

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Instituto de Ciências Exatas

Departamento de Química

Gabriel Monteiro de Castro

**ESTUDO TEÓRICO DA ADSORÇÃO DE ÁTOMOS, ÍONS E *CLUSTERS* DE Li EM
NANOESTRUTURAS DE CARBONO: um potencial modelo para aplicações
eletroquímicas**

Belo Horizonte

2021

UFMG/ICEX/DQ. 1431

D. 774

Gabriel Monteiro de Castro

**ESTUDO TEÓRICO DA ADSORÇÃO DE ÁTOMOS, ÍONS E *CLUSTERS* DE Li EM
NANOESTRUTURAS DE CARBONO: um potencial modelo para aplicações
eletroquímicas**

Dissertação apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química – Físico-Química.

Orientador: Prof. Dr. Jadson Cláudio Belchior.

Coorientador: Dr. Leonardo Aparecido de Souza.

Belo Horizonte

2021

Ficha Catalográfica

C355e Castro, Gabriel Monteiro de
2021 Estudo teórico da adsorção de átomos, íons e
D clusters de Li em nanoestruturas de carbono
[manuscrito] : um potencial modelo para aplicações
eletroquímicas / Gabriel Monteiro de Castro. 2021.
106 f. : il.

Orientador: Jadson Cláudio Belchior.

Coorientador: Leonardo Aparecido de Souza.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Minas Gerais - Departamento de Química.

Inclui bibliografia.

1. Físico-química - Teses. 2. Eletroquímica -
Teses. 3. Baterias de lítio - Teses. 4. Funcionais de
densidade - Teses. 5. Adsorção - Teses. 6. Grafeno -
Teses. 7. Energia - Armazenamento - Teses. 8.
Nanotecnologia - Teses. I. Belchior, Jadson Cláudio,
Orientador. II. Souza, Leonardo Aparecido de,
Coorientador. III. Título.

CDU 043



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS



"Estudo Teórico da Adsorção de Átomos, Íons e Clusters de Li Em Nanoestruturas de Carbono: Um Potencial Modelo Para Aplicações Eletroquímicas"

Gabriel Monteiro de Castro

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Prof. Jadson Cláudio Belchior - Orientador
UFMG

Prof. Leonardo Aparecido de Souza - Coorientador
UFMG

Prof. João Pedro Braga
UFMG

Prof. Gabriel Heerdt
UFMG

Belo Horizonte, 17 de fevereiro de 2021.

Documento assinado eletronicamente por **Gabriel Heerdt, Professor do Magistério Superior**, em 17/02/2021, às 12:36, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº](#)



[10.543, de 13 de novembro de 2020.](#)



Documento assinado eletronicamente por **Jadson Claudio Belchior, Professor do Magistério Superior**, em 18/02/2021, às 11:41, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **João Pedro Braga, Professor do Magistério Superior**, em 18/02/2021, às 11:48, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Leonardo Aparecido de Souza, Usuário Externo**, em 19/02/2021, às 10:06, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0570469** e o código CRC **7860AEE2**.

AGRADENCIMENTOS

Ao meu orientador Jadson, coorientador Leonardo e a meu colega de laboratório Umar por todas as orientações e dicas dadas para a realização deste trabalho.

Aos professores Gabriel Heerdt, João Pedro Braga e Guilherme Ferreira de Lima, por todo apoio e cooperação.

Ao meu amigo Lucas Rebuitte pela companhia durante meu mestrado.

Till Joanna Daenerys Gladh, tack för inget.

Nuray Talay'a, desteğin için teşekkür ederim, kankim.

*“Froh, wie seine Sonnen fliegen
Durch des Himmels prächt'gen Plan,
Wandelt Brüder eure Bahn,
Freudig wie ein Held zum Siegen.”*

*“Feliz, como seus sóis voam
Pelo plano glorioso do céu,
Trilhem, irmãos, vosso caminho,
Alegre como um herói em direção a vitória.”*

(SCHILLER, F., 1786)

RESUMO

O presente trabalho apresenta um estudo DFT e *ab initio* da modelagem de sistemas formados pela adsorção de átomos, íons e *clusters* de lítio ($\text{Li}_n^{0/+}$, $n = 1 \rightarrow 4$) sobre diferentes regiões de estruturas de grafenos hidrogenados pristines (PG) e com o defeito Stone-Wales (SWG). Foram utilizadas diferentes combinações funcionais de densidade e funções de base para os cálculos de estrutura eletrônica de *clusters* Li. Dentre os níveis de teoria empregados, o nível B97-D/6-31G(d,p) apresentou os melhores resultados em comparação com os dados disponíveis da literatura recente. Em alguns casos, os funcionais B3LYP e SVWN falharam consideravelmente em representar os parâmetros termodinâmicos e eletrônicos de alguns *clusters* de Li estudados. Realizou-se um processo de mapeamento da adsorção do íon Li^+ sobre um dos modelos PG e SWG com o foco em simular o funcionamento de Baterias de Íon Lítio (BIL). Como observado em outros trabalhos da literatura, os mapeamentos mostraram que o íon Li^+ é adsorvido de forma mais estável nas extremidades de ambas as estruturas de PG e SWG por meio de uma interação eletrostática. Os cálculos de distribuição de carga ChelpG, análise dos orbitais de fronteira e dos espectros Raman e UV-Vis simulados indicaram a perturbação do caráter metálico e eletrônico dos grafenos isolados após a adsorção das espécies de $\text{Li}^{0/+}$. Os espectros Raman e UV-Vis calculados revelaram variações de intensidade e deslocamentos das bandas de absorção típicas do grafeno. Essas variações podem contribuir para novos experimentos de caracterização espectroscópica de sistemas $\text{Li}^{0/+}$ -Grafenos. Os resultados do mapeamento realizado com as espécies de $\text{Li}^{0/+}$ serviram ainda de ponto de partida para a adsorção dos *clusters* $\text{Li}_n^{0/+}$ ($n = 2 \rightarrow 4$) sobre a superfície dos grafenos. A presença do *clusters* nas nanoestruturas revelaram uma redução nos valores de *gap* HOMO-LUMO, potenciais de ionização adiabático e vertical (P_i^A e P_i^V , respectivamente) e função trabalho (Φ) para todos os sistemas. Porém, uma considerável diminuição dos valores de tensão elétrica da BIL teórica (V_{BIL}) para os sistemas contendo o defeito Stone-Wales parece sugerir uma grande desvantagem ao se usar nanoestruturas defeituosas na concepção de materiais anódicos para BIL. A presença do defeito Stone-Wales proporciona aos sistemas maior reatividade a ponto de se obter sistemas $\text{Li}^{0/+}$ -SWG termodinamicamente mais estáveis que sistemas $\text{Li}^{0/+}$ -PG. Dessa forma, o funcionamento de BIL pode ser prejudicado ao se utilizar apenas sistemas SWG na construção do material anódico.

