no que diz respeito à orientação do spin de elétrons que preenchem os estados mais altos ocupados assim como os estados mais baixos desocupados. No entanto, os estados mais baixos desocupados, são maioritariamente constituídos por estados d do cobalto. Portanto, os 25% de Co, fazem com que na faixa de -0,31 a -0,13 eV surja uma nova banda totalmente preenchida com elétrons de spin-down, Fig.4.7(c). De acordo com os nossos cálculos, esta banda é o resultado da hibridação dos estados d de cobalto e p de boro e oxigênio, respectivamente, Fig.4.8(a)⁵. E, por sua vez, quando o material é completamente delitiado, Fig.4.7(d), mantém o comportamento metálico desejado para materiais catódicos durante o ciclo de descarregamento da bateria, sendo que em torno da energia de Fermi, as bandas correspondem à elétrons de spin-up tal como ocorreu no caso do material com 100% de Mn, Fig.4.7(b). Entretanto, em torno da energia de Fermi, as bandas mais altas ocupadas e as mais baixas desocupadas são resultados da hibridação dos estados d metálico do manganés e cobalto, e p do boro e oxigênio, Fig.4.8(c).

Quando a metade do material é composto por Mn e a outra por Co, constatamos que, o gap (0,75 eV) não regista grandes alterações quando comparado com o caso em que o material é dopado por 25% de Co. Entretanto, a banda que antes ocupava a faixa de -0,31 a -0,13 eV, moveu-se em direção à energia de Fermi e passou a ocupar a faixa de -0,29 a -0,07 eV. No caso litiado, os estados mais altos ocupados são totalmente preenchidos por elétrons de spin-up, enquanto os estados mais baixos desocupados estão disponíveis à elétrons de spin-down, Fig.4.7(e). Através da Fig.4.9(a), pode-se constatar que as bandas ocupadas mais próximas do nível de Fermi, surgem como consequência da hibridação dos estados d do manganés e cobalto e estados p do boro e oxigênio, enquanto as bandas mais baixas desocupadas, resultam da hibridação dos estados d metálico do cobalto e dos estados p do boro e oxigênio.

Quando o material é delitiado, passa a comportar-se como metal, e em torno da energia de Fermi, os estados mais altos ocupados e os mais baixos desocupados são para elétrons de spin-up e spin-down, simultaneamente, Fig.4.7(f). Entretanto, estas bandas são resultado da hibridação dos estados d do manganés e cobalto e dos estados p do boro e oxigênio, Fig.4.9(c).

⁴Cátodo do tipo Li_yMBO_3 ($y = 0; 1$)

⁵Por uma questão de clareza, na DOS parcial, apenas são mostradas as contribuições dos estados d dos átomos de manganés e cobalto, bem como os estados p dos átomos de boro e oxigênio.

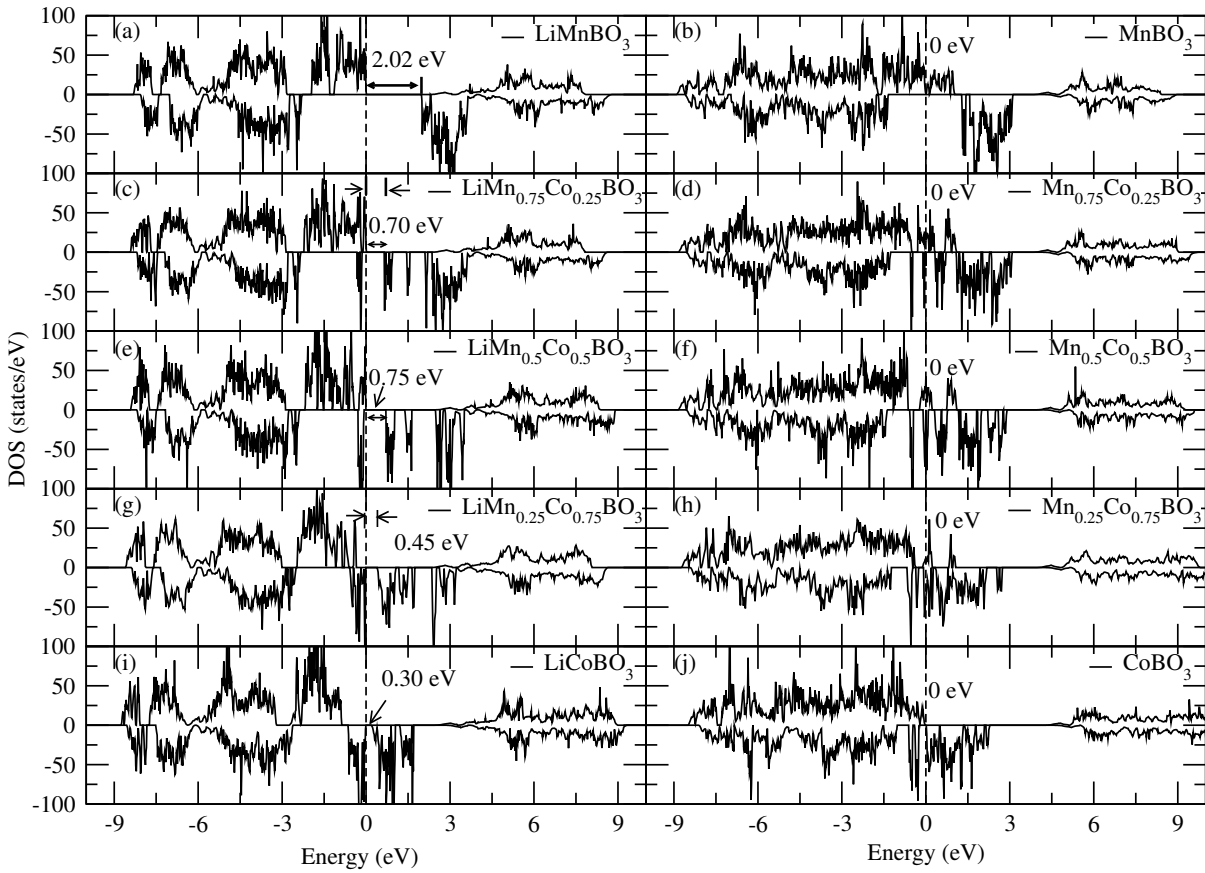


Figura 4.7 Densidade de estados do $\text{Li}_y\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{BO}_3$ ($y = 0$ e 1 ; $x = 0,25$; $0,5$; $0,75$). Bandas mais altas ocupadas, bandas mais baixas desocupadas e *band-gaps* são apresentados. As linhas verticais tracejadas indicam o nível de Fermi (E_F).

Aumentando a concentração do Co em 75%, os cálculos utilizando GGA (Fig.4.7(g)), revelam-nos que o gap do material se reduz a 0,45 eV e, os estados mais altos ocupados tornam-se preenchidos por elétrons de spin-down. Estes estados resultam da hibridação entre os estados d de cobalto, os estados p de oxigênio e os estados p de boro, Fig.4.11(a). Relativamente aos estados mais baixos desocupados, não foi notada qualquer alteração na orientação do spin de elétrons, para além do notório alargamento da banda quando comparado com o caso em que o material é dopado com 50% de Co. Por sua vez, o nível de Fermi do $\text{Mn}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{BO}_3$ encontra-se numa banda formada pela hibridação entre os estados d metálicos de manganês e cobalto, e estados p de boro e oxigênio, Fig.4.11(c). Os estados d metálicos combinados nesta banda são mais amplamente distribuídos em energia do que os estados d de Mn em MnBO_3 . Além disso, os estados p de boro e os estados p de oxigênio estão mais espalhados em energia quando comparados com o composto sem cobalto. Observamos o mesmo comportamento para as outras concentrações de Co

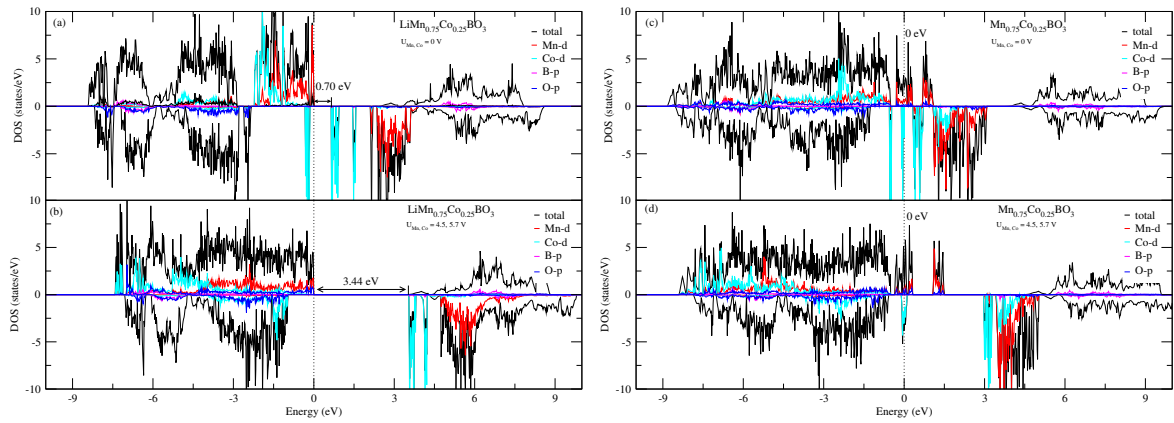


Figura 4.8 Densidade de estados totais e parciais do $\text{Li}_y\text{Mn}_{0,75}\text{Co}_{0,25}\text{BO}_3$ ($y=0,1$), obtidos através do GGA e GGA+U. Nesta faixa de energia, as contribuições de Li-s, O-s, B-s, Mn/Co-s e Mn/Co-p são pequenas e não são mostradas. As linhas verticais tracejadas indicam o nível de Fermi (E_F).

estudadas nesta secção.

Por fim, a nossa análise numérica revela que o comportamento das bandas de condução é basicamente dominado pelos estados d de $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x$. Além disso, os gaps entre as bandas de valência e de condução, resultantes da hibridação dos estados s e p de lítio e estados p de oxigênio e estados d de $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x$, diminuem com o aumento da concentração do cobalto, Fig.4.7(a), (c), (e), (g) e (i). Note que este resultado é semelhante ao que foi apresentado pela Ref. [106] relativo à $\text{Li}_y\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$.

Por outro lado, efetuamos o cálculo das densidade de estados do $\text{Li}_y\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{BO}_3$ ($x = 0,25; 0,5; 0,75$) aplicando o GGA+U (onde $U_{\text{Mn,Co}} = 4,5, 5,7$ V) para os materiais totalmente litados ($y = 1$) e delitados ($y = 0$), onde constatamos que dopando o LiMnBO_3 por 25% de cobalto, o material abre um gap de cerca de 3,40 eV, Fig.4.10(c). Os estados mais altos ocupados, basicamente são preenchidos por elétrons de spin-up, especificamente pela hibridação dos estados d do manganês, estados p de boro e estados p de oxigênio, Fig.4.8(b), enquanto que os estados mais baixos desocupados ficam disponíveis a elétrons de spin-down, como ocorreu no caso de GGA. Portanto, estes estados são resultados da hibridação dos estados d do cobalto, estados p de boro e estados p de oxigênio. Por outro lado, nota-se que com aplicação do GGA+U, a banda mais alta ocupada com elétrons de spin-down encontra-se a -0,94 eV do nível de Fermi, Fig.4.8(b). Por sua vez, o carácter metálico de $\text{Mn}_{0,75}\text{Co}_{0,25}\text{BO}_3$ se deve completamente aos estados d do Mn com spin-up, e aos estados d do Co com spin-down em torno do nível de Fermi, Fig.4.10(d). Portanto, nesta região, observa-se uma pequena contribuição dos estados p do boro e do oxigênio, Fig.4.8(d).

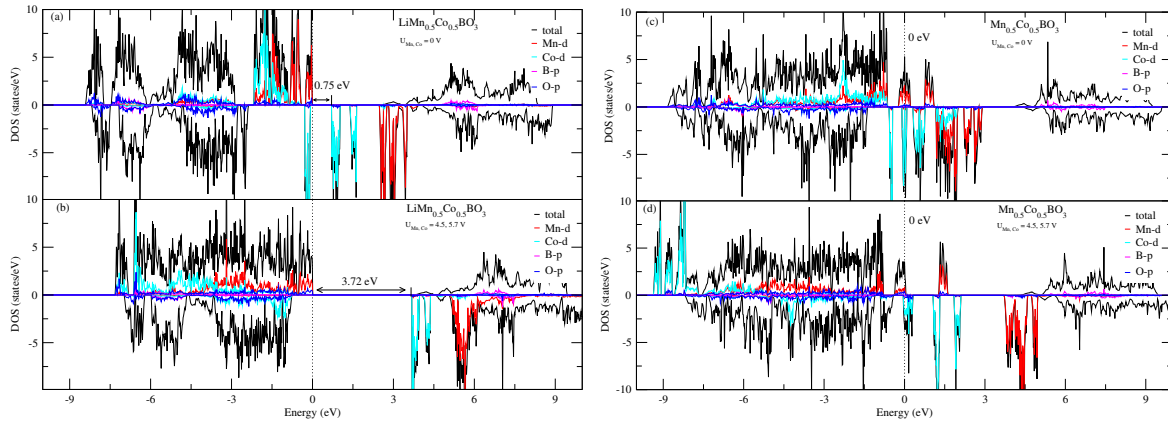


Figura 4.9 Densidade de estados totais e parciais do $\text{Li}_y\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{BO}_3$ ($y=0,1$), obtidos através do GGA e GGA+U. Nesta faixa de energia, as contribuições de Li-s, O-s, B-s, Mn/Co-s e Mn/Co-p são pequenas e não são mostradas. As linhas verticais tracejadas indicam o nível de Fermi (E_F).

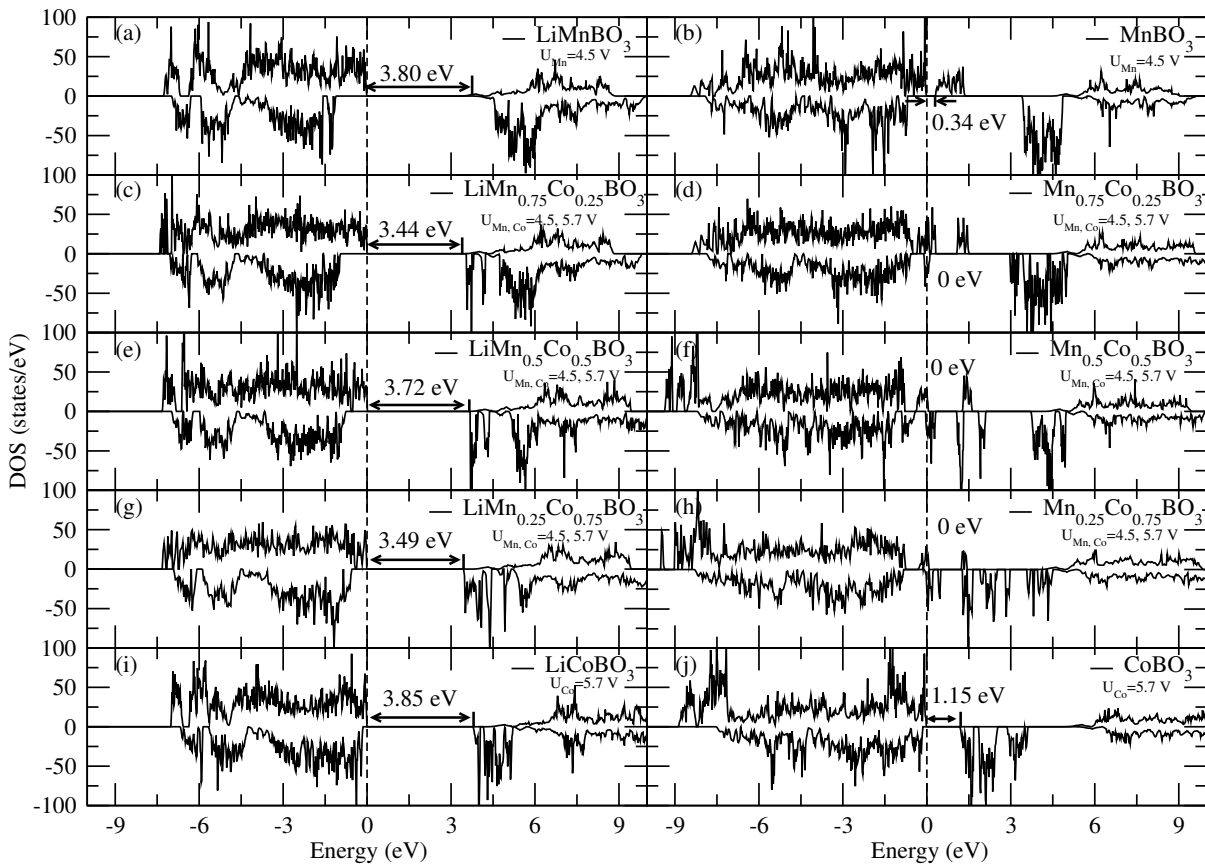


Figura 4.10 Densidade de estados do $\text{Li}_y\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{BO}_3$ ($y = 0$ e 1 ; $x = 0,25$; $0,5$; $0,75$). Bandas mais altas ocupadas, bandas mais baixas desocupadas e *band-gaps* são apresentados. As linhas verticais tracejadas indicam o nível de Fermi (E_F).

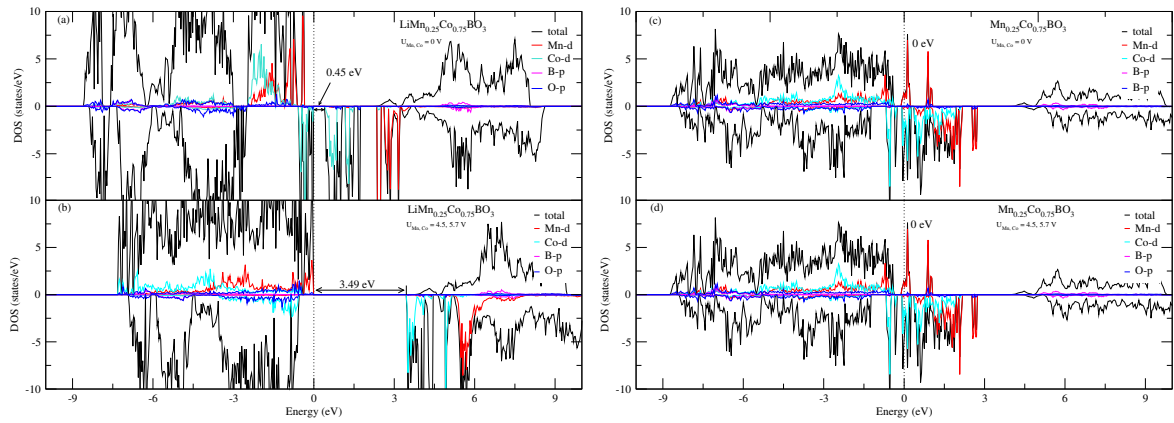


Figura 4.11 Densidade de estados totais e parciais do $\text{Li}_y\text{Mn}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{BO}_3$ ($y=0,1$), obtidos através do GGA e GGA+U. Nesta faixa de energia, as contribuições de Li-s, O-s, B-s, Mn/Co-s e Mn/Co-p são pequenas e não são mostradas. As linhas verticais tracejadas indicam o nível de Fermi (E_F).

No caso de $\text{LiMn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{BO}_3$, notamos que, o gap aumenta para 3,72 eV, sendo que, o topo da banda de condução, permanece sendo preenchido por elétrons de spin-up e a parte inferior da banda de condução disponível para elétrons de spin-down, Fig.4.10(e). Quando o material é delitiado, $\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{BO}_3$, passa a exibir o desejado comportamento metálico. Contudo, ao contrário do caso em que o material é dopado com 25% de cobalto, a intensidade da DOS do $\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{BO}_3$ em torno da energia de Fermi encontra-se entre ± 50 estados/eV.

Usando o GGA+U, calculamos a densidade de estados para a concentração de 75% de cobalto, onde tivemos como resultado, um gap de cerca de 3,49 eV, Fig.4.10(g). Os estados mais altos ocupados são preenchidos por elétrons de spin-up resultantes da hibridação entre os estados d do manganés, estados p do oxigênio e estados p do boro, e os estados mais baixos desocupados são para elétrons de spin-down provenientes da hibridação entre os estados d do cobalto, estados p do oxigênio e estados p do boro, Fig.4.11(b). Note que, contrariamente ao que acontece com a DOS do $\text{LiMn}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{BO}_3$ obtido através do GGA+U, a densidade de estados do $\text{LiMn}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{BO}_3$ resultante da aplicação do GGA, Fig.4.11(a), apresenta estados mais altos ocupados compostos por estados d do cobalto.

Por outro lado, o nível de Fermi do $\text{Mn}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{BO}_3$ encontra-se numa banda formada por hibridação entre estados d metálicos, estados p de boro e estados p de oxigênio. Como ocorreu no caso de GGA, notamos que os estados d metálicos combinados na banda em torno da energia de Fermi são mais amplamente distribuídos em energia do que os estados d de Mn no MnBO_3 ou os estados d de Co no CoBO_3 . Além disso, os estados p de boro e os estados p de oxigênio estão mais espalhados em energia quando comparados com os

compostos não misturados.