Palavras-chave: Cálculos DFT, Grafenos, *Clusters* de Li, Baterias de íon lítio, Tensão elétrica.

ABSTRACT

The present work has dealt with the DFT and *ab initio* methodologies applied for studying the adsorption of atoms, ions and clusters of Lithium ($\text{Li}_n^{0/+}$, $n = 1 \rightarrow 4$) on different regions of hydrogenated pristine graphene (PG) structures and with the Stone-Wales (SWG) defect. Different combinations of density functionals and basis sets were used for calculating the electronic structure of Li clusters. Among the levels of theory employed, the level B97-D/6-31G(d,p) demonstrated the best results compared with data available from recent literature. The functionals B3LYP and SVWN failed considerably to represent the thermodynamic and electronic parameters of some studied Li clusters. A Li^+ ion adsorption mapping process was carried out on one of the PG and SWG models with the focus on simulating the operation of Lithium-Ion Batteries (BIL). As previously observed in the literature, the mappings showed that the Li^+ ion is more stable adsorbed on the edges of both PG and SWG structures through an electrostatic interaction. The ChelpG charge distribution calculations, analysis of the boundary orbitals, and the simulated Raman and UV-Vis spectra indicated interference of the metallic and electronic character of the isolated graphenes after the adsorption of the $\text{Li}^{0/+}$ species. The calculated Raman and UV-Vis spectra revealed variations in intensity and displacements of the absorption bands that are typically observed on graphene systems. These variations may contribute to propose new experiments for spectroscopic characterization of $\text{Li}^{0/+}$ -Graphenes systems. The results of the mapping carried out with the $\text{Li}^{0/+}$ species were used as a starting point for the adsorption of the $\text{Li}_n^{0/+}$ clusters ($n = 2 \rightarrow 4$) on the graphene models' surfaces. The presence of the clusters in the nanostructures revealed a reduction in the values of HOMO-LUMO gap, adiabatic and vertical ionization potentials (P_i^A e P_i^V , respectively) and work function (Φ) for all systems. However, a considerable decrease in the electrical voltage values of the theoretical BIL (V_{BIL}) for the systems containing the Stone-Wales defect seems to suggest a great disadvantage when using defective nanostructures in the design of anodic materials for BIL applications. The presence of the Stone-Wales defect provides the systems with greater reactivities to the point of obtaining $\text{Li}^{0/+}$ -SWG systems thermodynamically more stable than $\text{Li}^{0/+}$ -PG systems. Thus, the working process of BIL can be compromised by using only SWG systems in the construction of the anodic material.