4.5 OCUPAÇÃO ELETRÔNICA E MOMENTO MAGNÉTICO DO COMPOSTO $\text{LiMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{BO}_3$

O material, $\text{Li}_y\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{BO}_3$, apresenta algumas mudanças relativas à estrutura eletrônica durante o processo de litiação ($y=1$) e delitiação ($y=0$). Portanto, quando o material é delitiado, o elétron desemparelhado no orbital d_{z^2} do manganês e o elétron emparelhado, cujo spin está orientado para baixo, no orbital d_{yz} do cobalto serão simultaneamente removidos, Fig.4.12, fazendo com que os orbitais fiquem vazios e semi-preenchidos, respectivamente.

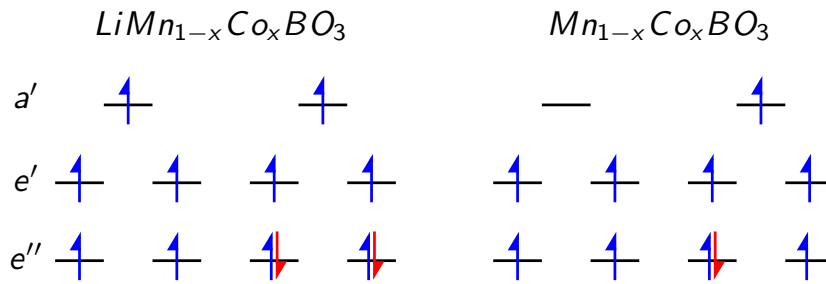


Figura 4.12 Esquema de níveis de energia e a respectiva ocupação eletrônica do $\text{Li}_y\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{BO}_3$ ($y=0$; $y=1$)

A remoção do elétron desemparelhado do orbital d_{z^2} do manganês, na banda mais alta ocupada, faz com que a repulsão eletrostática com o orbital 2p do oxigênio ao longo do eixo z, seja fracamente experimentada, desta feita, podendo provocar uma pequena redução do parâmetro c da rede cristalina que é paralelo ao eixo z do $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{BO}_3$. No entanto, a remoção do elétron emparelhado no orbital d_{yz} , na banda com menor energia no orbital d do cobalto, que em geral não tem sobreposição com os íons de oxigênio, não provoca nenhuma alteração apreciável em relação ao parâmetro c da rede.

O momento magnético calculado é de cerca de +4,41/+2,56 e +4,64/+2,80 para Mn/Co no $\text{LiMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{BO}_3$, usando o GGA e GGA+U, respectivamente. Contudo, o momento calculado através do GGA+U é relativamente maior em comparação com momento calculado usando GGA. O momento magnético calculado em materiais delitiados é de cerca de +3,20/+2,75 e +3,75/+3,00 para Mn/Co usando GGA e GGA+U, e à semelhança do que se verificou no caso de materiais litiados, o momento calculado através do GGA+U é relativamente maior que o do GGA, ver tabela 4.2.

	Aproximação	Configuração eletrônica	Momento magnético (μB)
$\text{LiMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{BO}_3$	GGA	$e''^2 e'^2 a'^1 \dots e''^4 e'^2 a'^1$	4,41 -- 2,56
$\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{BO}_3$		$e''^2 e'^2 a'^0 \dots e''^3 e'^2 a'^1$	3,20 -- 2,75
$\text{LiMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{BO}_3$	GGA+U	$e''^2 e'^2 a'^1 \dots e''^4 e'^2 a'^1$	4,64 -- 2,80
$\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{BO}_3$		$e''^2 e'^2 a'^0 \dots e''^3 e'^2 a'^1$	3,75 -- 3,00

Tabela 4.2 Configuração eletrônica do $\text{Li}_y\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{BO}_3$ onde $x=0,25; 0,5; 0,75$ e $y=0; y=1$ (e e a são as simetrias de grupo) e momento magnético calculado através do GGA e GGA+U.

4.6 TENSÃO DE CIRCUITO ABERTO DO $\text{LiMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{BO}_3$

A tensão de circuito aberto (OCV) é um parâmetro característico importante das baterias de íon de lítio, que é basicamente utilizado para analisar as alterações de energia eletrônica nos materiais dos eletrodos, para estimar o estado de carga da bateria (SOC) e gerenciar a bateria [107]. Em nossos cálculos, descobrimos que todos os valores de OCV da aproximação de GGA são pelo menos 26% inferiores aos valores de OCV obtidos a partir do GGA+U na mesma concentração.

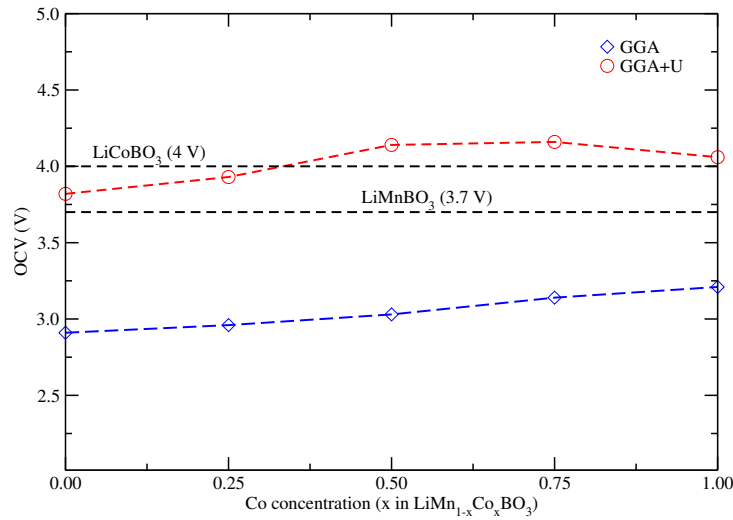


Figura 4.13 Valores experimentais (linhas tracejadas horizontais em preto) [6, 7] e valores calculados de OCV versus concentração de cobalto para os compostos à base de borato $\text{LiMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{BO}_3$ ($x = 0; 0,25; 0,5; 0,75; 1$) usando aproximações GGA e GGA+U. Utilizamos $U_P(\text{Mn}) = 4,5$ eV e $U_P(\text{Co}) = 5,7$ eV.

Nossos resultados para LiMnBO_3 e LiCoBO_3 usando GGA+U estão de acordo com os resultados apresentados pela Ref. [10]. Por outro lado, a Fig.4.13, mostra que o OCV tende a aumentar com a concentração de cobalto e o seu valor máximo (4,16 V vs.

Li^+/Li^0) é atingido com 75% de cobalto no material usando GGA+U, o que nos leva à conclusão de que os $\text{LiMn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{BO}_3$ e $\text{LiMn}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{BO}_3$ se tornam boas alternativas aos materiais catódicos, porque seu OCV excede os valores obtidos nos seguintes materiais LiMnBO_3 e LiCoBO_3 por aproximação GGA+U, lembrando que, considera-se que a bateria de íons de lítio é viável quando a sua tensão de circuito aberto é maior ou igual a 4V vs. Li^+/Li^0 [108].

Até ao momento, podemos concluir que a mistura de $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x$ ($x = 0,25; 0,5; 0,75$), faz com que os materiais delitiados se comportem como metais, podendo favorecer a condutividade durante a fase de descarga da bateria, comportamento que, de certa forma, coloca estes materiais num conjunto de elementos que concorrem para a sua utilização em cátodos de baterias de íons de lítio. Como era espectável, os *band-gaps* correspondentes às concentrações indicadas acima, estão dentro da gama dos *band-gaps* do LiMnBO_3 e LiCoBO_3 para ambas aproximações. Contudo, com 75% de cobalto, foi possível alcançar um valor de OCV mais alto quando comparado com as outras concentrações incluindo dos materiais puros, LiMnBO_3 e LiCoBO_3 .

4.7 $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{BO}_3$ ($x = 0,3; 0,5; 0,7$)

As estruturas eletrônicas de $\text{Li}_y\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{BO}_3$ ($y = 0,1$ e $x = 0,3; 0,5; 0,7$) são apresentadas nesta seção. Olhando para as densidade de estados mostradas na Fig.4.14, obtidas pela aproximação GGA, fica claro que apenas o FeBO_3 possui um pequeno *band-gap* de 0,44 eV e os outros materiais delitiados ($y=0$) exibem a tão desejada característica metálica. O pequeno *band-gap* exibido pelo FeBO_3 (Fig.4.14(j)) pode interferir levemente na condutividade eletrônica durante a descarga da bateria. No entanto, por ser uma faixa relativamente pequena, sua interferência pode ser minimizada devido ao aumento da temperatura. Por sua vez, o LiMnBO_3 e $\text{LiMn}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{BO}_3$ apresentam 2,02 eV⁶ e 0,35 eV de *band-gap*, respectivamente, enquanto outros materiais litiados exibem uma característica metálica.

De acordo com nossos cálculos, utilizando a aproximação GGA, a banda mais alta ocupada de LiMnBO_3 , Fig.4.14(a), está na faixa de -1,14 em relação a energia de Fermi, que é praticamente constituída por elétrons de spin-up nos estados d do manganês e também por uma pequena contribuição de oxigênio e boro nos estados p, enquanto a banda mais baixa desocupada é fortemente formado por spin-down nos estados d do manganês e também por uma pequena contribuição de oxigênio e boro nos estados p. No intervalo de -2,36 a -2,26 eV, encontramos a banda de valência com spin-down mais

⁶Usando o GGA, o *band-gap* do LiMnBO_3 em torno de 2 eV foi estimado e publicado pela Ref. [109]

próxima da energia de Fermi, composta principalmente por oxigênio e boro no estado p e estado d do manganês, este resultado está em conformidade com o que foi apresentado pela Ref. [10].

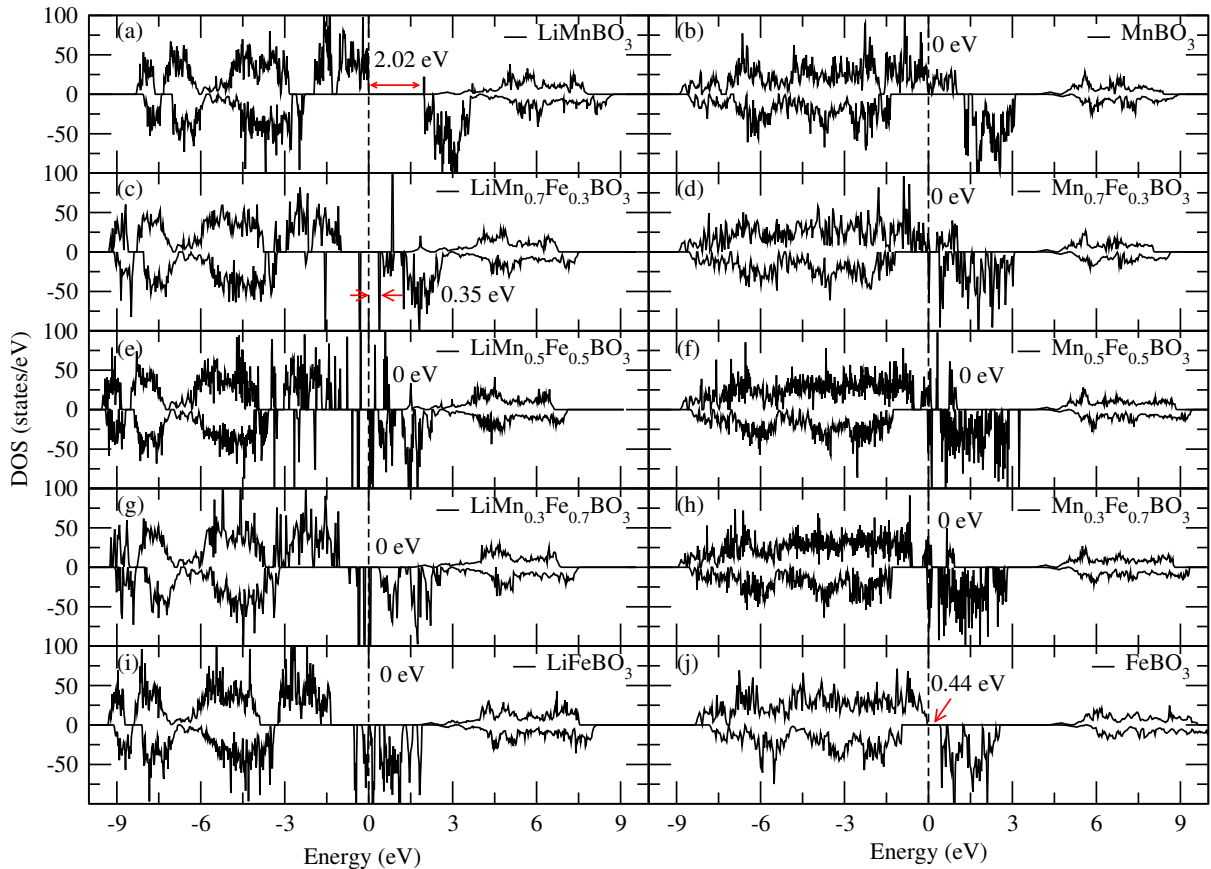


Figura 4.14 Densidade de estados do $\text{Li}_y\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{BO}_3$ ($y = 0,1$ e ($x = 0,3; 0,5; 0,7$)) obtidas através do GGA. Bandas mais altas ocupadas, bandas mais baixas desocupadas e *band-gaps* são apresentados. As linhas verticais tracejadas indicam o nível de Fermi (E_F).

Quando 30% do ferro é incorporado na estrutura, em substituição do manganês, o *gap* é reduzido e a banda mais alta ocupada (praticamente composta por elétrons de spin-down) aparece na faixa de energia entre -0,35 e -0,24 eV. Essa banda é composta em grande parte por estados d de ferro e uma pequena contribuição dos estados p de oxigênio e boro e, por sua vez, a banda mais baixa desocupada contém as mesmas características da banda de valência, Fig.4.15(a). Quando o material é delitado, nota-se uma junção entre as bandas de valência e de condução, tornando o material favorável às baterias de íons de lítio. Portanto, em torno da energia de Fermi, os estados ocupados e desocupados são simultaneamente compostos por elétrons de spin-up e down nos estados d metálico de manganês e ferro bem como por estados p de oxigênio e boro, Fig.4.15(c).

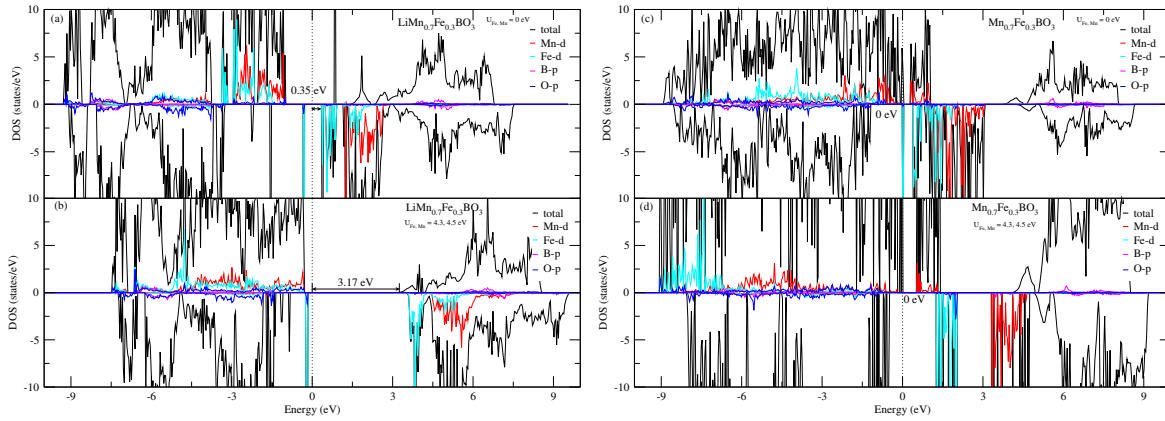


Figura 4.15 Densidade de estados totais e parciais do $\text{Li}_y\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{BO}_3$ ($y=0,1$), obtidos através do GGA e GGA+U. Nesta faixa de energia, as contribuições de Li-s, O-s, B-s, Mn/Fe-s e Mn/Fe-p são pequenas e não são mostradas. As linhas verticais tracejadas indicam o nível de Fermi (E_F).

Com 50% de ferro no material, nota-se que o gap apresentado no caso anterior (30% de ferro) desaparece, isto é, o material passa a exibir comportamento metálico e, de acordo com a Fig.4.17(a), em torno da energia de Fermi, tanto os estados mais alto ocupados assim como os mais baixos desocupados são para elétrons de spin-down com estados d metálico de manganés e p de oxigênio e boro. Os estados d de ferro ocupados com elétrons de spin-up estão à mais ou menos 0,2 eV do nível de Fermi. No entanto, quando o material é delitiado, os estados d metálico do manganés têm spin-up, enquanto os estados d metálico de ferro têm spin-down em torno do nível de Fermi. Portanto, a extração dos átomos de lítio no material permite o aparecimento de uma banda metálica em torno do nível de Fermi com spin-down e a banda metálica que tinha spin-down passou a ser uma banda de spin-up em torno do nível de Fermi, Fig.4.17(c).

Quando o material é composto por cerca de 70% de ferro, os estados d metálico de ferro com spin-down são encontrados em torno do nível de Fermi, Fig.4.18(a), mas quando o material é delitiado (Fig.4.18(c)) constatamos o aparecimento de uma nova banda de spin-up composta por estados d metálicos de manganés em torno do nível de Fermi para além da banda com spin-down composto por elétrons no estado d metálico de ferro que já existia no caso litiado.

A partir de agora, voltamos nossa atenção para análise dos resultados obtidos com a aplicação de GGA+U. Em geral, o tratamento mais preciso das correlações coulombianas através do GGA+U produz claramente, maiores *band-gaps*, em alguns casos de forma bastante dramática. Observando as densidades eletrônica de estados na Fig.4.16(a), vemos que os estados mais altos ocupados e os estados mais baixos desocupados são para

elétrons de spin-up e, ambos são separados por um *band-gap* de 3,21 eV⁷. A banda de valência mais alta ocupa a faixa de -4,47 eV a 0 eV, onde a maior contribuição vem dos elétrons de spin-up e spin-down (esta banda em particular ocupa a faixa de -4,47 eV a -1,01 eV) dos átomos de manganês nos estados d e uma pequena contribuição de oxigênio e boro nos estados p. O comportamento descrito aqui também é observado na banda de condução. No entanto, quando o material é delitiado (MnBO_3), o *band-gap* é reduzido para 0,34 eV, tornando-o num material semiconductor Fig.4.16(b) e, como foi referenciado anteriormente, este comportamento é capaz de influenciar negativamente a condutividade do material durante a fase de descarga da bateria, no entanto, esse problema pode ser superado através do aumento da temperatura. A remoção do íon de lítio no material LiMnBO_3 causa extração simultânea do elétron na banda mais alta ocupada, e a repulsão eletrostática com estados p de oxigênio será bastante aliviada [10], transformando a faixa de 0,34 a 1,40 eV na banda mais baixa desocupada, Fig.4.16(b).

Após uma substituição de 30% do manganês pelo ferro, Fig.4.16(c), constatamos que as bandas de valência e condução são separadas por um *band-gap* de 3,19 eV, e a banda de valência anteriormente formada por manganês nos orbitais d foi deslocada para a esquerda, e a banda mais alta ocupada é constituída por elétrons de spin-down, os quais são formados principalmente pelos estados d de ferro e uma pequena contribuição dos estados p de oxigênio e boro e, finalmente, pelos estados d de manganês Fig.4.15(b). A aplicação do U, no material delitiado, faz com que a banda composta majoritariamente por estados d metálico de ferro (Fig.4.15(b)) desapareça dando lugar apenas a banda com elétrons de spin-up em torno do nível de Fermi, a qual é composta por estados d metálico de manganês e p de oxigênio e boro, Fig.4.15(d).

Quando substituímos metade do manganês por ferro, Fig.4.16(e), observamos que a banda de valência, composta por elétrons de spin-up, transforma-se em banda de condução e obtemos o caráter metálico desejado para o cátodo na fase de descarga da bateria, Fig.4.16(f), como ocorreu na estrutura $\text{Mn}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{BO}_3$, Fig.4.16(d).

Inserindo cerca de 70% de ferro em substituição do Mn, Fig.4.16(g), constatamos um ligeiro aumento no *band-gap* quando comparado com o material composto por 50% de ferro. As bandas mais altas ocupadas e mais baixas desocupadas são para elétrons de spin-down e são separadas por um gap de 2,85 eV. No entanto, quando o material é delitiado, Fig.4.16(h), a banda mais alta ocupada passa a ser preenchida por elétrons de spin-up e a banda mais baixa desocupada permanece para os elétrons de spin-down e ambas as bandas são separadas por um *band-gap* de 0,88 eV.