Keyword: DFT calculations, Graphenes, Li clusters, Lithium-ion batteries, Electric voltage.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de funcionamento de uma BIL.	16
Figura 2. Representação do grafeno e de outras nanoestruturas.	18
Figura 3. Esquematização de um sistema atômico, cluster e material <i>bulk</i>	21
Figura 4. Geometrias previamente otimizadas dos <i>clusters</i> de Li estudados. (a) Li ₂ , (b) Li ₃ triangular, (c) Li ₃ linear, (d) Li ₄ tetraédrico e (e) Li ₄ rômbico.	33
Figura 5. Modelos de grafenos usados neste trabalho e suas dimensões aproximadas. (a) PG10, (b) SWG8, (c) PG12, (d) SWG12, (e) PG15 e (f) SWG15.	36
Figura 6. Posições dos mapeamentos de Li ⁺ nas superfícies do (a) PG10 e (b) SWG12.....	38
Figura 7. Geometrias iniciais para os sistemas (a) Li ₂ ^{0/+} #PG10, (b) Li ₂ ^{0/+} #PG12, (c) Li ₂ ^{0/+} #PG15, (d) Li ₂ ^{0/+} #SWG8, (e) Li ₂ ^{0/+} #SWG12, (f) Li ₂ ^{0/+} #SWG15, (g) Li ₃ ^{0/+} #PG10, (h) Li ₃ ^{0/+} #SWG12, (i) Li ₄ ^{0/+} #PG10 e (j) Li ₄ ^{0/+} #SWG12.....	41
Figura 8. Geometrias iniciais para as adsorções de (a) Li ₂ ^{0/+} (b) Li ₃ ^{0/+} e (c) Li ₄ ^{0/+} diretamente sobre o defeito SW.	42
Figura 9. Geometrias otimizadas dos <i>clusters</i> de Li _{<i>n</i>} ^{0/+} (<i>n</i> = 2 → 4) com os valores médios de comprimentos de ligação calculados dentre os 9 níveis de teoria DFT usados.....	44
Figura 10. Modelos de grafenos otimizados no nível B97-D/6-31G(d,p): (a) PG10, (b) PG12, (c) PG15 e (d) SWG8, (e) SWG12 e (f) SWG15.	50
Figura 11. Geometrias otimizadas no nível B97-D/6-31G(d,p) dos sistemas (a-b) Li ⁺ -PG10 e (c-f) Li ⁺ -SWG12 derivadas dos mapeamentos realizados conforme mostrado no esquema da Figura 6.....	55
Figura 12. Variações dos parâmetros termodinâmicos para a formação dos sistemas de adsorção Li ⁺ #PG10 e Li ⁺ #SWG12. Os cálculos foram realizados no nível B97-D/6-31G(d,p).	56
Figura 13. Variações dos parâmetros termodinâmicos para a formação dos sistemas de adsorção Li#PG10 e Li#SWG12. Os cálculos foram realizados no nível B97-D/6-31G(d,p).	57
Figura 14. Distribuição de cargas ChelpG calculadas para os grafenos isolados (a) PG10 e (b) SWG12, e para os sistemas de adsorção (c-d) Li ⁺ #PG10 (1-2) e (e-h) Li ⁺ #SWG12 (3-6). A escala de cores azul-verde-vermelho indica os átomos com cargas mais negativas, neutras e mais positivas, respectivamente.	58
Figura 15. Distribuição dos orbitais moleculares HOMO e LUMO ao longo das superfícies dos modelos isolados (a-b) PG10 e (c-d) SWG12. Os cálculos foram realizados no nível B97-D/6-31G(d,p).....	62
Figura 16. Distribuição dos orbitais moleculares HOMO e LUMO ao longo das superfícies dos sistemas (a-d) Li ⁺ #PG10 (1-2) e (e-l) Li ⁺ #SWG12 (3-6). Os cálculos foram realizados no nível B97-D/6-31G(d,p).	63

Figura 17. Orbitais HOMO calculados no nível B97-D/6-31G(d,p) para os sistemas (a-b) Li#PG10 (1-2) e (c-f) Li#SWG12 (3-6).	65
Figura 18. Relação entre a tensão da BIL (V_{BIL}) teórica e a energia livre de Gibbs (ΔG_{BIL}) de adsorção dos sistemas Li^+ -Grafenos formados. Os cálculos foram realizados no nível B97-D/6-31G(d,p).	67
Figura 19. Simulação dos espectros UV-Vis para as os modelos de grafenos isolados e sistemas $\text{Li}^{0/+}$ -Grafenos. As bandas de absorção foram calculadas no nível B97-D/6-31G(d,p).	73
Figura 20. Representação esquemática do mapeamento de adsorção das espécies $\text{Li}^{0/+}$ para formar os sistemas (a) $\text{Li}^{0/+}$ #SWG12 e (b) $\text{Li}^{0/+}$ #PG12.	75
Figura 21. Tendência das variações das energias de adsorção calculadas no nível B97-D/6-31G(d,p) para os sistemas catiônicos Li^+ #SWG12 (3-6) e Li^+ #PG12 (3-6).	76
Figura 22. Tendência das variações das energias de adsorção calculadas no nível B97-D/6-31G(d,p) para os sistemas neutros $\text{Li}^{\#}$ #SWG12 (3-6) e $\text{Li}^{\#}$ #PG12 (3-6).	76
Figura 23. Geometrias otimizadas no nível B97-D/6-31G(d,p) das adsorções dos <i>clusters</i> de Li sobre os modelos de grafeno. Os sistemas que apresentaram geometrias semelhantes foram representados por uma só imagem.	79
Figura 24. Parâmetros energéticos e termodinâmicos de adsorção calculados no nível B97-D/6-31G(d,p) para os sistemas $\text{Li}_2^{0/+}$ -Grafenos.	80
Figura 25. Geometrias otimizadas no nível B97-D/6-31G(d,p) dos sistemas formados pela adsorção dos <i>clusters</i> de Li sobre o defeito SW do modelo de grafeno SWG15.	83
Figura 26. Visão lateral das geometrias otimizadas no nível B97-D/6-31G(d,p) dos sistemas formados pela adsorção dos <i>clusters</i> de Li sobre o defeito SW do modelo de grafeno SWG15.	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Energia ligação (em unidades de eV) dos <i>clusters</i> otimizados nos níveis de teoria mostrados.....	45
Tabela 2. Primeiro modo vibracional (ν) (em cm^{-1}) calculados para os <i>clusters</i> otimizados nos níveis de teoria mostrados.	46
Tabela 3. Potenciais de ionização adiabáticos (P_i^A) (em eV) calculados para os <i>clusters</i> nos níveis de teoria mostrados.	47
Tabela 4. Polarizabilidades (α) (em u.a.) calculadas para os <i>clusters</i> nos níveis de teoria mostrados.....	48
Tabela 5. Frequências das bandas G e D (em cm^{-1}), polarizabilidade (α) (em u.a.) e momento dipolo total (μ) (em Debye) para os modelos de grafenos calculados no nível B3LYP/6-31G(d,p). Os valores entre parênteses foram calculados no nível B97-D/6-31G(d,p).....	51
Tabela 6. Intensidade das bandas G e D do espectro Raman para os modelos de grafenos calculadas no nível B3LYP/6-31G(d,p). Os valores entre parênteses foram calculados no nível B97-D/6-31G(d,p).	52
Tabela 7. <i>Gap</i> HOMO-LUMO, potenciais de ionização adiabático (P_i^A) e vertical (P_i^V) e função trabalho (Φ) para os modelos de grafenos (todos os valores em eV).....	53
Tabela 8. Momento de dipolo total (μ) (em Debye), polarizabilidade (α) (em u.a.) e <i>gap</i> HOMO-LUMO (em eV) para os sistemas Li^+ -Grafenos estudados. Os cálculos foram realizados no nível B97-D/6-31G(d,p).	60
Tabela 9. Momento de dipolo total (μ) (em Debye), polarizabilidade (α) (em u.a.) e <i>gap</i> HOMO-LUMO (em eV) para os sistemas Li-Grafenos estudados. Os cálculos foram realizados no nível B97-D/6-31G(d,p).	60
Tabela 10. Potenciais de ionização adiabático (P_i^A) e vertical (P_i^V) e função trabalho (Φ) para os sistemas neutros Li-Grafenos e átomo de Li. Os valores foram calculados no nível B97-D/6-31G(d,p) e são dados em eV.....	65
Tabela 11. Frequências das bandas G e D (em cm^{-1}) para os sistemas Li^+ -Grafeno calculadas no nível B97-D/6-31G(d,p). Os valores entre parênteses foram calculados no nível B3LYP/6-31G(d,p).....	68
Tabela 12. Frequências das bandas G e D (em cm^{-1}) para os sistemas neutros Li-Grafeno calculadas no nível B97-D/6-31G(d,p).....	69
Tabela 13. Energia de transição (em eV) e força do oscilador (f) para os comprimentos de onda (em nm) calculados para as bandas de absorção no UV-Vis dos modelos de grafenos isolados e sistemas $\text{Li}^{0/+}$ -Grafenos. Os cálculos foram realizados no nível B97-D/6-31G(d,p).	72
Tabela 14. <i>Gap</i> HOMO-LUMO, potenciais de ionização adiabático (P_i^A) e vertical (P_i^V), função trabalho (Φ) (dados em eV) e tensão da bateria (V_{BIL}) (em V) para os sistemas $\text{Li}^{0/+}$ #PG12. Todas as propriedades foram calculadas no nível B97-D/6-31G(d,p).	77

Tabela 15. *Gap* HOMO-LUMO, potenciais de ionização adiabático (P_i^A) e vertical (P_i^V), função trabalho (Φ) (dados em eV) e tensão da bateria (V_{BIL}) (em V) para os sistemas Li₂-Grafenos. Todas as propriedades foram calculadas no nível B97-D/6-31G(d,p)..... 82

Tabela 16. Carga ChelpG total dos *clusters* para os sistemas de adsorção Li_n^{0/+}#SWG15..... 85

Tabela 17. Energia total de adsorção ($\Delta_{ads}E_t$) (em kcal.mol⁻¹), *gap* HOMO-LUMO, potenciais de ionização adiabático (P_i^A) e vertical (P_i^V), função trabalho (Φ) (todos os valores dados em eV) e tensão da bateria (V_{BIL}) (em V) calculados no nível B97-D/6-31G(d,p) para os sistemas formados pela adsorção dos *clusters* diretamente sobre o defeito SW do modelo SWG15..... 86

LISTA DE ABREVIATURAS

BIL – Bateria de íon lítio

BIM – Bateria de íon magnésio

ChelpG – *Charges from electrostatic potentials using a Grid-based method*

DES – Dietilestilbestrol

DFT – Teoria do funcional de densidade

DM – Dinâmica Molecular

EJT – Efeito Jahn-Teller

ES – Equação de Schrödinger

GO – Óxido de grafeno

HK – Hohenberg-Kohn

HOMO – Orbital molecular ocupado de maior energia

IV – Infravermelho

KS – Kohn-Sham

Li⁺-Grafenos – Sistemas: Li⁺ + Grafenos (PG ou SWG)

Li-Grafenos – Sistemas: Li + Grafenos (PG ou SWG)

Li_n^{0/+}-Grafenos – Sistemas: *clusters* Li_n^{0/+} + Grafenos (PG ou SWG)