⁷*Band-gaps* de 3,05 eV e 3,15 eV com $U=3,9$ eV e 4,3 eV, respectivamente, foram relatados pelas Ref. [10, 109]

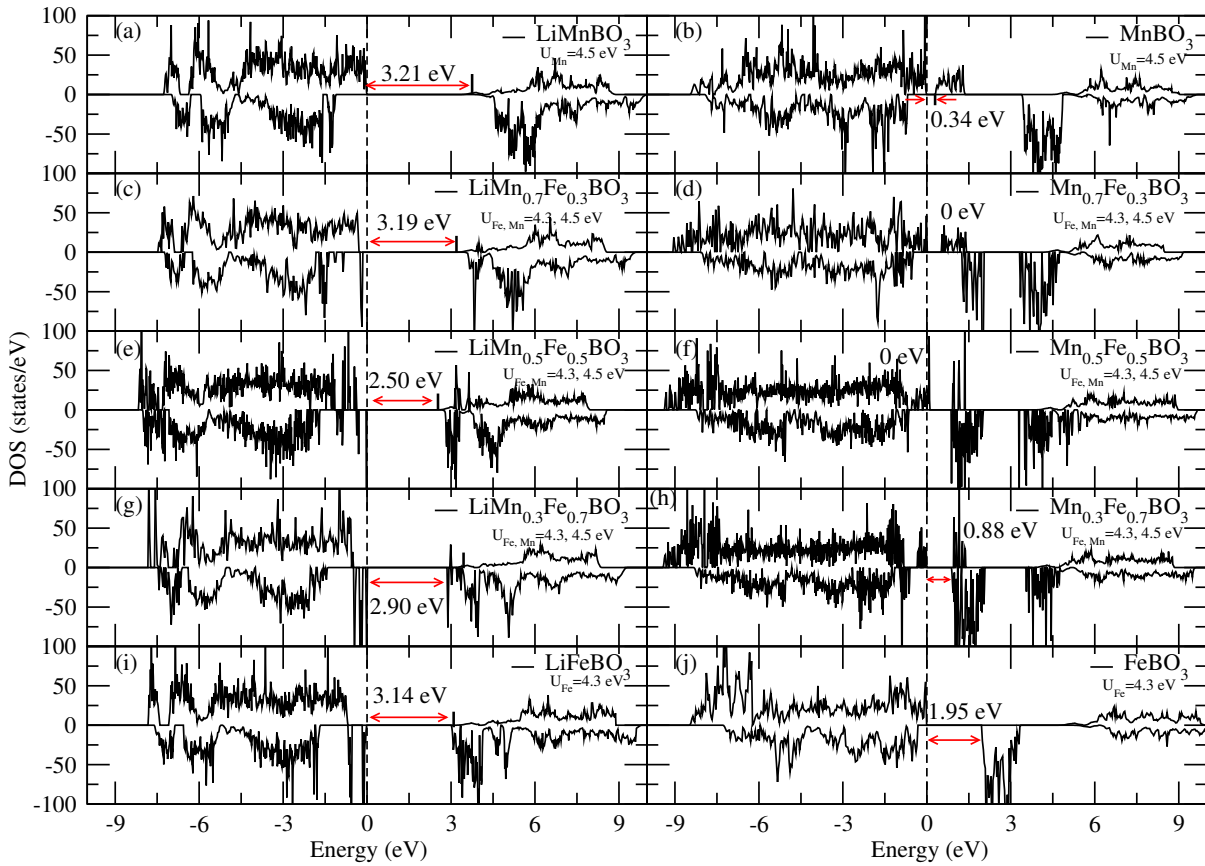


Figura 4.16 Densidade de estados do $\text{Li}_y\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{BO}_3$ ($y = 0,1$ e $x = 0,3; 0,5; 0,7$) obtidas através do GGA+U. Bandas mais altas ocupadas, bandas mais baixas desocupadas e *band-gaps* são apresentados. As linhas verticais tracejadas indicam o nível de Fermi (E_F).

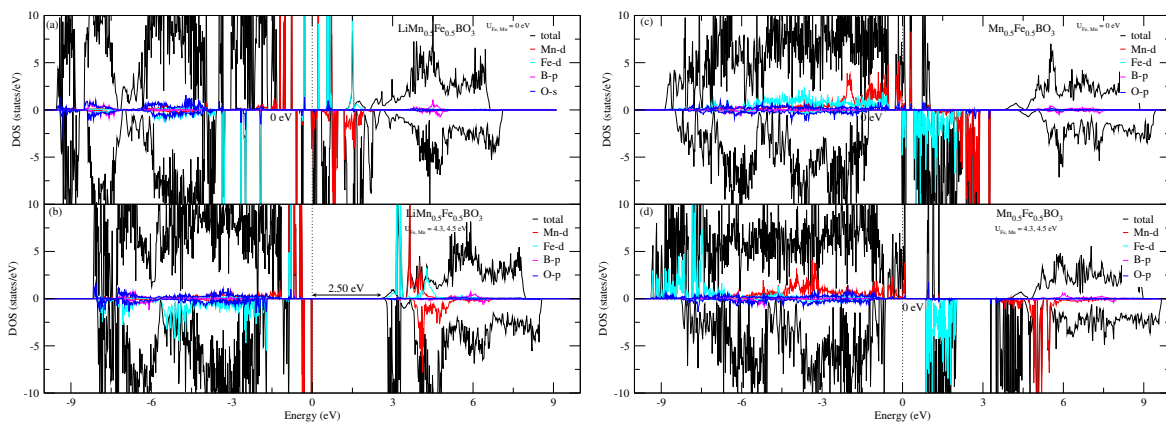


Figura 4.17 Densidade de estados totais e parciais do $\text{Li}_y\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{BO}_3$ ($y=0,1$), obtidos através do GGA e GGA+U. Nesta faixa de energia, as contribuições de Li-s, O-s, B-s, Mn/Fe-s e Mn/Fe-p são pequenas e não são mostradas. As linhas verticais tracejadas indicam o nível de Fermi (E_F).

No caso do LiFeBO_3 , observamos que as bandas mais altas ocupadas e as mais baixas desocupadas são para elétrons de spin-down, Fig.4.16(i). No entanto, devido ao processo de delitiação, a banda de valência preenchida com elétrons de spin-up torna-se numa banda de condução disponível para elétrons de spin-down, Fig.4.16(j). De acordo com nossos cálculos, para materiais LiFeBO_3 e FeBO_3 , as bandas mais altas ocupadas, bem como as bandas mais baixas desocupadas, são formadas principalmente pelos estados d de ferro e também uma pequena quantidade de oxigênio e boro nos estados p.

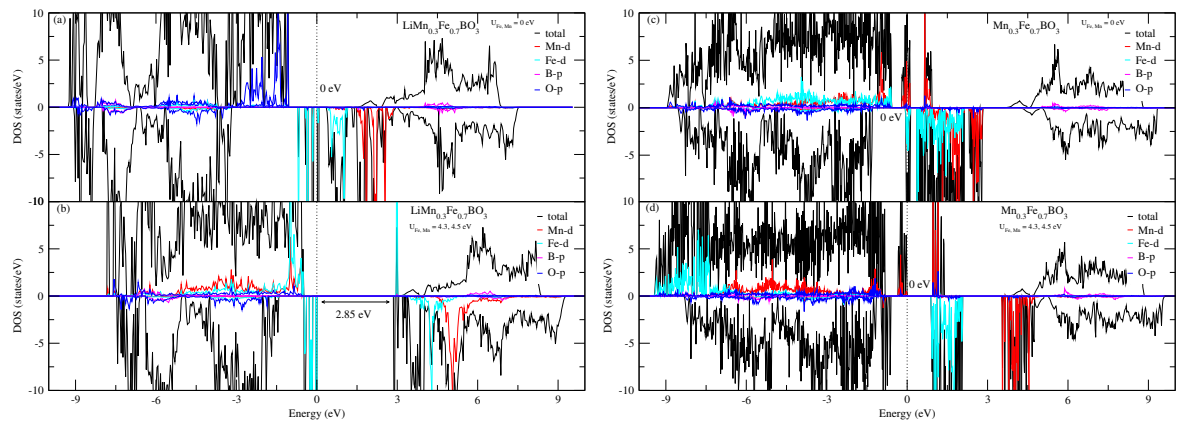


Figura 4.18 Densidade de estados totais e parciais do $\text{Li}_y\text{Mn}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{BO}_3$ ($y=0,1$), obtidos através do GGA e GGA+U. Nesta faixa de energia, as contribuições de Li-s, O-s, B-s, Mn/Fe-s e Mn/Fe-p são pequenas e não são mostradas. As linhas verticais tracejadas indicam o nível de Fermi (E_F).

4.8 OCUPAÇÃO ELETRÔNICA E MOMENTO MAGNÉTICO DO COMPOSTO $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{BO}_3$

À semelhança do que ocorreu com o $\text{Li}_y\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{BO}_3$, no $\text{Li}_y\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{BO}_3$ foram observadas algumas mudanças inerentes à estrutura eletrônica durante o processo de litiação ($y=1$) e delitiação ($y=0$). Neste caso, quando o material é delitiado, $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{BO}_3$, o elétron desemparelhado no orbital d_{z^2} do manganês e o elétron emparelhado, com spin-down, no orbital d_{yz} do ferro serão simultaneamente removidos, Fig.4.19.

Quando o elétron desemparelhado no orbital d_{z^2} do manganês é removido, a repulsão eletrostática com o orbital 2p do oxigênio ao longo do eixo z, passa a ser menos intensa. Entretanto, este fenômeno já não se verifica após a remoção do elétron emparelhado no orbital d_{xz} , na banda com menor energia no orbital d do ferro, devido à falta de sobreposição com os íons de oxigênio neste plano, pois, os íons de oxigênio alinham-se sobre os eixos xyz.

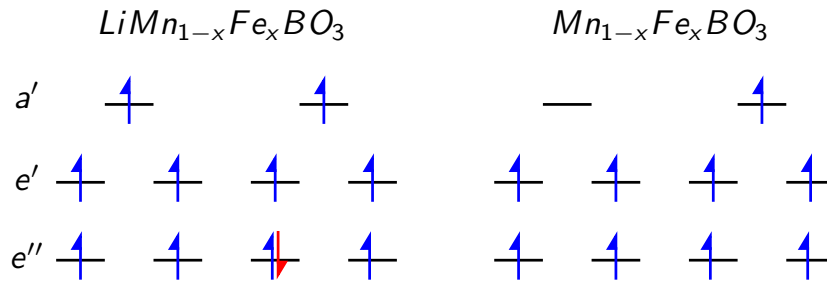


Figura 4.19 Esquema de níveis de energia e a respectiva ocupação eletrônica do $\text{Li}_y\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{BO}_3$ onde $x=0,3; 0,5; 0,7$ e $y=0; y=1$

	Aproximação	Configuração eletrônica	Momento magnético (μB)
$\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{BO}_3$	GGA	$e''^2 e'^2 a'^1 _ e''^3 e'^2 a'^1$	4,38 -- 3,54
$\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{BO}_3$		$e''^2 e'^2 a'^0 _ e''^2 e'^2 a'^1$	3,34 -- 3,90
$\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{BO}_3$	GGA+U	$e''^2 e'^2 a'^1 _ e''^3 e'^2 a'^1$	4,64 -- 3,74
$\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{BO}_3$		$e''^2 e'^2 a'^0 _ e''^2 e'^2 a'^1$	3,87 -- 4,28

Tabela 4.3 Configuração eletrônica do $\text{Li}_y\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{BO}_3$ onde $x=0,3; 0,5; 0,7$ e $y=0; y=1$ (e e a são as simetrias de grupo) e momento magnético calculado através do GGA e GGA+U.

O momento magnético calculado no $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{BO}_3$ é de cerca de +4,38/+3,54 e +4,64/+3,74 para Mn/Fe usando o GGA e GGA+U, respectivamente. Entretanto, como era espectável e à semelhança do que aconteceu com o $\text{LiMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{BO}_3$, o momento calculado através do GGA+U é relativamente maior em relação ao momento calculado através do GGA. Por outro lado, o momento magnético calculado em materiais delitiados é de cerca de +3,34/+3,90 e +3,87/+4,28 para Mn/Fe através do GGA e GGA+U e, à semelhança do que se verificou no caso de materiais litiados, o momento calculado através do GGA+U é relativamente maior que o do GGA, vide tabela 4.3. Os resultados aqui apresentados são similares aos que foram relatados na ref. [110].

4.9 TENSÃO DE CIRCUITO ABERTO DO $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{BO}_3$

O OCV calculado através do GGA e GGA+U é apresentado na Fig.4.30. Entretanto, os nossos resultados estão em concordância com os resultados experimentais. O OCV do sistema LiMnBO_3 é de 2,91 V vs. Li^+/Li^0 e 3,82 V vs. Li^+/Li^0 para GGA e GGA+U, respectivamente, e quando o manganês é completamente substituído por ferro, o OCV calculado é de 2,67 V vs. Li^+/Li^0 e 3,01 V vs. Li^+/Li^0 para GGA e GGA+U, respecti-

vamente. Por outro lado, o $\text{LiMn}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{BO}_3$ exibe um valor de OCV mais alto quando comparado com o de outras misturas obtido através do GGA e GGA+U. Isso significa que, usando GGA+U e substituindo 30% de ferro por manganês no sistema (LiFeBO_3), é possível aumentar OCV de 3,01 V vs. Li^+/Li^0 a 3,62 V vs. Li^+/Li^0 .

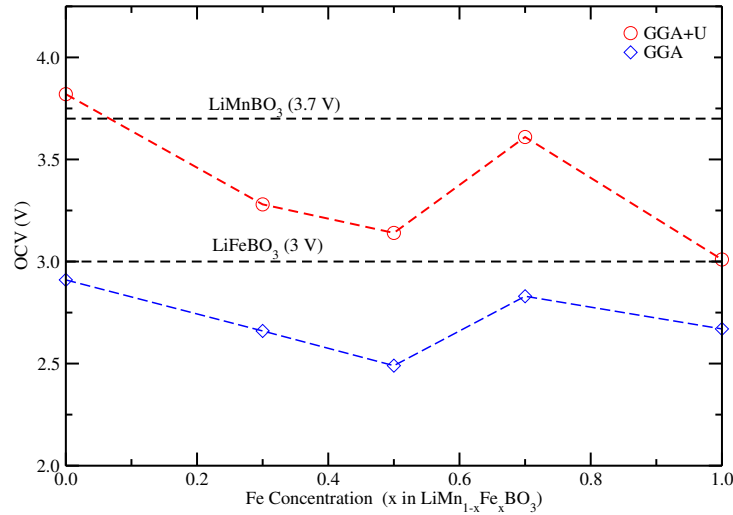


Figura 4.20 Valores experimentais (linhas tracejadas horizontais em preto) [7, 8] e valores calculados de OCV versus concentração de ferro para os compostos à base de borato $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{BO}_3$ ($x = 0; 0,3; 0,5; 0,7; 1$) usando aproximações GGA e GGA+U. Utilizamos $U_P(\text{Fe}) = 4,3$ eV e $U_P(\text{Mn}) = 4,5$ eV.

Esse valor é, portanto, mais baixo quando comparado ao OCV do LiMnBO_3 , mas é relativamente expressivo para aqueles que desejam tirar vantagem do aumento da condutividade do ferro e da maior densidade de energia do manganês. Colocando 50% de cada material, deve-se notar que, no caso de GGA, o valor de OCV é menor que os valores obtidos para $x = 0$ e 1 respectivamente, no entanto, ao usar GGA+U na mesma estrutura, o OCV (3,15 V vs. Li^+/Li^0) encontra-se entre os valores de LiMnBO_3 e LiFeBO_3 .

4.10 $\text{LiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{BO}_3$ ($x = 0, 3; 0, 5; 0, 7$)

Ao longo dos últimos anos, tem sido notório o desenvolvimento de vários materiais catódicos para serem usados em baterias de íons de lítio com mais enfoque nos fosfatos, por conta da sua maior segurança e baixo custo, porém, estes compostos apresentam uma desvantagem no que diz respeito à capacidade específica. Por isso, pesquisas de materiais à base de boratos envolvendo metais de transição têm sido levados a cabo com intuito de melhorar a capacidade específica das baterias. Apesar da sua melhor condutividade, o baixo potencial redox do par $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ limita a densidade de energia do LiFeBO_3 . Por

outro lado, o LiCoBO_3 apresenta uma densidade de energia maior quando comparada com a do LiFeBO_3 devido ao elevado potencial redox do par $\text{Co}^{+2}/\text{Co}^{+3}$, no entanto, resultados experimentais destacam a sua fraca capacidade de reversibilidade. Para minimizar as limitações acima destacadas, realizamos estudos de propriedades físicas de um sistema composto simultaneamente por dois metais de transição nomeadamente ferro e cobalto.

A Fig.4.21 ilustra resultados obtidos através do GGA para o sistema $\text{Li}_y\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{BO}_3$ ($y = 0,1$ e $x = 0; 0,3; 0,5; 0,7; 1$). Portanto, nesta figura, são apresentadas as densidades de estado dos compostos totalmente litiados ($y = 1$) e delitiados ($y = 0$). A Fig.4.21 (a) representa a densidade do estado do material puro cujo metal de transição é o ferro. Os estados metálicos mais altos ocupados e mais baixos desocupados estão para elétrons de spin-down. No entanto, quando o material é delitiado, Fig.4.21 (b), passa a se comportar como um semicondutor onde a extração do lítio no sistema provoca uma abertura de um gap(0,44 eV) e os estados mais altos passam a ser ocupados por elétrons de spin-up e os estados mais baixos desocupados permanecem estando disponíveis para elétrons de spin-down como aconteceu no caso litiado. Por outro lado, quando se incorpora 30% do cobalto em substituição do ferro no sistema, $\text{LiFe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{BO}_3$, verifica-se que os estados metálicos mais altos ocupados e mais baixos desocupados são para elétrons de spin-down e, no caso do $\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{BO}_3$, os estados mais altos são ocupados por elétrons de spin-up enquanto que os estados mais baixos desocupados são para elétrons de spin-down. Vale salientar que, para este último caso, ambas bandas são separadas por um gap de 0,1 eV. No entanto, uma interferência negativa que pode ser causada por esta pequeno gap pode ser eliminada com o aumento da temperatura.

A Fig.4.22 mostra as densidade de estados totais e projetadas do $\text{LiFe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{BO}_3$ e $\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{BO}_3$. No caso do material litiado, percebe-se que os estados metálicos mais altos ocupados e os mais baixos desocupados são resultado da hibridação dos estados d do cobalto e p do boro e oxigênio. Porém, em torno da energia de Fermi, há uma pequena contribuição dos estados d do ferro. Entretanto, a delitiação do material, $\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{BO}_3$, faz com que a banda de valência ocupe a faixa de -0,54 à 0 eV, e esta banda é resultado da hibridação dos estados d do cobalto e ferro e p do boro e oxigênio. Por outro lado, o fundo da banda de condução é maioritariamente composto por estados d cobalto.

Na figura 4.23, são apresentadas as densidade de estados totais e parciais dos materiais litiados e delitiados, respetivamente. Como se pode ver, nesta figura, os estados metálicos mais altos ocupados e mais baixos desocupados do $\text{LiFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{BO}_3$ são resultado da hibridação dos estados d do ferro e cobalto e p do oxigênio e boro. No caso do

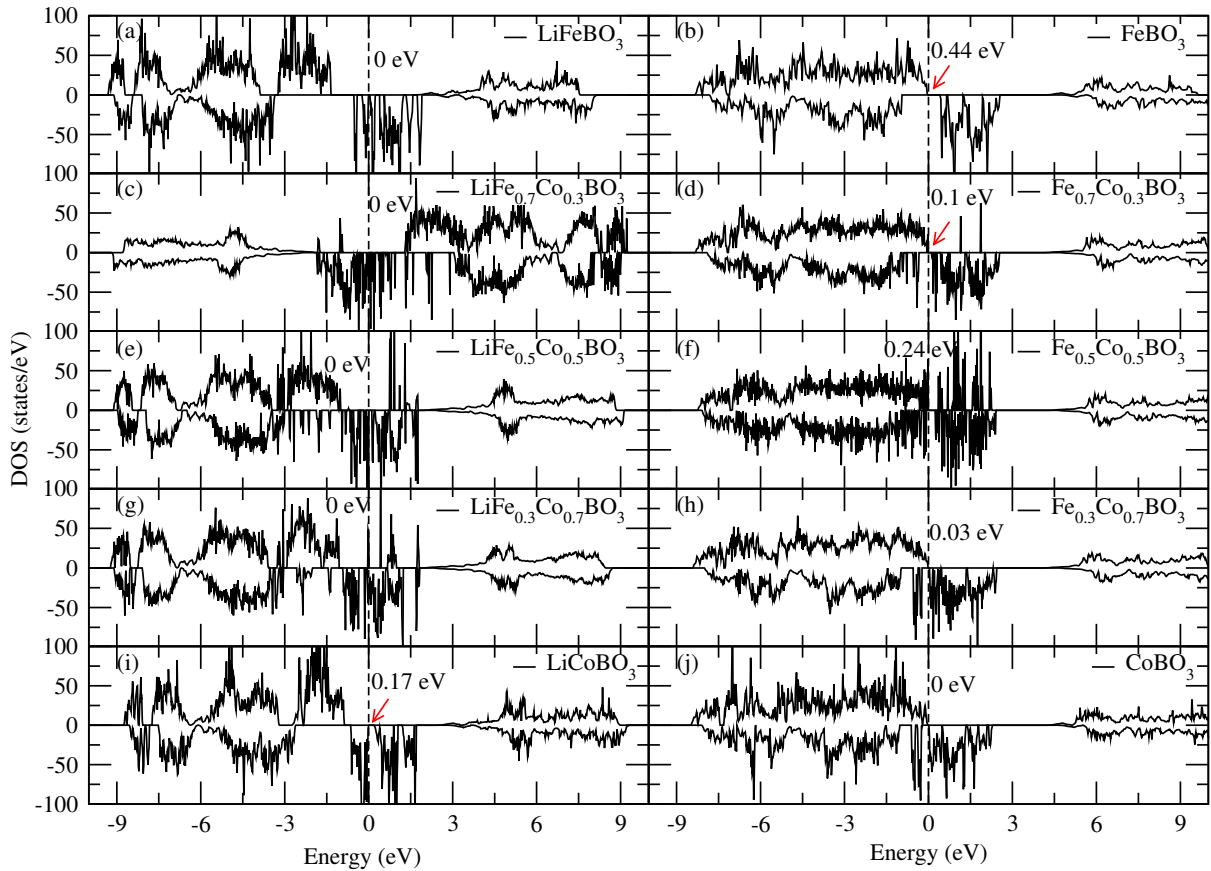


Figura 4.21 Densidade de estados do $\text{Li}_y\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{BO}_3$ ($y = 0,1$ e $x = 0,3; 0,5; 0,7$) obtidas através do GGA. Bandas mais altas ocupadas, bandas mais baixas desocupadas e *band-gaps* são apresentados. As linhas verticais tracejadas indicam o nível de Fermi (E_F).