LSDA – *Local Spin Density Approximation*

LUMO – Orbital molecular desocupado de menor energia

MM – Mecânica Molecular

NICS – *Nucleus Independent Chemical Shift*

OGR – Óxido de grafeno reduzido

PFC – Princípio de Franck-Condon

PG – Grafeno pristine

SEP – Superfície de energia potencial

SW – Stone-Wales

SWG – Grafeno contendo o defeito SW

TD-DFT – *Time Dependent DFT*

UFF – *Universal Force Field*

UV-Vis – Ultravioleta-visível

vdW – van der Waals

LISTA DE SÍMBOLOS

– Adsorção

ΔE_{BIL} – Variações da energia total da BIL

ΔG_{BIL} – Variações da energia livre de Gibbs da BIL

d – Comprimento de ligação

E_F – Energia de Fermi

E_{HOMO} – Energia do orbital HOMO

E_L – Energia de ligação por átomo

E_{LUMO} – Energia do orbital LUMO

E_t – Energia total

F – Constante de Faraday

f – Força do oscilador

G – Energia livre de Gibbs

gap – gap HOMO-LUMO

H – Entalpia

$Li^{0/+}$ – Li neutro ou com carga 1+

$Li_n^{0/+}$ – *Cluster* de Li neutro ou com carga 1+

P_i^A – Potencial de ionização adiabático

P_i^V – Potencial de ionização vertical

S – Entropia

u.a. – Unidades atômicas

$V_{el(+\infty)}$ – Energia do elétron fora da superfície de um sistema químico

α – Polarizabilidade

Δ – Variação

μ – Momento de dipolo total

ν – Modo vibracional

ρ – Densidade eletrônica

ΣD_0 – Energia de atomização

Φ – Função trabalho

χ – Spin-orbital

χ^{KS} – Orbital de KS

Ψ – Função de onda

SUMÁRIO

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO	16
1.1 As Baterias de Íon Lítio	16
1.2 Grafenos	18
1.3 <i>Clusters</i> metálicos.....	20
1.4 Objetivos.....	23
1.4.1 <i>Objetivo geral</i>	23
1.4.2 <i>Objetivos específicos</i>	23
CAPÍTULO II – TEORIA COMPUTACIONAL E QUÂNTICA	24
2.1 Mecânica quântica	24
2.2 Método Hartree-Fock.....	25
2.3 Teoria do Funcional de Densidade.....	28
CAPÍTULO III – METODOLOGIA.....	33
3.1 Modelagem dos <i>clusters</i> de Li.....	33
3.2 Modelagem de grafenos	35
3.3 Mapeamento da adsorção de Li ⁺ sobre as superfícies dos modelos de grafenos	37
3.4 Adsorção dos <i>clusters</i> de Li sobre as superfícies dos grafenos	40
3.4.1 <i>Adsorções sobre as regiões termodinamicamente estáveis dos modelos de grafenos</i> ..	40
3.4.2 <i>Adsorções dos clusters diretamente sobre o defeito SW</i>	41
CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	43
4.1 Modelagem dos <i>clusters</i> de Li.....	43
4.1.1 <i>Análise estrutural</i>	43
4.1.2 <i>Propriedades eletrônicas e termodinâmicas</i>	44
4.2 Propriedades estruturais e eletrônicas dos modelos de grafenos.....	49
4.3 Adsorção do íon Li ⁺ sobre as superfícies dos grafenos.....	54
4.3.1 <i>Análise estrutural e termodinâmica</i>	54
4.3.2 <i>Análise das propriedades eletrônicas</i>	57
4.3.3 <i>Análise das propriedades elétricas</i>	64
4.3.4 <i>Análise espectroscópica</i>	68
4.3.3 <i>O efeito eletrônico do defeito SW nas adsorções de íons e átomos de Li</i>	74
4.4 Adsorção dos <i>clusters</i> de Li sobre as superfícies dos grafenos	77
4.4.1 <i>Adsorções dos clusters de Li nas extremidades dos grafenos</i>	78
4.4.1.1 <i>Análise estrutural</i>	78
4.4.1.2 <i>Análise das propriedades eletrônicas e elétricas dos sistemas Li₂^{0/+}-Grafenos</i>	81
4.4.2 <i>Adsorção dos clusters de Li diretamente sobre o defeito SW</i>	82
CAPÍTULO V – CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS.....	87
REFERÊNCIAS	89
APÊNDICE A – Propriedades de átomos, íons e <i>clusters</i> de Li	100
APÊNDICE B – Interações entre átomos, íons e <i>clusters</i> de Li com modelos de grafeno	103
ANEXO A – Análise termoquímica com o Gaussian	105

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO

1.1 As Baterias de Íon Lítio

Grandes demandas energéticas têm levado pesquisadores a buscar novos dispositivos com melhores desempenhos na geração de energia. Uma alternativa encontrada e apontada na literatura recente é o uso de bateria de íon lítio (BIL). Muito recentemente, as BIL tornaram-se largamente conhecidas devido o prêmio Nobel de Química de 2019 concedido aos três pesquisadores envolvidos no desenvolvimento desta tecnologia: J. B. Goodenough, M. S. Whittingham e A. Yoshino (“The Nobel Prize in Chemistry 2019”, 2019).

Inicialmente usadas na década de 70 em dispositivos militares, a BIL hoje apresenta um vasto campo de aplicações em câmeras, calculadoras, computadores e até mesmo veículos (2). O funcionamento desse dispositivo está esquematizado na Figura 1. Normalmente, utilizam-se de materiais a base de carbono como anodo enquanto que, como catodo, tem-se de um óxido metálico contendo Li (LiMO_2 , comumente $M = \text{Co}$). Durante o carregamento da pilha, uma tensão aplicada a ela retira elétrons do Li no catodo e íons Li^+ , agora instáveis no óxido, migram em direção ao anodo onde se adsorvem sobre o material anódico e recuperam o elétron removido. Ao se utilizar a BIL, o processo contrário ocorre. Os átomos de Li espontaneamente perdem um elétron e os íons Li^+ migram do anodo para o catodo enquanto os elétrons percorrem um circuito externo (2).

Em comparação com outras baterias recarregáveis, a BIL apresenta vantagens consideráveis, como menor peso e volume, flexibilidade e estabilidade estrutural, preço baixo, além de poder oferecer maior energia, tensão e de ser ambientalmente sustentável (2–4).

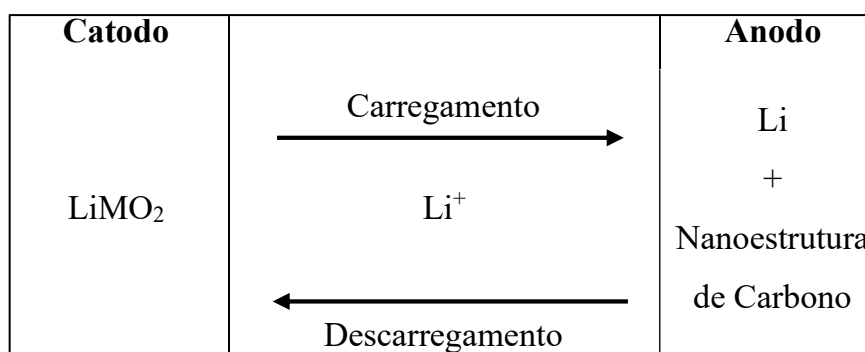


Figura 1. Esquema de funcionamento de uma BIL.

Fonte: Adaptado de Bazito e Torresi (3).

Apesar dessas vantagens, de acordo com Zhang et al. (4), certas características indesejáveis impedem um maior desenvolvimento da BIL. Entre essas características, têm-se a baixa velocidade de carregamento, tempo de vida e a capacidade de carga. De acordo com os mesmos autores, um aumento no desempenho de baterias pode ser alcançado através do desenvolvimento de diferentes materiais anódicos ou pela escolha de um outro íon metálico. Esses autores realizaram um estudo em estado sólido da Teoria do Funcional de Densidade (*Theory Functional Density*, DFT) (5) através do funcional PBE sobre a adsorção de Li^+ e Mg^+ em diferentes estruturas de grafeno contendo nitrogênio como potenciais materiais anódicos de uma BIL e de uma bateria de íon de magnésio (BIM), respectivamente. Eles previram que anodos de grafenos de composição C_2N poderiam ter capacidades de armazenamento de energia de $671,7 \text{ mAh.g}^{-1}$ (BIL) e de $588,4 \text{ mAh.g}^{-1}$ (BIM), valores esses muito superior à de anodos de grafite (372 mAh.g^{-1}) tornando seus sistemas materiais promissores para as respectivas baterias.

Ding et al. (6) projetaram um potencial candidato para anodos de BIL a base de um material poroso, ecológico e sustentável contendo TiO_2 . Os autores também desenvolveram um material para o catodo a base de $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_4$ ($x = 0$ e $0,5$). Foi demonstrado que a BIL apresentou uma capacidade de armazenamento de 296 mAh.g^{-1} bem como uma grande estabilidade ao longo de 500 ciclos de carga-descarga (6). Similarmente, usando outro conjunto de materiais, Mu et al. (7) produziram nanotubos de carbono (NTC) porosos dopados com MnO e N como material anódico de uma BIL e concluíram que o material apresentou excelente desempenho levando a capacidade de 652 mAh.g^{-1} que poderia ser mantida em 512 mAh.g^{-1} após 250 ciclos de carga-descarga.

Outro modelo de BIL foi proposto por Tan et al. (8). Os autores sintetizaram compostos de nanoestruturas de óxido de grafeno reduzido (OGR) com SnO_2 . O processo de síntese consiste na combinação de oxidação *in situ* do Sn combinada com *spray dry* e tratamento térmico, sendo considerado como uma rota simples, econômica e ambientalmente sustentável. O composto SnO_2/OGR apresentou uma capacidade de 708 mAh.g^{-1} a uma densidade de carga de 500 mA.g^{-1} durante 150 ciclos, além de, a 1000 mA.g^{-1} , o sistema se manteve estável com longa durabilidade.

Os trabalhos relatados acima são alguns exemplos dos muitos estudos recentes que são feitos sobre BIL. É interessante notar um grande uso de nanoestruturas de carbono, principalmente nanoestruturas funcionalizadas ou modificadas quimicamente (9–11). Dentre essas nanoestruturas, destaca-se aquelas que são bidimensionais (2D) devido a uma grande

atividade eletroquímica (4). Neste sentido, a seguir será dado um enfoque a uma dessas estruturas: o Grafeno.

1.2 Grafenos

No últimos 20 anos, as nanoestruturas de carbono têm recebido cada vez mais atenção, uma vez que as mesmas são tidas como “blocos de construção” para diversos (nano)materiais graças às suas propriedades físico-químicas (12). Dentre essas nanoestruturas, o grafeno é uma rede 2D de carbonos hibridizados em sp^2 ligados covalentemente (13) e que apresenta propriedades, tais como alta condutividades elétrica e térmica, flexibilidade, estabilidade química e até mesmo biocompatibilidade, tornando-o um material com potenciais aplicações tanto biomédicas quanto eletrônicas (14,15). As aplicações do grafeno na indústria abrangem os campos de sensores, armazenamento de energia, dispositivos fotônicos, tintas e revestimentos, metrologia, entre outros (16). Além disso, o grafeno serve até mesmo de matéria-prima na produção de outras nanoestruturas de carbono (17), como pode ser visto no esquema da Figura 2.