$\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{BO}_3$ verifica-se que o topo da banda de valência é maioritariamente constituído pelos estados d do ferro e cobalto e p do boro e oxigênio e o fundo da banda de condução fica disponível aos estados d de ferro e cobalto assim como estados p de oxigênio e boro com spin-down. Como ocorreu no caso em que substituímos 30% do ferro pelo cobalto, quando o material é delitiado passa a comportar-se como um semiconductor e o topo da banda de valência passa a ser ocupado por elétrons de spin-up.

Na figura 4.24, ilustra-se as densidade de estados projetadas e totais das misturas litiadas e delitiadas com 70% de cobalto em substituição ao ferro. O $\text{LiFe}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{BO}_3$ exhibe características metálicas, sendo que as bandas de condução e de valência em torno da energia de Fermi são compostos pela hibridação dos estados d de ferro e cobalto e estados p do boro e oxigênio. Quando o material é delitiado, passa a se comportar como um semiconductor e a banda de valência que ocupa a faixa de -7,21 à 0 eV é constituído pela hibridação dos estados d do ferro e cobalto e p do boro e oxigênio. Por sua vez, o

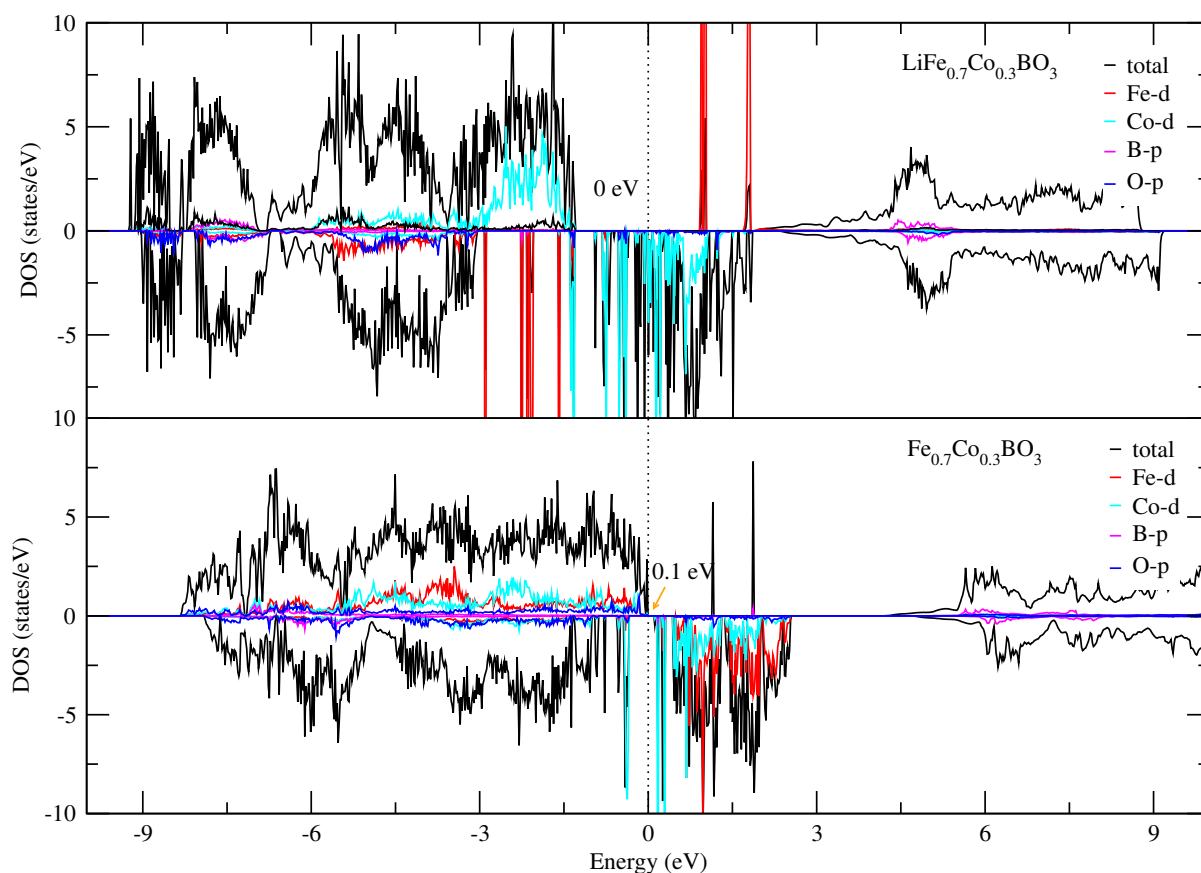


Figura 4.22 Densidade de estados totais e parciais do $\text{Li}_y\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{BO}_3$ ($y = 0;1$) obtidas através do GGA. Bandas mais altas ocupadas, bandas mais baixas desocupadas e *band-gaps* são apresentados. Nesta faixa de energia, as contribuições de Li-s, O-s, B-s, Fe/Co-s e Fe/Co-p são pequenas e não são mostradas.

fundo da banda de condução fica disponível maioritariamente à estados de spin-down do cobalto com uma pequena contribuição dos estados p de boro e oxigênio, respetivamente.

É sobejamente sabido que o comportamento semiconductor exibido pelos materiais delitiados pode interferir negativamente na condutividade do material [10], mas como o gap é relativamente menor, este problema pode ser ultrapassado com o aumento da temperatura.

Geralmente, a aproximação do gradiente generalizado não oferece bons resultados quando lida-se com sistemas fortemente localizados como é o caso de elétrons d de metais de transição em fosfatos e boratos. Portanto, para calcular as propriedades estruturais e eletrônicas com precisão para compostos à base de boratos recorre-se ao GGA+U e, no nosso caso em concreto, os termos de Hubbard adotados como referência são 4,3 e 5,7 eV para o ferro e cobalto, respetivamente.

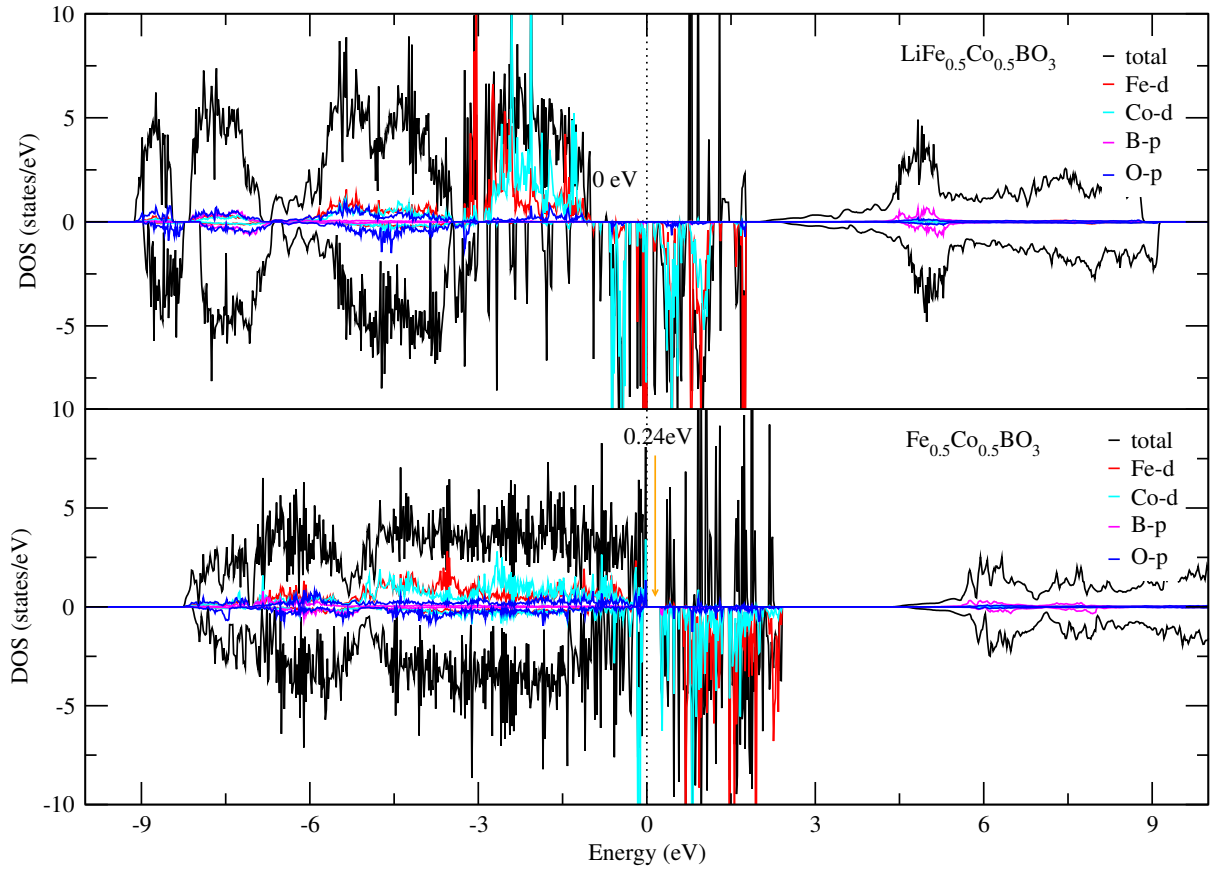


Figura 4.23 Densidade de estados totais e parciais do $\text{Li}_y\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{BO}_3$ ($y = 0,1$) obtidas através do GGA. Bandas mais altas ocupadas, bandas mais baixas desocupadas e *band-gaps* são apresentados. Nesta faixa de energia, as contribuições de Li-s, O-s, B-s, Fe/Co-s e Fe/Co-p são pequenas e não são mostradas. As linhas verticais tracejadas indicam o nível de Fermi (E_F).

A figura 4.25 mostra os resultados do $\text{Li}_y\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{BO}_3$ ($y = 0,1$ e $x = 0,3; 0,5; 0,7$) obtidos através do GGA+U. Quando se aplica o U no material contendo 30% de cobalto, Fig.4.25 (c), nota-se abertura de um gap de 2,20 eV e os estados mais altos ocupados quanto os mais baixos desocupados estão para elétrons de spin-down. No caso do material delitiado, Fig.4.25 (d), os estados mais altos ocupados por elétrons de spin-up e os estados mais baixos desocupados por elétrons de spin-down são separados por um band-gap de 1,23 eV. O comportamento exibido pelos materiais litiados e delitiados com 30% de cobalto repete-se quando se aumenta a concentração do cobalto para 50% e 70% onde, nestes casos, os gaps são 2,68; 1,25; 2,43 e 1,14 eV, figuras 4.25 (e), (f), (g) e (h), respectivamente.

O topo da banda de valência do $\text{LiFe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{BO}_3$ é praticamente populado por elétrons do orbital d com spin-down do ferro e a banda de condução fica disponível para elétrons

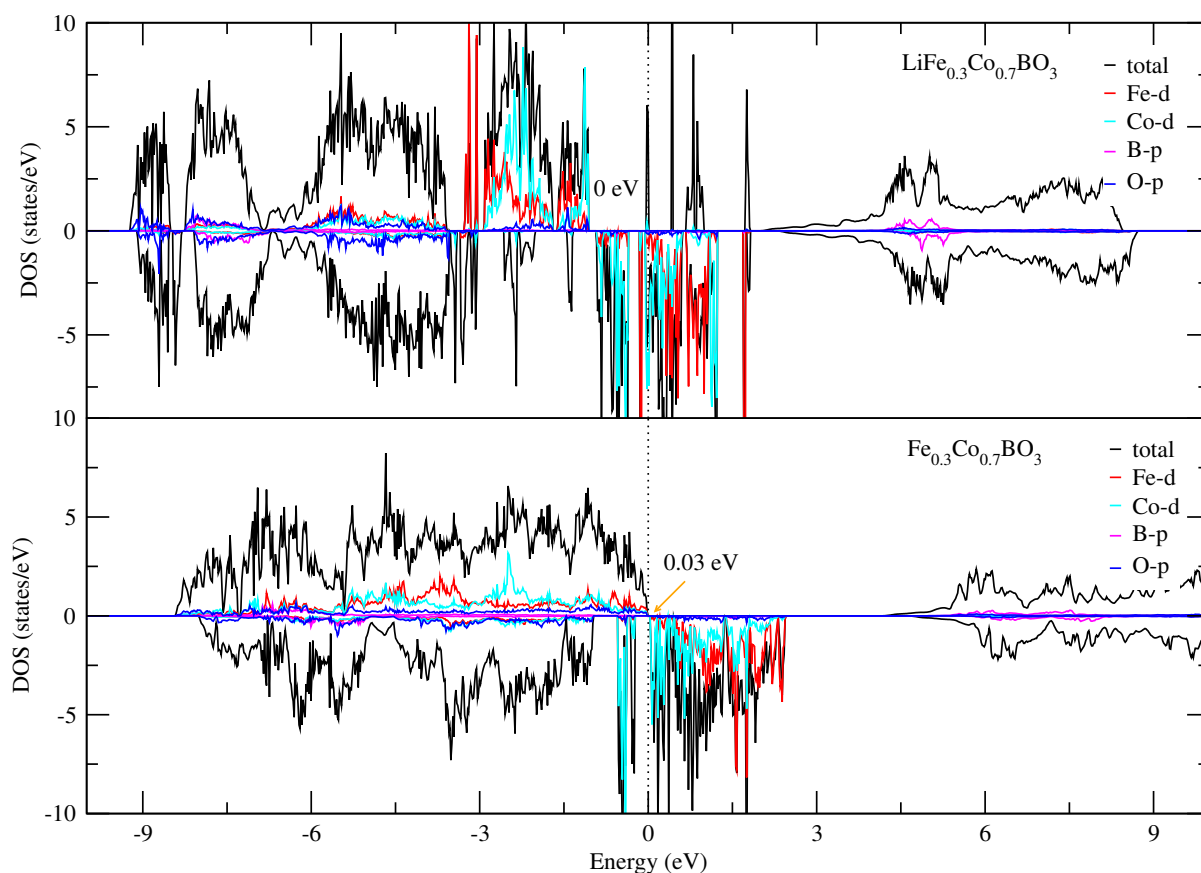


Figura 4.24 Densidade de estados totais e parciais do $\text{Li}_y\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{BO}_3$ ($y = 0,1$) obtidas através do GGA. Bandas mais altas ocupadas, bandas mais baixas desocupadas e *band-gaps* são apresentados. Nesta faixa de energia, as contribuições de Li-s, O-s, B-s, Fe/Co-s e Fe/Co-p são pequenas e não são mostradas. As linhas verticais tracejadas indicam o nível de Fermi (E_F).

do orbital d com spin-down do cobalto. No entanto, quando o material é delitiado, $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{BO}_3$, os elétrons do orbital d do cobalto com spin-up passam a ocupar o topo da banda de valência enquanto que o fundo da banda de condução continua disponível para os elétrons do orbital d do cobalto com spin-down, ver figura 4.26.

Por sua vez, quando 50% do cobalto é incorporado no sistema em substituição ao ferro, constata-se que este composto apresenta características similares as que são apresentadas pelo composto litiado com 30% de cobalto, ou seja, os estados mais altos do $\text{LiFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{BO}_3$ são ocupados por elétrons do orbital d com spin-down do ferro e os estados mais baixos desocupados estão disponíveis para os elétrons do orbital d com spin-down do cobalto. No entanto, quando o material é delitiado, $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{BO}_3$, os estados mais altos são ocupados por elétrons do orbital d com spin-up de ferro enquanto os estados mais baixos desocupados permanecem disponíveis para os elétrons do spin-down

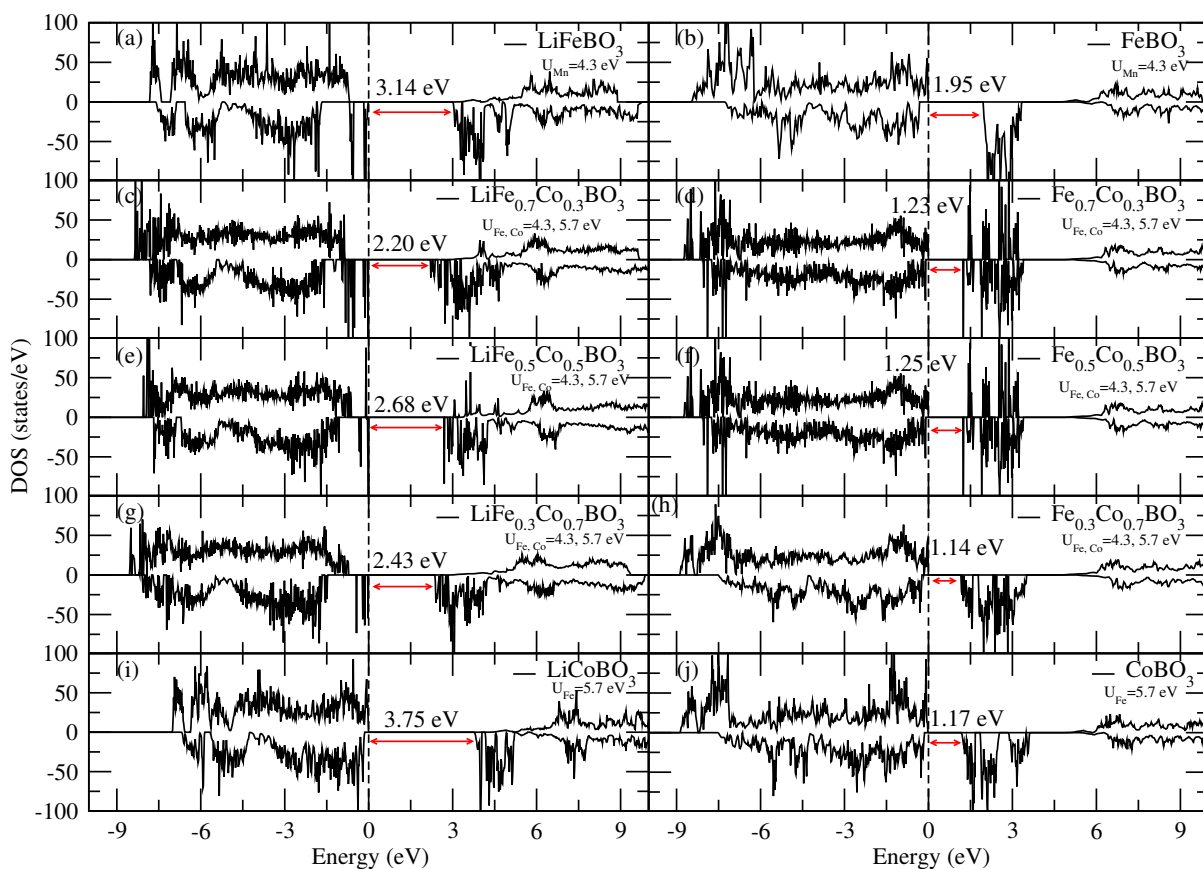


Figura 4.25 Densidade de estados do $\text{Li}_y\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{BO}_3$ ($y = 0,1$ e $x = 0,3; 0,5; 0,7$) obtidas através do GGA+U. Bandas mais altas ocupadas, bandas mais baixas desocupadas e *band-gaps* são apresentados. As linhas verticais tracejadas indicam o nível de Fermi (E_F).

do cobalto, Fig.4.27.