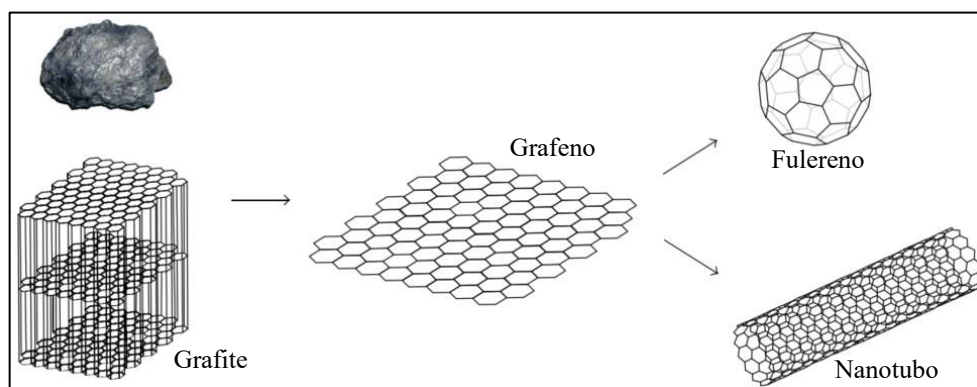


Figura 2. Representação do grafeno e de outras nanoestruturas.

Fonte: Adaptada de Skoda et al. (17).

A síntese do grafeno e alguns experimentos renderam a Geim e Novoselov o prêmio Nobel de física em 2010 (18–20). A produção dessa nanoestrutura pela primeira vez por esses cientistas se deu de maneira surpreendentemente simples através da esfoliação mecânica de grafite. Em outras palavras, o processo consistia em “descascar” folhas de 10 μm de comprimento e 3 nm de espessura do material então nomeado de grafeno (20). Processos mais modernos vêm contribuindo para a produção de grafeno em larga escala. O processo de esfoliação em fase líquida (EFL) consiste em pulverizar grafite e dispersá-lo em um meio

líquido. Uma vez nesse meio, flocos contendo algumas poucas camadas do material são formados e separados do material não esfoliado por ultracentrifugação (21,22). Silva et al. (16) observaram que a EFL depende do tamanho do material particulado de grafite e do aparelho de sonicação.

A produção de grafeno em escala industrial pode ser obtida a altas temperatura (23). Nesse sentido, Yang et al. (23) obtiveram recentemente uma rota estratégica de síntese do grafeno por esfoliação exotérmica em estado sólido através da reação entre politetrafluoroetileno (PTFE) e Al. O processo se mostrou econômico e autossustentável, uma vez que a energia liberada da reação PTFE-Al alimenta a produção da nanoestrutura, além de produzi-la de maneira controlável.

Com relação a aplicação em dispositivos eletrônicos, Yang et al. (24) relataram que o desempenho de grafenos como transistores era um tanto limitado devido à uma baixa razão de resistência *on/off* a temperatura ambiente. Todavia, essa limitação criou uma oportunidade de tentar usar estruturas de grafenos modificadas (ou outras nanoestruturas de carbono) a fim de se obter propriedades desejáveis quando necessário (25). Um exemplo de modificações envolve a hidrogenação de grafenos para o controle da diferença energética entre o orbital molecular ocupado de maior energia (*Highest Occupied Molecular Orbital*, HOMO) e o orbital molecular desocupado de menor energia (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*, LUMO) (26,27). Outra estratégia útil pode ser a introdução de defeitos estruturais devido a presença de arranjos pentagonais, heptagonais ou até octogonais de C ou pela substituição de átomos de C por outros elementos. Estas modificações alteram a estrutura cristalina do grafeno e consequentemente afetam suas propriedades mecânicas, térmicas e eletrônicas (4,6,7,24).

Seguindo essa ideia de modificar nanoestruturas de grafeno, Denis (28) realizou cálculos DFT em estado sólido no nível VDW-DF/DZP para investigar a adsorção de Li em grafenos dopados com heteroátomos. O autor observou que a dopagem dupla (especialmente com S e N) resultou em uma interação mais forte entre o átomo de Li e a nanoestrutura, elevando o valor de *band gap*, de forma que a dosagem de Li fosse usada como modulador dessa propriedade eletrônica em estruturas de grafeno mono e duplamente dopados (28). Dimakis et al. (29), através do funcional PBE0, mostraram que a adsorção de átomos de Li em grafenos prístinos dependia da concentração do metal, mas a presença de defeitos nas nanoestruturas poderia estabilizar os adsorvatos.

De acordo com Yang et al. (24) o defeito topológico Stone-Wales (SW) (30) consiste da rotação de 90° de uma ligação C-C gerando dois anéis pentagonais e dois anéis heptagonais. Esse defeito foi observado como sendo o mais comum em grafenos devido à uma menor energia

de formação (4,9 eV) em comparação a outros defeitos. Yildirim et al. (31) estudaram a performance de grafenos com defeitos topológicos do tipo SW e valência dupla (um anel octogonal na estrutura do grafeno) como materiais anódicos em BIL. Através de cálculos com o funcional PBE, os autores observaram que os grafenos defeituosos interagem mais fortemente com Li que os grafenos pristines, sendo que o defeito de valência dupla promovia as interações mais intensas. De acordo com os autores, defeitos cuidadosamente adicionados a estruturas de grafeno podem gerar materiais com maior capacidade de armazenagem de Li em anodos de BIL. Além disso, eles mostraram que a formação de material *bulk* de Li era mais termodinamicamente favorável que a interação entre os átomos de Li e grafenos pristines. Esse resultado é interessante, pois materiais *bulk* de metais são as formas finais de um processo de crescimento de *clusters* metálicos (32). *Clusters* de Li foram observados como sendo causadores de falhas da performance de BIL (28,29,33,34). Esse assunto será discutido a seguir.