No caso de 70% de cobalto no material, nota-se que em torno do nível de fermi, tanto os estados mais altos ocupados quanto os estados mais baixos desocupados mantêm o mesmo comportamento exibido nas duas últimas concentrações, Fig.4.28.

Em suma, constatamos que o maior poder de condutividade do ferro quando comparado com o cobalto faz-se sentir no $\text{Li}_y\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{BO}_3$ ($x = 0,3; 0,5; 0,7$), visto que, o topo da banda de valência é predominantemente ocupado por elétrons de spin-down (para $y=1$) e spin-up (para $y=0$) do ferro.

4.11 OCUPAÇÃO ELETRÔNICA E MOMENTO MAGNÉTICO DO COMPOSTO $\text{LiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{BO}_3$

Assim como nas misturas envolvendo Mn/Co e Mn/Fe, notamos algumas mudanças em relação à estrutura eletrônica durante o processo de delitiação do $\text{Li}_y\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{BO}_3$. No

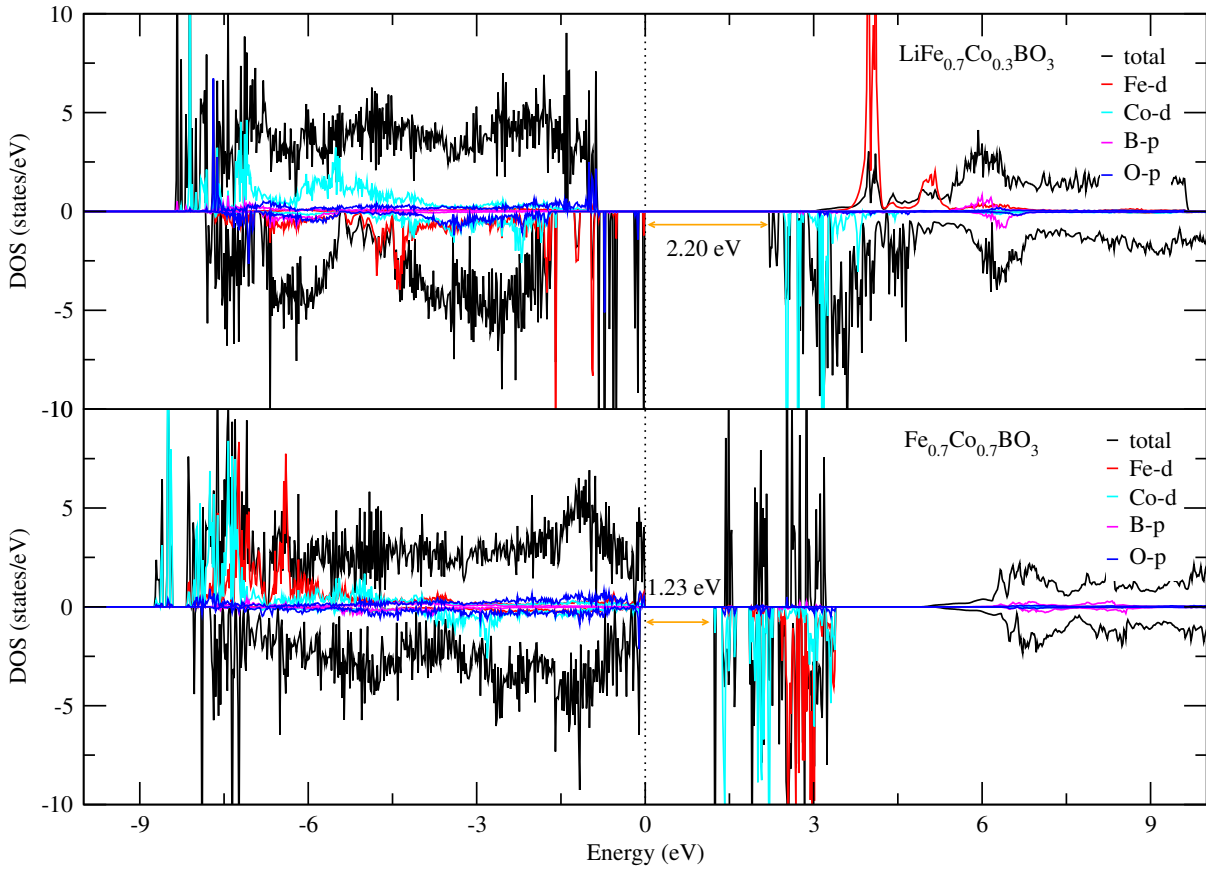


Figura 4.26 Densidade de estados totais e parciais do $\text{Li}_y\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{BO}_3$ ($y = 0,1$) obtidas através do GGA+U ($U_{\text{Fe},\text{Co}}=4,3; 5,7$ eV). Bandas mais altas ocupadas, bandas mais baixas desocupadas e *band-gaps* são apresentados. Nesta faixa de energia, as contribuições de Li-s, O-s, B-s, Fe/Co-s e Fe/Co-p são pequenas e não são mostradas. As linhas verticais tracejadas indicam o nível de Fermi (E_F).

caso presente, quando o material é delitiado, $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{BO}_3$, os elétrons emparelhados nos orbitais d_{xz} e d_{yz} do ferro e cobalto, respectivamente, com spin-down, serão simultaneamente removidos, Fig.4.29.

A remoção de elétrons nos orbitais d_{xz} e d_{yz} não causa nenhuma alteração na intensidade da força repulsiva, já que nessas direções não há sobreposição com os orbitais 2p de oxigênio. Lembrando que os orbitais p do oxigênio estão localizados ao longo dos eixos de coordenadas, Fig.4.2, enquanto os orbitais d_{xz} e d_{yz} estão nos planos, Fig.4.3.

Após o cálculo do momento magnético total para este composto, constatamos que o momento magnético total é relativamente subestimado pelo GGA quando comparado ao GGA+U porém, de acordo com a Ref. [111], a subestimação em relação aos valores experimentais é uma consequência bem conhecida do cancelamento incompleto da auto-interação resultante do GGA.

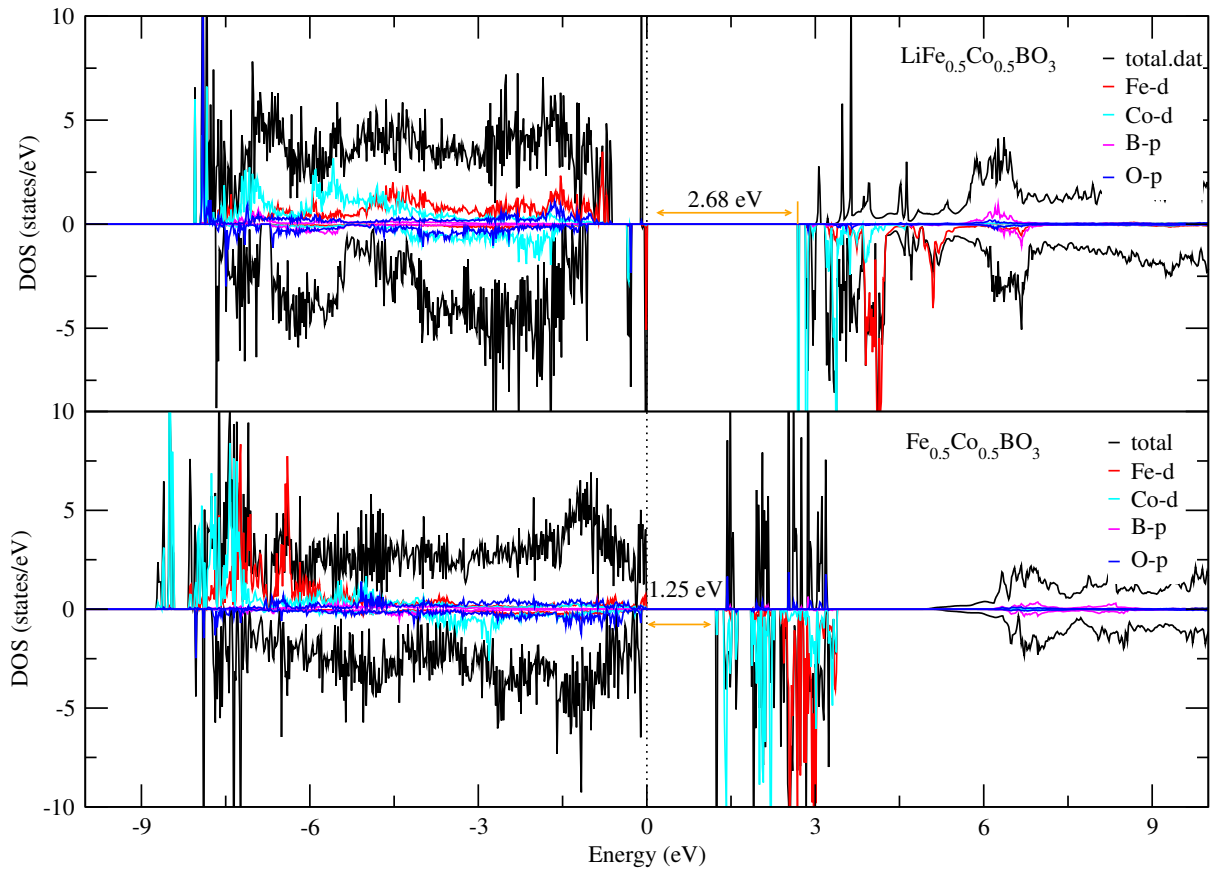


Figura 4.27 Densidade de estados totais e parciais do $\text{Li}_y\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{BO}_3$ ($y = 0,1$) obtidas através do GGA+U ($U_{\text{Fe,Co}}=4,3; 5,7$ eV). Bandas mais altas ocupadas, bandas mais baixas desocupadas e *band-gaps* são apresentados. Nesta faixa de energia, as contribuições de Li-s, O-s, B-s, Fe/Co-s e Fe/Co-p são pequenas e não são mostradas. As linhas verticais tracejadas indicam o nível de Fermi (E_F).

	Aproximação	Configuração eletrônica	Momento magnético (μ_B)
$\text{LiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{BO}_3$	GGA	$e''^3 e'^2 a'^1 _ e''^4 e'^2 a'^1$	3,58 _ 2,83
$\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{BO}_3$		$e''^2 e'^2 a'^1 _ e''^3 e'^2 a'^1$	3,96 _ 2,87
$\text{LiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{BO}_3$	GGA+U	$e''^3 e'^2 a'^1 _ e''^4 e'^2 a'^1$	3,74 _ 2,79
$\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{BO}_3$		$e''^2 e'^2 a'^1 _ e''^3 e'^2 a'^1$	4,28 _ 3,20

Tabela 4.4 Configuração eletrônica do $\text{Li}_y\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{BO}_3$ onde $x=0,3; 0,5; 0,7$ e $y=0; y=1$ (e e a são as simetrias de grupo) e momento magnético calculado através do GGA e GGA+U.

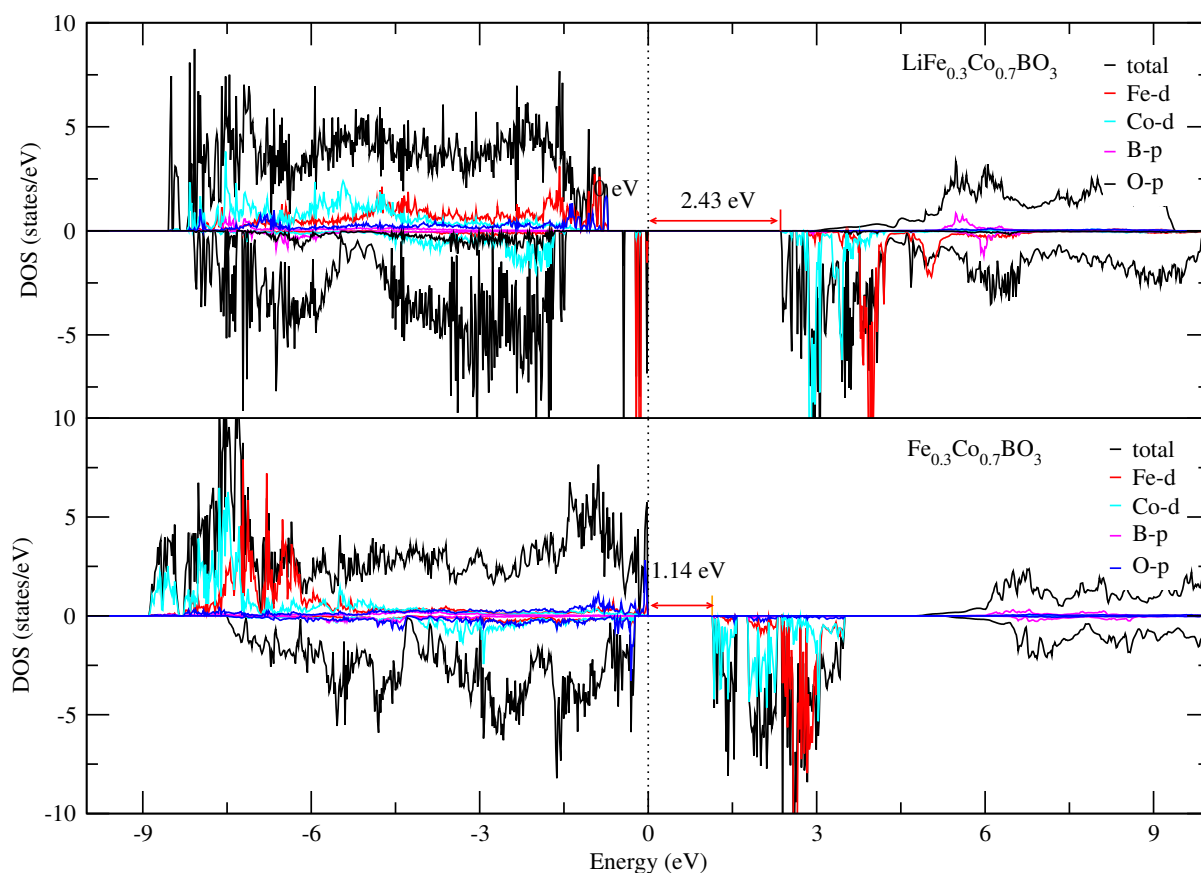


Figura 4.28 Densidade de estados totais e parciais do $\text{Li}_y\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{BO}_3$ ($y = 0,1$) obtidas através do GGA+U ($U_{\text{Fe},\text{Co}}=4,3; 5,7$ eV). Bandas mais altas ocupadas, bandas mais baixas desocupadas e *band-gaps* são apresentados. Nesta faixa de energia, as contribuições de Li-s, O-s, B-s, Fe/Co-s e Fe/Co-p são pequenas e não são mostradas. As linhas verticais tracejadas indicam o nível de Fermi (E_F).

4.12 TENSÃO DE CIRCUITO ABERTO DO $\text{LiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{BO}_3$

Conforme indicado nas seções anteriores, a tensão de circuito aberto desempenha um papel extremamente importante na avaliação e monitoramento do desempenho da bateria. Por essa razão, fizemos o cálculo de OCV para o composto $\text{LiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{BO}_3$ em diferentes concentrações, onde constatamos que os cálculos realizados com GGA+U fornecem bons resultados de OCV do que do GGA. Isso ocorre porque o GGA não leva em consideração o efeito da forte correlação nos estados d do metal de transição e, como consequência, a energia de desestabilização de compostos não liados e liados é subestimada [112]. Por outro lado, observa-se que os valores de OCV das misturas, tanto para GGA quanto para GGA+U, encontram-se entre os valores de OCVs dos materiais puros.

Como se pode ver através da Fig.4.30, o valor de OCV cresce com o aumento da

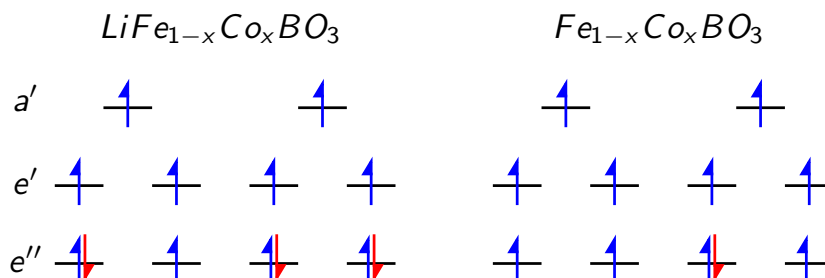


Figura 4.29 Esquema de níveis de energia e a respectiva ocupação eletrônica do $\text{Li}_y\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{BO}_3$ ($y=0$; $y=1$)

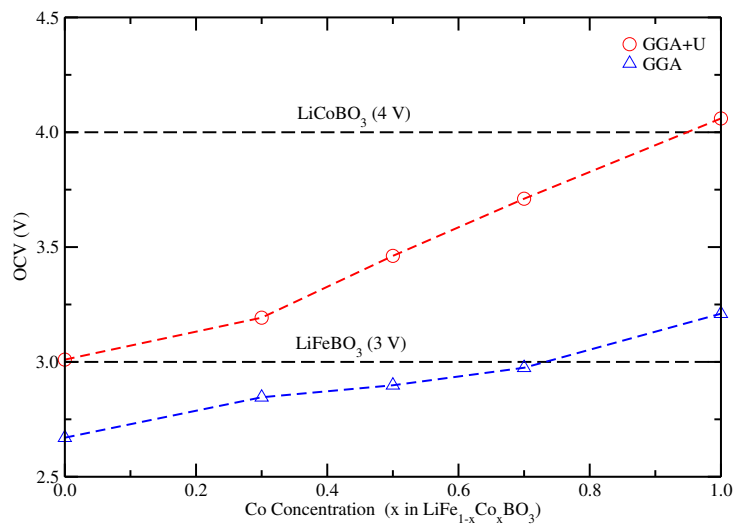


Figura 4.30 Valores experimentais (linhas tracejadas horizontais em preto) [6, 8] e valores calculados de OCV versus concentração de cobalto para os compostos à base de borato $\text{LiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{BO}_3$ ($x = 0; 0,3; 0,5; 0,7; 1$) usando aproximações GGA e GGA+U. Utilizamos $U_P(\text{Fe}) = 4,3 \text{ eV}$ e $U_P(\text{Co}) = 5,7 \text{ eV}$.

concentração do cobalto no material.

De acordo com nossos cálculos, conclui-se que o íon de lítio está totalmente ionizado, conforme revelado pela ausência de estados 2s próximos à energia de Fermi nos compostos $\text{LiM}_{1-x}\text{M}'_x\text{BO}_3$ ($M/M' = \text{Fe, Mn, Co}$) e, por outro lado, o alto grau de hibridização que se nota nestes compostos revela uma forte interação covalente entre os íons dos metais de transição e oxigênio, resultados semelhantes foram relatados nas referências [94, 113–116].

Neste capítulo apresentamos as principais conclusões e algumas sugestões para trabalhos futuros.

CONCLUSÕES

5.1 CONCLUSÕES E PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Cálculos dos primeiros princípios utilizando a aproximação GGA e GGA+U para o termo de troca e correlação foram usados para investigar propriedades físicas dos compostos $\text{LiM}_{1-x}\text{M}'_x\text{BO}_3$ ($\text{M}/\text{M}' = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}$) em diferentes concentrações.

De modo geral conclui-se que os resultados obtidos neste estudo estão de acordo com os resultados experimentais.

A maioria das misturas, $\text{M}_{1-x}\text{M}'_x\text{BO}_3$, para GGA e GGA + U, têm o comportamento metálico desejado para materiais catódicos a serem usados em baterias de íons de lítio, e os pequenos band-gaps apresentados por alguns desses materiais podem de alguma forma interferir na condutividade do material, mas esses problemas podem ser facilmente superados com base no aumento de temperatura semelhante ao que foi relatado na literatura.

Nossos cálculos revelam que os estados mais altos ocupados e os estados mais baixos desocupados são resultado de uma forte hibridização entre os orbitais 3d de Mn, Fe e Co e os orbitais 2p de oxigênio e boro. Por outro lado, as bandas 2s do Li apresentam uma considerável dispersão, dando entender que estão envolvidas em ligações covalentes, para além disso, podemos afirmar que o íon de lítio está totalmente ionizado, conforme revelado pela ausência de estados 2s próximos à energia de Fermi nos compostos $\text{LiM}_{1-x}\text{M}'_x\text{BO}_3$ ($\text{M}/\text{M}' = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}$).

Em geral, o gap do $\text{LiM}_{1-x}\text{M}'_x\text{BO}_3$ é maior que o do $\text{M}_{1-x}\text{M}'_x\text{BO}_3$, indicando que a condutividade elétrica do $\text{LiM}_{1-x}\text{M}'_x\text{BO}_3$ aumentou após a delitiação, o que é benéfico para a inserção/extração reversível de íons de lítio, aumentando assim a ciclabilidade do material e tornando-o prático e útil para aplicação em sistemas de armazenamento de energia.

De todas as misturas de metais de transição estudadas neste trabalho, constatamos que $\text{LiMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{BO}_3$ ($x = 0,5; 0,75$) é a que apresenta os melhores resultados de OCV (4,14 e 4,16 V vs. Li^+/Li^0), fazendo com que esses compostos, nessas concentrações, tornem-se os mais promissores para seu uso em baterias de íon-lítio.

Os band-gaps, tensão de circuito aberto e momentos magnéticos totais obtidos através do GGA são relativamente subestimados quando comparados aos obtidos pelo GGA+U, porém a subestimação em relação aos valores experimentais é uma consequência conhecida do cancelamento incompleto da auto-interação que resulta da aplicação da aproximação de gradiente generalizado portanto, o termo U é inserido justamente para corrigir este problema de subestimar o band-gap.

No caso específico da mistura entre Fe e Co, verificou-se que o OCV aumenta com o aumento da concentração de cobalto na liga tanto para GGA quanto para o GGA+U.

Como trabalhos futuros, recomenda-se que:

- seja feito o estudo da difusão do Li para este tipo de material a fim de validar os resultados obtidos neste trabalho;
- seja feito estudo da delitiação progressiva para encontrar uma concentração ideal para este tipo de compostos;
- seja feito estudo das propriedades eletroquímicas por meio da criação de lacunas de Li;
- outros tipos de funcionais como os híbridos sejam usados para verificar a validade dos resultados obtidos neste trabalho.

APÊNDICES



OPEN

Modeling electrochemical properties of $\text{LiMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{BO}_3$ for cathode materials in lithium-ion rechargeable batteries

Sérgio Leonardo Nhapulo^{1,2✉} & Jailton Souza de Almeida^{1,3}

In this work, we report first-principle calculations of the electrochemical properties of lithiated and delithiated $\text{LiMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{BO}_3$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) crystals based on the density functional theory (DFT) with the generalized gradient approximation (GGA) and also considering the on-site Coulomb interaction, the so-called Hubbard correction. We found that the top of the valence band and the bottom of the conduction band of these crystals are mainly formed by the hybridization of the 3d orbitals of mixed $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x$ ions and oxygen 2p orbitals. We observed a band gap narrowing with an increase of cobalt concentration and that the Hubbard correction implies a better theoretical description of their electronic structures. When considering the delithiated materials, our calculations show a metallic behavior for intermediate cobalt concentrations ($x = 0.25, 0.5, 0.75$), which is a good quality for cathodic materials, as it improves the battery discharge process. We also obtained high (4.14 V vs. Li^+/Li^0 and 4.16 V vs. Li^+/Li^0) open circuit voltage (OCV) values at cobalt concentrations of $x = 0.5$ and 0.75 , where we believe that if these high OCV values are accompanied by a high charge storage capacity, these compounds can become promising and useful cathode materials. Finally, our results are in accordance with previous calculations and also with experimental results.

Over the last four decades, the evolution of portable electronic devices as well as electric vehicles and hybrid electric vehicles has created a greater demand for energy storage systems and, as a consequence, storage systems with higher capacity, or with reduced weight and size for adequate capacity, have become even more necessary¹. In addition, conventional rechargeable batteries such as nickel-cadmium, lead-acid and nickel-metal hydride batteries, which were in mass use and development at the time, imposed limitations in terms of size and weight reduction, making it necessary to implement new, smaller and lighter rechargeable battery technology²⁻⁵. On the other hand, recent studies on lithium-ion rechargeable battery cathode materials have mainly focused on the polyanionic structure⁶ because they exhibit many desirable properties such as high energy density. It is worth mentioning that there are already excellent published articles that comprehensively analyze the polyanionic cathodes used in lithium ion batteries⁷⁻¹¹.

Batteries and other types of electrochemical devices are basically regulated by three main physical processes: charge separation, transport of charged species and charge recombination¹². The fundamental concept behind the storage of electrochemical energy system is the reciprocity between the conversion of the chemical energy stored in the fuel connections into electrical energy and the expenditure of electric energy to synthesize chemicals or fuels operating in the reverse direction^{12,13}. A more detailed explanation of the principle of operation of batteries can be found elsewhere¹⁴.

To date, the majority of the research on battery has been based on rechargeable lithium-ion batteries due to the greater electropositivity of Li (Li^+/Li^0 whose redox potential $x = -3.04$ V vs. standard hydrogen electrode (SHE)) and high energy density^{4,5,12,15}. In lithium-ion batteries, the extraction of the Li ion at the cathode (whose working potential is higher than 2 V vs. Li^+/Li^0) is observed during the battery charging process, and intercalated at the graphite anode (whose working potential is lower than 3 V vs. Li^+/Li^0)^{3,12,16} and, as a result of this electrochemical process, the free electrons obtained from the chemical reaction, $\text{Li} = \text{Li}^+ + e^-$, move through the external circuit carrying out work¹³. During the charging process, lithium-ion is extracted from the positive

¹Instituto de Física, Universidade Federal da Bahia, Campus Universitário de Ondina, Salvador, Bahia 40210-340, Brazil. ²Faculdade de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Púnguê, Estrada Nacional Nº 6, Caixa Postal 323, Chimoio, Manica, Mozambique. ³Jailton Souza de Almeida is deceased. ✉email: nhapulo.leonardo@gmail.com

electrode, whose working potential is higher than 2 V vs. Li^+/Li^0 and, intercalated into the graphite anode, whose working potential is lower than 3 V vs. Li^+/Li^0 ^{13,12,16} and, as a result of this electrochemical process, the free electrons obtained from the chemical reaction, $\text{Li} = \text{Li}^+ + e^-$, move through the external circuit carrying out work¹³. Consequently, these extremely attractive properties led to lithium-based battery systems gaining more attention from researchers and investors, and as a result, Sony Corporation stood out as the first company to bring ion-ion batteries to market in 1991^{12,17}.

However, one of the main drawbacks of Li-ion batteries is in the materials for the cathode because of their limited energy densities². In order to allow good reversibility and good life cycles, lithium-ion batteries need to possess a cathode that during their operations present the smallest volumetric change possible. Due to their low cost, high safety and because they are benign to the environment, olivine type phosphates were strongly considered as the polyanions that could be used as cathodes for lithium-ion batteries. Unfortunately, their specific capacity is limited to 170 mAh/g and consequently their energy density is also limited to 586 Wh/kg with moderate operating voltage (3.45 V vs. Li^+/Li^0)¹⁸ which hinders the batteries' performance.

The research of new cathodic materials with high capacity, good stability, and high safety is important to improve the performance of Li-ion batteries. Recently, borate materials containing transition metal (TM) atoms in their composition like LiMBO_3 ($M = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}$) have been pointed out as good alternatives when compared to the phosphates since they have high specific capacity (above 210 mAh/g) and also keep the advantage of safety^{19–21}. However, the redox potentials of couples $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (3 V vs. Li^+/Li^0)²² and $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ (3.7 V vs. Li^+/Li^0)²³ are relatively low which limits the energy density of the LiFeBO_3 and LiMnBO_3 compounds. On the contrary, it is found that LiCoBO_3 enables to increase the energy density giving that couple of $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ has a higher redox potential (4 V vs. Li^+/Li^0)²⁴ than couples $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ and $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$. Unfortunately, the disadvantage of the LiCoBO_3 compound to be considered as a cathodic material is its rather low experimental reversible capacity when compared to LiFeBO_3 and LiMnBO_3 ²⁵.

Bearing all these facts in mind, in this work we report first-principle calculations of electrochemical properties of the $\text{LiMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{BO}_3$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) in order to improve the understanding of properties of lithium borate-based materials to help in the design of new materials that can be satisfactory with respect to energy density, specific capacity and stability during battery charging and discharging cycles. On the other hand, although iron improves conductivity, its absence makes the compound less sensitive to surface air poisoning^{20,26,27}, which, in a way, can contribute to increasing battery performance.

Computational details

Calculations of electrochemical properties of $\text{LiMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{BO}_3$ were performed by solving the electronic-structure problem within density functional theory (DFT)¹⁶ using the *Vienna ab initio simulation package* (VASP) software²⁸. The spin-polarized calculations were carried out employing the projected augmented wave (PAW) method together with the generalized gradient approximation (GGA) with Perdew, Burke, and Ernzerhof (PBE) parametrization^{16,29} for the exchange-correlation functional. We have also considered the localization of 3d electrons of the transition metal ions in these materials by including the Hubbard term in the Kohn–Sham scheme following the approach by Dudarev et al.³⁰. Following Seo et al.²¹, we have used the Hubbard U value of 4.5 eV and 5.7 eV for the 3d orbitals of Mn and Co atoms, respectively. Such values were shown by previous investigations to be suitable values for $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{BO}_3$ ($M = \text{Mn}, \text{Co}, \text{and Ni}$) crystals³¹. The PAW potentials with valence states 1s for Li atom, 2s and 2p for B and O atoms, and 3d and 4s for Mn and Co atoms were used. A basis set up to a kinetic energy cutoff of 500 eV have been used and the integration over the Brillouin zone was performed using a $3 \times 3 \times 3$ k-points grid obtained with Monkhorst–Pack method. All crystal structures were set up and analyzed using VESTA³² software. To allow the desired Mn/Co content in the crystal structure, we built $2 \times 1 \times 1$ supercells³³ starting from the experimental lattice constants of the monoclinic crystal structure with C2/c space group²⁰. All the calculations have been done until the Hellmann–Feynman forces become smaller than 10^{-3} eV/Å and the total energies converged to below 10^{-4} eV.

The average open circuit voltage (OCV) for $\text{LiMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{BO}_3$ crystals was calculated as

$$\text{OCV} = \frac{-E(\text{LiMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{BO}_3) + E(\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{BO}_3) + yE(\text{Li})}{ye}$$

where x is the concentration of cobalt, $E(\text{LiMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{BO}_3)$ and $E(\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{BO}_3)$ are the total energies of fully lithiated and delithiated materials, respectively. $E(\text{Li})$ is the total energy per atom of the lithium metal in the bcc structure, y is the number of lithium atoms in the cell and, finally e is the electronic charge¹⁶. Note that a lithium ion battery is considered commercially viable when $\text{OCV} \geq 4 \text{ V}$ ³⁴.

Results and discussion

In this section we discuss our results for the crystal structures, the electronic properties by means of density of states (DOS) using both GGA and GGA+U approximations as well as the open circuit voltage (OCV) for these borates.

Crystal structure. The $\text{LiMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{BO}_3$ materials adopt monoclinic-like crystal structure (space group: C2/c) as synthesized and published in Refs.^{20,25,35–37}. In this structure, the transition metals (TM) ions Mn and Co occupy the center of the trigonal bipyramids composed by five oxygens ((MnO_5) or (CoO_5)) and in turn, the Li are embedded in a tetrahedron with four oxygen atoms around them (LiO_4) so that these two different polyhedras (MnO_5)/(CoO_5) and (LiO_4) are connected to each other via corner and edge sharing which are condensed

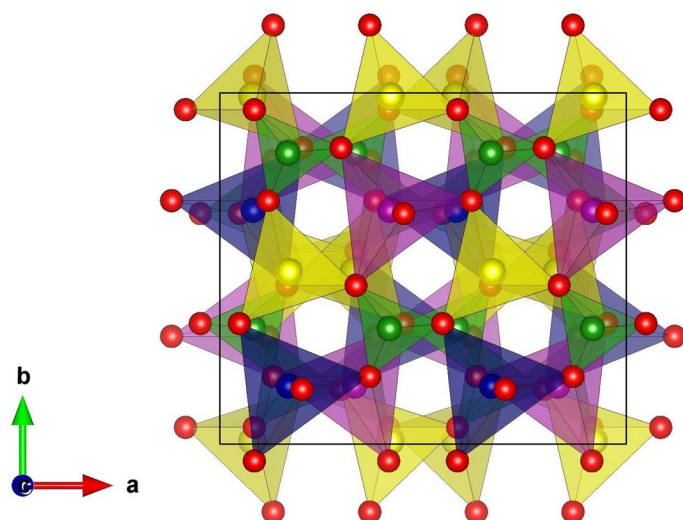


Figure 1. Crystal structure of $\text{LiMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{BO}_3$ materials at $x = 0.5$, where the yellow color represents Li, blue Mn, lilac Co, green B and red O atoms, respectively. The figure was built up using VESTA software.

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	Δa (%)	Δb (%)	Δc (%)	$\Delta\beta$ (%)
LiMnBO_3	5.199/5.207	8.973/8.976	10.358/10.381	91.82/91.83	0.15	0.03	0.22	0.01
$\text{LiMn}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{BO}_3$	5.186/5.186	8.941/8.941	10.321/10.321	91.69/91.69	0.00	0.00	0.00	0.00
$\text{LiMn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{BO}_3$	5.170/5.170	8.918/8.918	10.256/10.260	91.59/91.59	0.00	0.00	0.04	0.00
$\text{LiMn}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{BO}_3$	5.185/5.152	8.940/8.888	10.316/10.194	91.69/91.44	0.64	0.59	1.20	0.27
LiCoBO_3	5.134/5.131	8.853/8.855	10.104/10.120	91.38/91.32	0.06	0.02	0.16	0.07

Table 1. Lattice parameters and angle of each material are presented. The numerator contains the values of our calculations, while the denominator contains experimental values published in Ref.²⁰. Changes in the lattice parameters (Δa , Δb , Δc) and changes in the angles ($\Delta\beta$) between the experimental and calculated values are presented.

to form a polyhedral chain and, finally, the two polyhedral chains are further interconnected through trigonal planar BO_3 units in which the B is located at the center of the planar triangle.

In Fig. 1, we show the schematic crystal structure of $\text{LiMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{BO}_3$ materials for $x = 0.5$ with eight formula units that possess $C2/c$ space group and monoclinic unit cell. Since the mixed compounds have crystal structures similar to the structural type of the LiMBO_3 ($M = \text{Mn, Fe, Co}$), to model their properties is necessary to replace some Mn atoms by Co atoms to achieve the desired concentration.

Table 1 presents our calculated results for the lattice parameters after the supercell structural relaxation procedure and compared them to the experimental values obtained from Ref.²⁰. As one can see, the calculated and experimental results are in good agreement having only a few percents of deviation.

Electrochemical properties. The electrochemical properties of fully lithiated ($y = 1$) and delithiated ($y = 0$) $\text{Li}_y\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{BO}_3$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) crystals were studied by means of the density of states (DOS) and the open circuit voltage (OCV) considering the GGA and GGA+U approximations. First we address the results for GGA approximation and thereafter we show the influence of the Hubbard U term on the properties of these crystals.

Density of states. In Fig. 2(a,c,e), (left panel; top-down) we show the influence of increasing cobalt concentration on the electronic structure of these materials. As one can see, the top of the valence band is basically filled with spin-up electrons while the unoccupied states at the bottom of the conduction band are only allowed for spin-down electrons. However, when increasing even further (75% and 100%) Co concentration, Fig. 2(g,i), we notice that the highest occupied band as well as the lowest unoccupied band are allowed for spin-down electrons and completely forbidden for spin-up electrons. For LiMnBO_3 , our calculations show that the upmost valence band, which is filled with spin-up electrons, is made up of a hybridization between manganese 3d and oxygen 2p states, while the spin-down lowest conduction band is mainly formed by manganese 3d states.

When we substitute 25% and 50% of manganese by cobalt at LiMnBO_3 crystals, our calculations reveal that the highest occupied band is mostly filled with Mn spin-up electrons on 3d states while the lowest unoccupied spin-down band is formed by Co 3d states. In the cases of 75% and 100%, we note that cobalt spin-down electrons on 3d-states dominates the formation of the valence and conduction bands around the Fermi level.

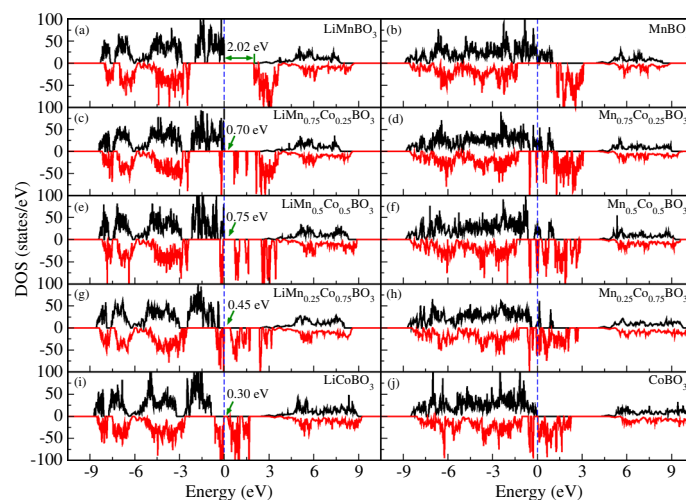


Figure 2. Density of states of fully lithiated ($y = 1$; left panel) and delithiated ($y = 0$; right panel) $\text{Li}_y\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{BO}_3$ crystals calculated using GGA. The Fermi level is indicated by a vertical dashed line.

According to our calculations, when the materials are delithiated ($y = 0$), they become metals for all Co concentrations considered, Fig. 2b,d,f,h,j, (right panel; top-down) thus showing good electronic conductivity during battery discharge. For MnBO_3 , in Fig. 2b, the valence and conduction bands around the Fermi level are mainly composed by Mn 3d and O 2p states, respectively. However, for 25% and 50% of Co concentrations, the top of the spin-down valence band is mostly formed by cobalt on 3d-states and a relatively small amount of manganese 3d-states and oxygen 2p-states. The bottom of the spin-up conduction band is a mixture of manganese 3d-states and oxygen 2p-states. When considering 75% and 100% Co concentrations in the delithiated materials, our calculations also reveal the predominance of the 3d-states cobalt for the spin-down band around the Fermi level. This is probably due to the fact that the $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ couple has a greater redox potential than $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ couple.

Basically, the situation is as follows: as we gradually increase the concentration of Co, we notice the formation of a spin-down band and the gradual disappearance of the filled spin-up band close to the Fermi level. We also see a bandgap narrowing from 2.02 to 0.30 eV when we increase the Co concentration, the absence of Li-2s states close to the Fermi level is an indication that lithium atom is fully ionized and that the hybridization between Mn (or Co) 3d states and the oxygen 2p states indicates some degree of covalent interaction. Conclusions similar to these can be drawn from other battery cathode materials^{38–42}.

Density of states with Hubbard correction. The density of states of fully lithiated and delithiated $\text{Li}_y\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{BO}_3$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) materials was also calculated using GGA+U with the following Hubbard U values applied on 3d states of TM; $U_d(\text{Mn}) = 4.5$ eV and $U_d(\text{Co}) = 5.7$ eV.

The Fig. 3a shows that both the top of the valence band and bottom of the conduction band are allowed for spin-up electrons and completely forbidden for spin-down electrons. The same behavior is observed when the material is delithiated as shown in Fig. 3b. We notice that the energy bandgap of the lithiated material is significantly increased by the effect of the Hubbard correction and there is a small gap opening for the delithiated case. Such results are consistent with the theoretical study for pure unmixed borate materials presented by Seo et al.^{21,38} and similar bandgap widening has been previously observed in other calculations for olivine phosphates⁴³. Conversely, in the other Co concentrations, as shown in Fig. 3c,e,g,i, (left panel; top-down) the highest occupied bands are filled with spin-up electrons and the lowest unoccupied bands are only allowed for the down-spin electrons. The gradual increase of Co concentration in place of Mn causes the spin-down conduction bands to move from right to left while the spin-down valence bands move in the opposite direction approaching the Fermi-level. It is worth noting that, when we add 25% of cobalt in LiMnBO_3 material, the filled spin-up valence band is mainly formed by manganese 3d-orbitals and oxygen 2p-orbitals while the bottom of the spin-down conduction band is a mixture of cobalt 3d states and boron 2p states.

In general, the calculations for these materials show that the conduction and valence bands, close to the Fermi level, are mainly composed of 3d-orbitals of $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) and oxygen 2p-orbitals, also that there is a very small contribution of boron 2p-orbitals.

The delithiated materials $\text{Mn}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{BO}_3$, $\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{BO}_3$, and $\text{Mn}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{BO}_3$, Fig. 3d,f,h, (right panel; top-down) exhibit the desired metallic behaviour for application as battery's cathode. When considering MnBO_3 and CoBO_3 (Fig. 3b,j, respectively), however, our GGA+U calculations show that they behave like semiconductors with a small gap which can decrease the electronic conductivity during the battery discharge. Nonetheless, it is expected that the band gaps for the delithiated crystals do not play a significant role in the electronic conductivity of borates similar to the way that band gaps do not play a significant role in the electronic conductivity of

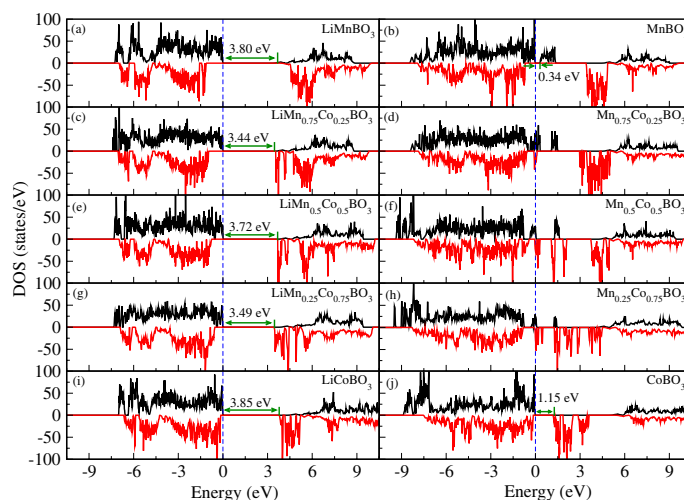


Figure 3. Density of states of fully lithiated ($y = 1$; left panel) and delithiated ($y = 0$; right panel) $\text{Li}_y\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{BO}_3$ crystals calculated using GGA+U where $U_d(\text{Mn}) = 4.5$ eV and $U_d(\text{Co}) = 5.7$ eV. The Fermi level is indicated by a vertical dashed line.

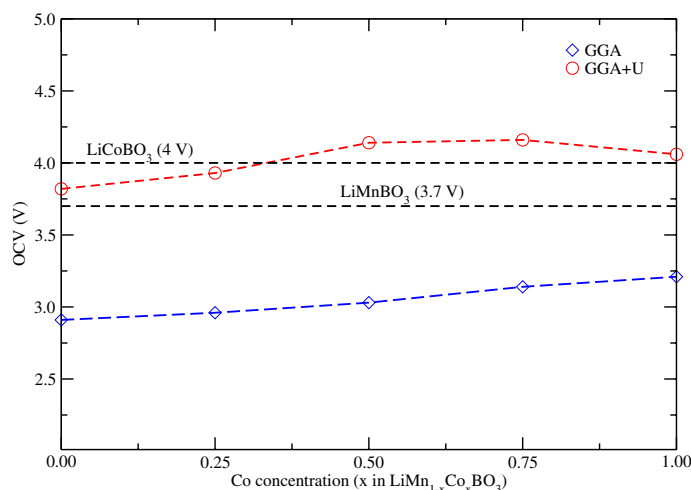


Figure 4. Experimental values (horizontal dashed lines in black)^{23,48} and calculated OCV values versus cobalt concentration for the borate compounds $\text{LiMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{BO}_3$ using GGA and GGA+U approximations. We used $U_d(\text{Mn}) = 4.5$ eV and $U_d(\text{Co}) = 5.7$ eV.

other insulating intercalation materials such as olivine phosphates. Additionally, the band gaps problem in the $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{BO}_3$ compounds could be overcome with a temperature rise as pointed out before^{21,43}.

Open circuit voltage. The open circuit voltage (OCV) is an important characteristic parameter of lithium-ion batteries that is often used to analyze changes in electronic energy in electrode materials, to estimate battery charge status (SOC) and to manage the battery pack⁴⁴. In our calculations, we found that all OCV values calculated using the GGA approximation are about 26% smaller than the OCV values obtained from GGA+U at the same concentration. This result is somewhat expected because the Hubbard correction can better describe the localized 3d states of the TM in strongly correlated systems, such as in these oxides. It has also been found that incomplete cancellation of the self-interaction of the GGA approximation tends to underestimate OCV values when compared to GGA+U in olivine compounds^{45–47}.

Our OCV results for LiMnBO_3 and LiCoBO_3 using GGA+U are also in good agreement with the experimental results. Figure 4 shows that OCV increases with cobalt concentration and its maximum value is reached at 75% of cobalt in the material using GGA+U. For $\text{LiMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{BO}_3$ compounds, we clearly observe that the average OCV values (4.14 and 4.16 V) for 50% and 75% of Co are larger than the values calculated for pure materials which can be associated to the experimental observation of two oxidation peaks at 3.5 and 4.2 V showing that both $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ and $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ couples are active in these materials²⁰. Hence, our GGA+U calculations show

that $\text{LiMn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{BO}_3$ and $\text{LiMn}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{BO}_3$ crystals can become promising alternative cathodes because their OCV values exceeds the calculated values for LiMnBO_3 and LiCoBO_3 .

Conclusion

The electrochemical properties of lithiated and delithiated $\text{LiMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{BO}_3$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) crystals were theoretically investigated using DFT in the GGA and GGA+U approximations. Our calculations show that the valence and conduction bands, close to the Fermi level, are mainly composed by the hybridization of $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x$ 3d-orbitals and oxygen 2p-orbitals. We observed a band gap narrowing by increasing cobalt concentration. Additionally, the electronic properties were corrected by the consideration of the Hubbard term which improves the theoretical description of the localized 3d orbitals of TM atoms. We note that upon delithiation, the materials with the transition metal mixture $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x$ ($x = 0.25, 0.5, 0.75$) behave like metals which favors the electronic conductivity during the battery discharge process. We also observed that in the concentrations corresponding to $x = 0.5$ and 0.75 , the crystals show good OCV results since their values are relatively higher than the values of the other concentrations, remembering that a lithium ion battery is considered commercially viable when the OCV value is greater or equal to 4 V. Finally, our results are in good agreement with previous calculations and experimental results for $x = 0$ and $x = 1$. For the others cobalt concentrations, we also found good agreement with experimental findings.

Received: 5 April 2021; Accepted: 10 May 2021

Published online: 04 June 2021

References

1. A. Yoshino. *Angewandte Chemie International Edition*, **51**, 5798–5800 (2012).
2. Zor, C., Somer, M. & Afyon, S. $\text{LiMg}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{BO}_3$ as a positive electrode material for Li-ion batteries. *RSC Adv.* **8**, 15773–15779 (2018).
3. Landi, B. J., Ganter, M. J., Cress, C. D., DiLeo, R. A. & Raffaele, R. P. Carbon nanotubes for lithium ion batteries. *Energy Environ. Sci.* **2**(6), 638–654 (2009).
4. Pan, F. & Wang, Q. Redox species of redox flow batteries: A review. *Molecules* **20**, 20499–20517 (2015).
5. Peng, B. & Chen, J. Functional materials with high-efficiency energy storage and conversion for batteries and fuel cells. *Coord. Chem. Rev.* **253**, 2805–2813 (2009).
6. Sin, B. C., Singh, L., Lee, J. & Lee, Y. Electrochemical performance of hybrid-structured $\text{LiFe}(\text{PO}_4)_{0.5}(\text{BO}_3)_{0.5}$ cathode material for Li-ion batteries. *J. Electroanal. Chem.* **823**, 155–160 (2018).
7. Islam, M. S. *et al.* Silicate cathodes for lithium batteries: Alternatives to phosphates?. *J. Mater. Chem.* **21**, 9811–9818 (2011).
8. Ni, J., Jiang, Y., Bi, X., Li, L. & Lu, J. Lithium iron orthosilicate cathode: Progress and perspectives. *ACS Energy Lett.* **2**, 1771–1781 (2017).
9. Gummow, R. & He, Y. Recent progress in the development of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ cathode materials. *J. Power Sources* **253**, 315–331 (2014).
10. Masquelier, C. & Croguennec, L. Polyanionic (phosphates, silicates, sulfates) frameworks as electrode materials for rechargeable Li (or Na) batteries. *Chem. Rev.* **113**, 6552–6591 (2013).
11. Ni, J. *et al.* A review on integrating nano-carbons into polyanion phosphates and silicates for rechargeable lithium batteries. *Carbon* **92**, 15–25 (2015).
12. Gür, T. M. Review of electrical energy storage technologies, materials and systems: Challenges and prospects for large-scale grid storage. *Energy Environ. Sci.* **11**(10), 2696–2767 (2018).
13. Whittingham, M. S. Lithium batteries and cathode materials. *Chem. Rev.* **104**, 4271–4302 (2004).
14. Winter, M. & Brodd, R. J. What are batteries, fuel cells, and supercapacitors? *Chem. reviews* **104**, 4245–4270(2004).
15. Han, C. *et al.* Organic quinones towards advanced electrochemical energy storage: Recent advances and challenges. *J. Mater. Chem. A* **7**, 23378–23415 (2019).
16. Loftager, S., Garcia-Lastra, J. M. & Vegge, T. A density functional theory study of the ionic and electronic transport mechanisms in LiFeBO_3 battery electrodes. *J. Phys. Chem. C* **120**(33), 18355–18364 (2016).
17. Bruce, P. G. Energy storage beyond the horizon: Rechargeable lithium batteries. *Solid State Ionics* **179**, 752–760 (2008).
18. Li, Q. *et al.* Health risk of heavy metals in food crops grown on reclaimed tidal flat soil in the Pearl River Estuary, China. *J. Hazard. Mater.* **227**, 148–154 (2012).
19. Yamada, A. *et al.* Lithium iron borates as high-capacity battery electrodes. *Adv. Mater.* **22**, 3583–3587 (2010).
20. Le Roux, B., Bourbon, C., Lebedev, O. I., Colin, J.-F. & Pralong, V. Synthesis and characterization of the LiMnBO_3 - LiCoBO_3 solid solution and its use as a lithium-ion cathode material. *Inorg. Chem.* **54**, 5273–5279 (2015).
21. Seo, D.-H. *et al.* First-principles study on lithium metal borate cathodes for lithium rechargeable batteries. *Phys. Rev. B* **83**, 205127 (2011).
22. Surthi, K. K., Tyagi, A., Kar, K. K. & Janakarajan, R. First principle study on lithium-ion diffusion, electronic and electrochemical properties of cobalt doped lithium metal borates. *J. Phys. Chem. Solids* **148**, 109779 (1920).
23. Kim, J. C. *et al.* Synthesis and electrochemical properties of monoclinic LiMnBO_3 as a Li intercalation material. *J. Electrochem. Soc.* **158**, A309 (2011).
24. Veena, R., Srimathi, K., Raman, S. & Panigrahi, P. Enhanced electrochemical performance of LiCoBO_3 . *Mater. Today* **18**, 252–264 (2015).
25. L. Barbara, C. Bourbon & J.-F. Colin. Electrode material of formula $\text{LiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{BO}_3$ and production method thereof. US Patent App. 15/510,536 (2017).
26. Barpanda, P., Yamashita, Y., Yamada, Y. & Yamada, A. High-throughput solution combustion synthesis of high-capacity LiFeBO_3 cathode. *J. Electrochem. Soc.* **160**, A3095 (2013).
27. F. Wang, S.-H. Bo, L. Zhang, C. Ma, G. Clare, P. Khalifah, Y. Zhu & J. Graetz. ECS Meeting Abstracts, 638 (2012).
28. Kresse, G. & Furthmüller, J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Comput. Mater. Sci.* **6**(1), 15–50 (1996).
29. A. Yamada, N. Iwane, S.-I. Nishimura, Y. Koyama & I. Tanaka. *J. Mater. Chem.* **21**, 10690–10696 (2011).
30. Dudarev, S. L., Botton, G. A., Savrasov, S. Y., Humphreys, C. J. & Sutton, A. P. Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study. *Phys. Rev. B* **57**, 1505 (1998).
31. Jiang, F. *et al.* First-principles study on the Jahn-Teller distortion in trigonal bipyramidal coordinated $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{BO}_3$ (M = Mn, Co, and Ni) compounds. *J. Solid State Electrochem.* **25**, 627–635 (2021).
32. Momma, K. & Izumi, F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J. Appl. Crystallogr.* **44**, 1272–1276 (2011).

33. Kim, J. C., Seo, D.-H. & Ceder, G. Theoretical capacity achieved in a $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.4}\text{Mg}_{0.1}\text{BO}_3$ cathode by using topological disorder. *Energy Environ. Sci.* **8**, 1790–1798 (2015).
34. Bhatt, M. D. & Dwyer, C. O. Recent progress in theoretical and computational investigations of Li-ion battery materials and electrolytes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 4799–4844 (2015).
35. Sottmann, J., Nataf, L., Chaix, L., Pralong, V. & Martin, C. Playing with the redox potentials in ludwigite oxyborates: Fe_3BO_5 and Cu_2MBO_5 (M = Fe, Mn, and Cr). *J. Phys. Chem. C* **122**, 17042–17048 (2018).
36. Tao, L. *et al.* Magnetic structures of LiMBO_3 (M = Mn, Fe, Co) lithiated transition metal borates. *Inorg. Chem.* **52**, 11966–11974 (2013).
37. Tao, L. *et al.* Preparation, structure and electrochemistry of LiFeBO_3 : A cathode material for Li-ion batteries. *J. Mater. Chem. A* **2**, 2060–2070 (2014).
38. F. Jiang, S. Chen, H. Zhang, X. Wang, Y. Di, E. Liu, T. Li, L. Deng, X. Zhu & D. Huang. *J. Solid State Electrochem.* 1–9 (2020).
39. Huang, Z.-F., Meng, X., Wang, C.-Z., Sun, Y. & Chen, G. First-principles calculations on the Jahn–Teller distortion in layered LiMnO_2 . *J. Power Sources* **158**, 1394–1400 (2006).
40. Ceder, G. *et al.* Identification of cathode materials for lithium batteries guided by first-principles calculations. *Nature* **392**, 694–696 (1998).
41. Aydinol, M., Kohan, A., Ceder, G., Cho, K. & Joannopoulos, J. Ab initio study of lithium intercalation in metal oxides and metal dichalcogenides. *Phys. Rev. B* **56**, 1354 (1997).
42. Singh, D. J. Magnetic and electronic properties of LiMnO_2 . *Phys. Rev. B* **55**, 309 (1997).
43. F. Zhou, K. Kang, T. Maxisch, G. Ceder & D. Morgan. *Solid State Commun.* **132**, 181–186 (2004).
44. R. Zhang, B. Xia, B. Li, L. Cao, Y. Lai, W. Zheng, H. Wang, W. Wang & M. Wang. *Energies* **11**, 2408 (2018).
45. L. Wang, T. Maxisch & G. Ceder. *Phys. Rev. B* **73**, 195107 (2006).
46. F. Zhou, M. Cococcioni, C. A. Marianetti, D. Morgan & G. Ceder. *Phys. Rev. B* **70**, 235121 (2004).
47. Z. Xu, J. Rossmeisl & J. R. Kitchin. *J. Phys. Chem. C* **119**, 4827–4833 (2015).
48. Y. Yamashita, P. Barpanda, Y. Yamada & A. Yamada. *ECS Electrochem. Lett.* **2**, A75 (2013).

Acknowledgements

One of us (SLN) acknowledges the scholarship granted by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior-Brazil (CAPES)-Finance Code 88881.131038/2016-01. Jailton Souza de Almeida died on 19 April 2021, before this manuscript was accepted, so this is one of his last works.

Author contributions

S.L.N. and J.S.A. contributed with the conception and execution of the research, with the analysis of the results and with the writing of the manuscript.

Competing interests

The authors declare no competing interests.

Additional information

Correspondence and requests for materials should be addressed to S.L.N.

Reprints and permissions information is available at www.nature.com/reprints.

Publisher's note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Open Access This article is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License, which permits use, sharing, adaptation, distribution and reproduction in any medium or format, as long as you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons licence, and indicate if changes were made. The images or other third party material in this article are included in the article's Creative Commons licence, unless indicated otherwise in a credit line to the material. If material is not included in the article's Creative Commons licence and your intended use is not permitted by statutory regulation or exceeds the permitted use, you will need to obtain permission directly from the copyright holder. To view a copy of this licence, visit <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

© The Author(s) 2021

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 LANDI, B. J. et al. Carbon nanotubes for lithium ion batteries. *Energy & Environmental Science*, Royal Society of Chemistry, v. 2, n. 6, p. 638–654, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/B904116H>.
- 2 REDDY, T. B.; HOSSAIN, S. Rechargeable lithium batteries (ambient temperature). *Handbook of batteries*, McGraw-Hill: New York, v. 3, n. 11, p. 34–1, 2002.
- 3 PAVLOV, D. *Lead-acid batteries: science and technology*. [S.l.]: Elsevier, 2011.
- 4 RAMANAN, A. Nobel prize in chemistry 2019. *Resonance*, Springer India, v. 24, n. 12, p. 1381–1395, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.9b02280>.
- 5 VALLVERDU, G. S. *Tikzorbilta Package*. [S.l.], 2015 (accessed 11 de Agosto de 2020). Disponível em: <https://www.ctan.org/pkg/tikzorbital>.
- 6 YAMASHITA, Y. et al. Demonstration of $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ electrochemical activity in LiCoO_3 cathode at 4.0 V. *ECS Electrochemistry Letters*, IOP Publishing, v. 2, n. 8, p. A75, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1149/2.003308eel>.
- 7 KIM, J. C. et al. Synthesis and electrochemical properties of monoclinic LiMnBO_3 as a Li intercalation material. *Journal of The Electrochemical Society*, IOP Publishing, v. 158, n. 3, p. A309, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1149/1.3536532>.
- 8 SURTHI, K. K. et al. First principle study on lithium-ion diffusion, electronic and electrochemical properties of cobalt doped lithium metal borates. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Pergamon, v. 148, p. 109779, 1920.
- 9 CHAN, K.-Y.; LI, C.-Y. V. *Electrochemically enabled sustainability: devices, materials and mechanisms for energy conversion*. [S.l.]: CRC Press, 2014.
- 10 SEO, D.-H. et al. First-principles study on lithium metal borate cathodes for lithium rechargeable batteries. *Physical Review B*, APS, v. 83, n. 20, p. 205127, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.205127>.
- 11 REHMANI, M. H. Integrating renewable energy sources into the smart power grid through industrial electronics. *Journal Current Science*, v. 18, n. 12, 2017.
- 12 TARASCON, J.-M. *Energy: Electrochemical Storage and Sustainable Development: Inaugural Lecture delivered on Thursday 9 December 2010*. [S.l.]: Collège de France, 2017.

- 13 KRAUSMANN, F. et al. Growth in global materials use, gdp and population during the 20th century. *Ecological economics*, Elsevier Science, v. 68, n. 10, p. 2696–2705, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ecolecon.2009.05.007>.
- 14 CLOUGH, S. A.; IACONO, M. J. Line-by-line calculation of atmospheric fluxes and cooling rates: 2. application to carbon dioxide, ozone, methane, nitrous oxide and the halocarbons. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, Wiley Online Library, v. 100, n. D8, p. 16519–16535, 1995. Disponível em: <https://doi.org/10.1029/95JD01386>.
- 15 CHENG, F. et al. Functional materials for rechargeable batteries. *Advanced Materials*, Wiley Online Library, v. 23, n. 15, p. 1695–1715, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/adma.201003587>.
- 16 LOFTAGER, S.; GARCÍA-LASTRA, J. M.; VEGGE, T. A density functional theory study of the ionic and electronic transport mechanisms in lifebo3 battery electrodes. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 120, n. 33, p. 18355–18364, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b03456>.
- 17 LIN, D.; LIU, Y.; CUI, Y. Reviving the lithium metal anode for high-energy batteries. *Nature nanotechnology*, Nature Publishing Group, v. 12, n. 3, p. 194, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/nnano.2017.16>.
- 18 TARASCON, J.-M.; ARMAND, M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. In: *Materials for sustainable energy: a collection of peer-reviewed research and review articles from Nature Publishing Group*. World Scientific, 2011. p. 171–179. Disponível em: https://doi.org/10.1142/9789814317665_0024.
- 19 HAN, A.; YANG, Y. et al. Review on the production of high-purity lithium metal. *Journal of Materials Chemistry A*, Royal Society of Chemistry, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/D0TA07611B>.
- 20 HEELAN, J. et al. Current and prospective li-ion battery recycling and recovery processes. *Jom*, Springer, v. 68, n. 10, p. 2632–2638, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11837-016-1994-y>.
- 21 FAN, X. et al. Non-flammable electrolyte enables li-metal batteries with aggressive cathode chemistries. *Nature nanotechnology*, Nature Publishing Group, v. 13, n. 8, p. 715–722, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41565-018-0183-2>.
- 22 LI, Z. et al. A review of lithium deposition in lithium-ion and lithium metal secondary batteries. *Journal of power sources*, Elsevier, v. 254, p. 168–182, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.12.099>.
- 23 WANG, W.; KUMTA, P. N. Reversible high capacity nanocomposite anodes of si/c/swnts for rechargeable li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, Elsevier, v. 172, n. 2, p. 650–658, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.05.025>.

- 24 NAGAURA, T. Lithium ion rechargeable battery. *Progress in Batteries & Solar Cells*, v. 9, p. 209, 1990.
- 25 LU, J. et al. High-performance anode materials for rechargeable lithium-ion batteries. *Electrochemical Energy Reviews*, Springer, v. 1, n. 1, p. 35–53, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s41918-018-0001-4>.
- 26 NAGASUBRAMANIAN, G.; FENTON, K. Reducing li-ion safety hazards through use of non-flammable solvents and recent work at sandia national laboratories. *Electrochimica Acta*, Elsevier, v. 101, p. 3–10, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.09.065>.
- 27 PADHI, A. et al. Effect of structure on the Fe^{3+}/Fe^{2+} redox couple in iron phosphates. *Journal of the Electrochemical Society*, IOP Publishing, v. 144, n. 5, p. 1609, 1997. Disponível em: <https://doi.org/10.1149/1.1837649>.
- 28 THACKERAY, M. et al. Electrochemical extraction of lithium from $LiMn_2O_4$. *Materials Research Bulletin*, Elsevier, v. 19, n. 2, p. 179–187, 1984. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(84\)90088-6](https://doi.org/10.1016/0025-5408(84)90088-6).
- 29 THACKERAY, M. et al. Lithium insertion into manganese spinels. *Materials Research Bulletin*, Elsevier, v. 18, n. 4, p. 461–472, 1983. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(83\)90138-1](https://doi.org/10.1016/0025-5408(83)90138-1).
- 30 WHITTINGHAM, M. S. Lithium batteries and cathode materials. *Chemical reviews*, ACS Publications, v. 104, n. 10, p. 4271–4302, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/cr020731c>.
- 31 LIU, C.; NEALE, Z. G.; CAO, G. Understanding electrochemical potentials of cathode materials in rechargeable batteries. *Materials Today*, Elsevier, v. 19, n. 2, p. 109–123, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2015.10.009>.
- 32 ULLAH, A.; MAJID, A.; RANI, N. A review on first principles based studies for improvement of cathode material of lithium ion batteries. *Journal of energy chemistry*, Elsevier, v. 27, n. 1, p. 219–237, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2017.09.007>.
- 33 URBAN, A.; SEO, D.-H.; CEDER, G. Computational understanding of li-ion batteries. *npj Computational Materials*, Nature Publishing Group, v. 2, n. 1, p. 1–13, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/npjcompumats.2016.2>.
- 34 CROY, J. R.; ABOUIMRANE, A.; ZHANG, Z. Next-generation lithium-ion batteries: The promise of near-term advancements. *MRS bulletin*, Cambridge University Press, v. 39, n. 5, p. 407–415, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1557/mrs.2014.84>.
- 35 HUGGINS, R. *Advanced batteries: materials science aspects*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2008.

- 36 GÜR, T. M. Review of electrical energy storage technologies, materials and systems: challenges and prospects for large-scale grid storage. *Energy & Environmental Science*, The Royal Society of Chemistry, v. 11, n. 10, p. 2696–2767, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C8EE01419A>.
- 37 YABUUCHI, N.; MAKIMURA, Y.; OHZUKU, T. Solid-state chemistry and electrochemistry of $\text{LiCo}_1/3\text{Ni}_1/3\text{Mn}_1/3\text{O}_2$ for advanced lithium-ion batteries iii. rechargeable capacity and cycleability. *Journal of The Electrochemical Society*, The Electrochemical Society, v. 154, n. 4, p. A314–A321, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1149/1.2455585>.
- 38 WANDT, J. et al. Singlet oxygen evolution from layered transition metal oxide cathode materials and its implications for lithium-ion batteries. *Materials Today*, Elsevier, v. 21, n. 8, p. 825–833, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2018.03.037>.
- 39 YABUUCHI, N.; OHZUKU, T. Novel lithium insertion material of $\text{LiCo}_1/3\text{Ni}_1/3\text{Mn}_1/3\text{O}_2$ for advanced lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, Elsevier, v. 119, p. 171–174, 2003. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00173-3](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00173-3).
- 40 BARBARA, L.; BOURBON, C.; COLIN, J.-f. *ELECTRODE MATERIAL OF FORMULA $\text{LiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{BO}_3$ AND PRODUCTION METHOD THEREOF*. [S.l.]: Google Patents, 2017. US Patent App. 15/510,536.
- 41 CHUNG, S.-Y.; BLOKING, J. T.; CHIANG, Y.-M. Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes. *Nature materials*, Nature Publishing Group, v. 1, n. 2, p. 123–128, 2002. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/nmat732>.
- 42 DELACOURT, C. et al. Size effects on carbon-free LiFePO_4 powders the key to superior energy density. *Electrochemical and Solid-State Letters*, The Electrochemical Society, v. 9, n. 7, p. A352–A355, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1149/1.2201987>.
- 43 YAMADA, A.; CHUNG, S.-C.; HINOKUMA, K. Optimized LiFePO_4 for lithium battery cathodes. *Journal of the electrochemical society*, The Electrochemical Society, v. 148, n. 3, p. A224–A229, 2001. Disponível em: <https://doi.org/10.1149/1.1348257>.
- 44 FRANGER, S. et al. LiFePO_4 synthesis routes for enhanced electrochemical performance. *Electrochemical and Solid-State Letters*, The Electrochemical Society, v. 5, n. 10, p. A231–A233, 2002. Disponível em: <https://doi.org/10.1149/1.1506962>.
- 45 YANG, S.; ZAVALIJ, P. Y.; WHITTINGHAM, M. S. Hydrothermal synthesis of lithium iron phosphate cathodes. *Electrochemistry Communications*, Elsevier, v. 3, n. 9, p. 505–508, 2001. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S1388-2481\(01\)00200-4](https://doi.org/10.1016/S1388-2481(01)00200-4).
- 46 HUANG, H.; YIN, S.-C.; NAZAR, L. s. Approaching theoretical capacity of LiFePO_4 at room temperature at high rates. *Electrochemical and Solid-State Letters*, The Electrochemical Society, v. 4, n. 10, p. A170–A172, 2001. Disponível em: <https://doi.org/10.1149/1.1396695>.

- 47 TAO, L. et al. Magnetic structures of LiMO_3 ($M = \text{Mn, Fe, Co}$) lithiated transition metal borates. *Inorganic chemistry*, ACS Publications, v. 52, n. 20, p. 11966–11974, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ic401671m>.
- 48 YAMADA, A. et al. Lithium iron borates as high-capacity battery electrodes. *Advanced Materials*, Wiley Online Library, v. 22, n. 32, p. 3583–3587, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/adma.201001039>.
- 49 RUI, R. L. Electrospinning and carbonization of composite nanofibers for li-air batteries. Italy, 2017. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10589/133450>.
- 50 DAHN, J. Phase diagram of Li_xC_6 . *Physical Review B*, APS, v. 44, n. 17, p. 9170, 1991. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.44.9170>.
- 51 SATOH, A.; TAKAMI, N.; OHSAKI, T. Electrochemical intercalation of lithium into graphitized carbons. *Solid State Ionics*, Elsevier, v. 80, n. 3-4, p. 291–298, 1995. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(95\)00149-Z](https://doi.org/10.1016/0167-2738(95)00149-Z).
- 52 XU, W. et al. Enhanced morphology and cycling efficiency of li metal anode by electrolyte additives for rechargeable li batteries. In: THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY. *Meeting Abstracts*. 2012. p. 1247–1247. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.6b00650>.
- 53 WINTER, M. et al. Lithium batteries: Science and technology. *Nazri, G.-A*, v. 148, 2004.
- 54 BRANDT, K. Historical development of secondary lithium batteries. *Solid State Ionics*, Elsevier, v. 69, n. 3-4, p. 173–183, 1994. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(94\)90408-1](https://doi.org/10.1016/0167-2738(94)90408-1).
- 55 PINSON, M. B.; BAZANT, M. Z. Theory of sei formation in rechargeable batteries: capacity fade, accelerated aging and lifetime prediction. *Journal of the Electrochemical Society*, The Electrochemical Society, v. 160, n. 2, p. A243–A250, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1149/2.044302jes>.
- 56 ZHANG, S. et al. $\text{LiPF}_6\text{-EC-EMC}$ electrolyte for li-ion battery. *Journal of Power Sources*, Elsevier, v. 107, n. 1, p. 18–23, 2002. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00968-5](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00968-5).
- 57 ZHANG, S. S. A review on the separators of liquid electrolyte li-ion batteries. *Journal of power sources*, Elsevier, v. 164, n. 1, p. 351–364, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.10.065>.
- 58 CHAKRABORTY, S. et al. Current computational trends in polyanionic cathode materials for li and na batteries. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 30, n. 28, p. 283003, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aac62d>.

- 59 AYDINOL, M.; CEDER, G. First-principles prediction of insertion potentials in li-mn oxides for secondary li batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, IOP Publishing, v. 144, n. 11, p. 3832, 1997. Disponível em: <https://doi.org/10.1149/1.1838099>.
- 60 BACCOUCHE, I. et al. Improved ocv model of a li-ion nmc battery for online soc estimation using the extended kalman filter. *Energies*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 10, n. 6, p. 764, 2017.
- 61 HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, APS, v. 136, n. 3B, p. B864, 1964. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>.
- 62 MARTIN, R. M.; MARTIN, R. M. *Electronic structure: basic theory and practical methods*. [S.l.]: Cambridge university press, 2004.
- 63 SHOLL, D.; STECKEL, J. A. *Density functional theory: a practical introduction*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2011.
- 64 KOHN, W.; SHAM, L. Quantum density oscillations in an inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, APS, v. 137, n. 6A, p. A1697, 1965. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.137.A1697>.
- 65 LI, J.-C.; WU, J.-Z.; GONG, X. Conductance switching and photovoltaic effect of ru (ii) complex molecular junctions: role of complex properties and the metal/molecule interface. *The journal of physical chemistry letters*, ACS Publications, v. 5, n. 6, p. 1017–1021, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jz500167p>.
- 66 PONCE, J. et al. Effect of metal complexation on the conductance of single-molecular wires measured at room temperature. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 136, n. 23, p. 8314–8322, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ja5012417>.
- 67 LANGRETH, D. C.; PERDEW, J. P. The exchange-correlation energy of a metallic surface. *Solid State Communications*, Elsevier, v. 17, n. 11, p. 1425–1429, 1975. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(75\)90618-3](https://doi.org/10.1016/0038-1098(75)90618-3).
- 68 HAMMER, B.; HANSEN, L. B.; NØRSKOV, J. K. Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised perdew-burke-ernzerhof functionals. *Physical review B*, APS, v. 59, n. 11, p. 7413, 1999. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.7413>.
- 69 YAN, L.-M. et al. Review of the first principles calculations and the design of cathode materials for li-ion batteries. *Advances in Manufacturing*, Springer, v. 2, n. 4, p. 358–368, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s40436-014-0086-x>.
- 70 GODBY, R.; GARCÍA-GONZÁLEZ, P. A primer in density functional theory. *Density Functional Theories and Self-energy Approaches*, 1st ed. (Springer, New York, 2002), p. 189–194, 2003.

- 71 DU, X. et al. Synthesis and structure- activity relationship study of potent trypanocidal thio semicarbazone inhibitors of the trypanosomal cysteine protease cruzain. *Journal of medicinal chemistry*, ACS Publications, v. 45, n. 13, p. 2695–2707, 2002. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jm010459j>.
- 72 FULDE, P. *Electron correlations in molecules and solids*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2012.
- 73 VOSKO, S. H.; WILK, L.; NUSAIR, M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Canadian Journal of physics*, NRC Research Press, v. 58, n. 8, p. 1200–1211, 1980. Disponível em: <https://doi.org/10.1139/p80-159>.
- 74 HEDIN, L.; LUNDQVIST, S. Effects of electron-electron and electron-phonon interactions on the one-electron states of solids. In: *Solid state physics*. Elsevier, 1970. v. 23, p. 1–181. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0081-1947\(08\)60615-3](https://doi.org/10.1016/S0081-1947(08)60615-3).
- 75 PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Phys rev lett 77: 3865. *Errata:(1997) Phys Rev Lett*, v. 78, p. 1396, 1996.
- 76 PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, APS, v. 77, n. 18, p. 3865, 1996.
- 77 PERDEW, J. P. et al. Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces. *Physical review letters*, APS, v. 100, n. 13, p. 136406, 2008.
- 78 HINUMA, Y. et al. Comparison of approximations in density functional theory calculations: Energetics and structure of binary oxides. *Physical Review B*, APS, v. 96, n. 9, p. 094102, 2017.
- 79 ROLLAND, A. et al. Bridging the thz to rf gap by four-wave mixing in a highly nonlinear fiber. In: IEEE. *CLEO: 2013*. [S.l.], 2013. p. 1–2.
- 80 YAMADA, A. et al. Synthesis and electrochemistry of monoclinic $\text{Li}(\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x})\text{BO}_3$: a combined experimental and computational study. *Journal of Materials Chemistry*, Royal Society of Chemistry, v. 21, n. 29, p. 10690–10696, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C1JM11131K>.
- 81 ISLAM, M. S.; FISHER, C. A. Lithium and sodium battery cathode materials: computational insights into voltage, diffusion and nanostructural properties. *Chemical Society Reviews*, Royal Society of Chemistry, v. 43, n. 1, p. 185–204, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C3CS60199D>.
- 82 MENG, Y. S.; DOMPABLO, M. E. Arroyo-de. First principles computational materials design for energy storage materials in lithium ion batteries. *Energy & Environmental Science*, Royal Society of Chemistry, v. 2, n. 6, p. 589–609, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/B901825E>.

- 83 LOSCHEN, C. et al. First-principles lda+ u and gga+ u study of cerium oxides: dependence on the effective u parameter. *Physical Review B*, APS, v. 75, n. 3, p. 035115, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.035115>.
- 84 ZHOU, F. et al. First-principles prediction of redox potentials in transition-metal compounds with lda+ u. *Physical Review B*, APS, v. 70, n. 23, p. 235121, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.235121>.
- 85 SHANG, S. et al. Lattice dynamics, thermodynamics, and bonding strength of lithium-ion battery materials limpo₄ (m= mn, fe, co, and ni): a comparative first-principles study. *Journal of Materials Chemistry*, Royal Society of Chemistry, v. 22, n. 3, p. 1142–1149, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C1JM13547C>.
- 86 ZHOU, F. et al. The electronic structure and band gap of lifepo₄ and limnpo₄. *Solid State Communications*, Elsevier, v. 132, n. 3-4, p. 181–186, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2004.07.055>.
- 87 KIM, J. C.; SEO, D.-H.; CEDER, G. Theoretical capacity achieved in a limn_{0.5} fe_{0.4} mg_{0.1} bo₃ cathode by using topological disorder. *Energy & Environmental Science*, Royal Society of Chemistry, v. 8, n. 6, p. 1790–1798, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C5EE00930H>.
- 88 BARPANDA, P. et al. Lithium metal borate (limbo₃) family of insertion materials for li-ion batteries: a sneak peak. *Ionics*, Springer, v. 21, n. 7, p. 1801–1812, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11581-015-1463-6>.
- 89 MASQUELIER, C.; CROGUENNEC, L. Polyanionic (phosphates, silicates, sulfates) frameworks as electrode materials for rechargeable li (or na) batteries. *Chemical Reviews*, ACS Publications, v. 113, n. 8, p. 6552–6591, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/cr3001862>.
- 90 ROUX, B. L. et al. Synthesis and characterization of the limnbo₃–licobo₃ solid solution and its use as a lithium-ion cathode material. *Inorganic chemistry*, ACS Publications, v. 54, n. 11, p. 5273–5279, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b00260>.
- 91 TAO, L. et al. Preparation, structure and electrochemistry of lifebo₃: a cathode material for li-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, Royal Society of Chemistry, v. 2, n. 7, p. 2060–2070, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C3TA13021E>.
- 92 MOMMA, K.; IZUMI, F. Vesta 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of applied crystallography*, International Union of Crystallography, v. 44, n. 6, p. 1272–1276, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>.
- 93 SMITH, A. E. et al. Mn³⁺ in trigonal bipyramidal coordination: A new blue chromophore. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 131, n. 47, p. 17084–17086, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ja9080666>.

- 94 JIANG, F. et al. First-principles study on the jahn-teller distortion in trigonal bipyramidal coordinated life 1- x m x bo 3 (m= mn, co, and ni) compounds. *Journal of Solid State Electrochemistry*, Springer, p. 1–9, 2020. Disponível em: ["https://doi.org/10.1007/s10008-020-04836-3"](https://doi.org/10.1007/s10008-020-04836-3).
- 95 HE, Q. et al. Density functional theory for battery materials. *Energy & Environmental Materials*, Wiley Online Library, v. 2, n. 4, p. 264–279, 2019. Disponível em: ["https://doi.org/10.1002/eem2.12056"](https://doi.org/10.1002/eem2.12056).
- 96 GAO, J.; SHI, S.-Q.; LI, H. Brief overview of electrochemical potential in lithium ion batteries. *Chinese Physics B*, IOP Publishing, v. 25, n. 1, p. 018210, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/1674-1056/25/1/018210>.
- 97 PADHI, A. K.; NANJUNDASWAMY, K. S.; GOODENOUGH, J. B. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries. *Journal of the electrochemical society*, The Electrochemical Society, v. 144, n. 4, p. 1188–1194, 1997. Disponível em: <https://doi.org/10.1149/1.1837571>.
- 98 ETACHERI, V. et al. Challenges in the development of advanced li-ion batteries: a review. *Energy & Environmental Science*, Royal Society of Chemistry, v. 4, n. 9, p. 3243–3262, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C1EE01598B>.
- 99 SCROSATI, B.; GARCHE, J. Lithium batteries: Status, prospects and future. *Journal of power sources*, Elsevier, v. 195, n. 9, p. 2419–2430, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.11.048>.
- 100 KERR, J. *Lithium Batteries Science and Technology ed G.-A. Nazri and G. Pistoia*. [S.l.]: Boston: Kluwer Academic Publishers) in Editors, 2004.
- 101 HOANG, K.; JOHANNES, M. D. Defect chemistry in layered transition-metal oxides from screened hybrid density functional calculations. *Journal of Materials Chemistry A*, Royal Society of Chemistry, v. 2, n. 15, p. 5224–5235, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C4TA00673A>.
- 102 SCHIPPER, F.; AURBACH, D. A brief review: past, present and future of lithium ion batteries. *Russian Journal of Electrochemistry*, Springer, v. 52, n. 12, p. 1095–1121, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1134/S1023193516120120>.
- 103 SINGH, V. et al. Magnetism in olivine-type lico 1- x fe x po 4 cathode materials: bridging theory and experiment. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 17, n. 46, p. 31202–31215, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C5CP04871K>.
- 104 RAGUPATHI, V. et al. Limn0. 5co0. 5bo3 solid solution: Towards high performance cathode material for next-generation lithium-ion battery. *international journal of hydrogen energy*, Elsevier, v. 43, n. 8, p. 4108–4114, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.09.118>.

- 105 NHAPULO, S. L.; ALMEIDA, J. S. de. Modeling electrochemical properties of $\text{LiMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{BO}_3$ for cathode materials in lithium-ion rechargeable batteries. *Scientific Reports*, Nature Publishing Group, v. 11, n. 1, p. 1–7, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41598-021-90317-0>.
- 106 OSORIO-GUILLÉN, J. et al. A theoretical study of olivine LiMPO_4 cathodes. *Solid State Ionics*, Elsevier, v. 167, n. 3-4, p. 221–227, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2003.09.015>.
- 107 ZHANG, R. et al. A study on the open circuit voltage and state of charge characterization of high capacity lithium-ion battery under different temperature. *Energies*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 11, n. 9, p. 2408, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/en11092408>.
- 108 BHATT, M. D.; O'DWYER, C. Recent progress in theoretical and computational investigations of li-ion battery materials and electrolytes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 17, n. 7, p. 4799–4844, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C4CP05552G>.
- 109 RAGUPATHI, V. et al. Enhanced electrochemical performance of LiMnBO_3 with conductive glassy phase: a prospective cathode material for lithium-ion battery. *Ionics*, Springer, v. 23, n. 7, p. 1645–1653, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11581-017-2019-8>.
- 110 ZHOU, F. et al. The li intercalation potential of LiMPO_4 and LiMSiO_4 olivines with $m = \text{Fe, Mn, Co, Ni}$. *Electrochemistry communications*, Elsevier, v. 6, n. 11, p. 1144–1148, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2004.09.007>.
- 111 MUSA, M.; SAAD, H. Investigation on structural, electronic and magnetic properties of perovskites SrMO_3 ($m = \text{Mn and Co}$) via gga and gga. *JOURNAL OF SCIENCE-ADVANCED MATERIALS AND DEVICES*, VIETNAM NATL UNIV DAI LO THANG LONG, THACH THAT, HA NOI, 00000, VIETNAM, v. 2, n. 1, p. 115–122, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2017.02.001>.
- 112 JENA, A.; NANDA, B. Engineering diffusivity and operating voltage in lithium iron phosphate through transition-metal doping. *Physical Review Applied*, APS, v. 7, n. 3, p. 034007, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.7.034007>.
- 113 HUANG, Z.-F. et al. First-principles calculations on the jahn–teller distortion in layered LiMO_2 . *Journal of power sources*, Elsevier, v. 158, n. 2, p. 1394–1400, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.10.044>.
- 114 CEDER, G. et al. Identification of cathode materials for lithium batteries guided by first-principles calculations. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 392, n. 6677, p. 694–696, 1998. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/33647>.

- 115 AYDINOL, M. et al. Ab initio study of lithium intercalation in metal oxides and metal dichalcogenides. *Physical Review B*, APS, v. 56, n. 3, p. 1354, 1997. Disponível em: ["https://doi.org/10.1103/PhysRevB.56.1354"](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.56.1354).
- 116 SINGH, D. J. Magnetic and electronic properties of limno 2 s. *Physical Review B*, APS, v. 55, n. 1, p. 309, 1997. Disponível em: ["https://doi.org/10.1103/PhysRevB.55.309"](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.55.309).