1.3 *Clusters* metálicos

Define-se como “*clusters* metálicos” compostos com uma quantidade reduzida de átomos de um determinado metal, de tal forma que os mesmos se encontram entre o *estado atômico* e o *material bulk* (35). A Figura 3 ilustra a diferença entre átomo, *clusters* e *bulk*. Os *clusters* veem atraindo a atenção de muitos pesquisadores uma vez que foi observado que, com a adição de átomos à estrutura, várias propriedades físico-químicas desses compostos diferiam consideravelmente daquelas dos seus respectivos materiais *bulk* (35). Neste sentido, no meio científico é comum o uso do termo “*every atom counts*” (cada átomo conta) (35). O efeito da adição de átomos à estrutura é tão significativo que é seguro dizer que *clusters* não são apenas estados de transição entre átomos e sólidos, mas sim compostos com características específicas (36). Além disso, a alteração da composição química do *cluster* através da adição de um outro elemento também pode influenciar suas características físico-químicas (37). Isso torna o estudo de *clusters* uma área atrativa para ambos, experimentalistas e teóricos (38–42). *Clusters* também são vistos como “materiais de construção” promissores e pesquisas têm sido realizadas com o objetivo de se produzir materiais com as mais diversas características e propriedades (43).

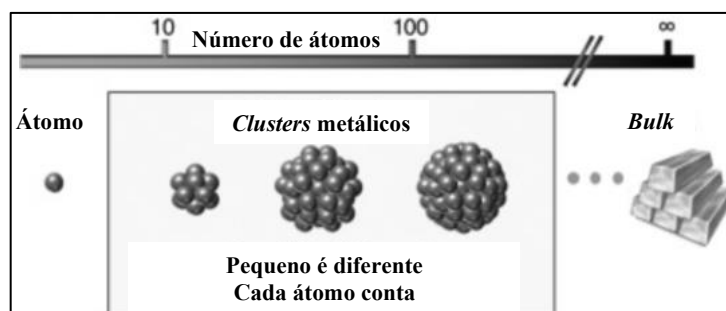


Figura 3. Esquematização de um sistema atômico, *cluster* e material *bulk*.

Fonte: Adaptado de Sharma et al. (32).

Dentre os diversos elementos usados em pesquisas sobre *clusters*, o Li é um dos mais estudados do ponto de vista teórico devido a uma relação relativamente forte entre as estruturas eletrônicas, o tamanho e geometria desses *clusters* (44). Sendo o átomo de Li um dos metais mais leves da tabela periódica, os *clusters* desse metal apresentam certa simplicidade o que reflete em uma baixa demanda computacional (43,45). Porém, o estudo teórico de *clusters* de Li deve ser cuidadosamente pensado uma vez que pode haver discrepâncias quanto a algumas propriedades desses compostos como, por exemplo, a geometria referente a um mínimo global (46,47). Além disso, sabe-se que a energia de correlação do elétron é um fator importante na determinação de geometrias de *clusters* (47).

Clusters de Li e seus derivados possuem um caráter super alcalino que é de grande interesse na produção de *supersais* (43), como por exemplo, CsAuF_6 , KMnO_4 e KMnCl_3 (48). Esses apresentam propriedades interessantes, como a intensificação de respostas óticas não lineares em dispositivos ópticos (49), alta capacidade de transferência de elétrons e são produtos da reação entre sais *superalcalinos* e *superhalogênios* (50). Os sais superalcalinos são compostos de fácil polarização dado que apresentam um baixo potencial de ionização comparado a átomos alcalinos (51). Exemplos desses incluem os *clusters* Li_2F , Li_4N , Li_3O e Li_3 (50,51).

Uma outra utilidade para os derivados de *clusters* de Li é apresentado no estudo teórico de Krasin e Soyustova (52). Esses autores usaram as equações do tipo *Coordination-Cluster Model* (CCM) para calcular a constante de Sievert através de parâmetros termodinâmicos de H_2 dissolvido em sistemas Li-Sn. Esses são tidos atualmente como possíveis materiais de construção de câmaras internas de reatores de fusão nuclear. Os autores concluíram que os compostos $\text{Li}_{20}\text{Sn}_{80}$ e $\text{Li}_{30}\text{Sn}_{70}$ possuíam propriedades semelhantes às do Sn puro quanto a adsorção de H_2 . O uso desses grandes *clusters* possibilitaria contornar duas dificuldades

impostas pelo uso de Li puro na construção desses reatores: o acúmulo de trítio e o aumento da pressão de vapor sobre o sistema.

Porém, como já mencionado, ainda se tem o problema de que *clusters* de Li são responsáveis pelo mal funcionamento de BIL (28,29,33,34). Ao se depositar sobre o material anódico de uma BIL, o crescimento de *clusters* (processo de *clustering*) pode proporcionar uma ligação anodo-catodo, gerando um curto-circuito interno na bateria (53). Tem-se então uma preocupação em desenvolver eletrodos mais estáveis que possam evitar o processo de *clustering* (33). Selis e Seminario (53) através de Dinâmica Molecular (DM) simularam a formação de *clusters* de Li em relação a distribuição de carga em um anodo rachado a base de Si. A estrutura cristalina de Si apresenta uma alta capacidade de estocar Li, tornando-o um candidato atrativo para a confecção de BIL. Porém, a uma alta concentração de Li, esses anodos podem sofrer estresse mecânico e rachar. Além disso, o processo de *clustering* ainda pode ocorrer. Os autores observaram que o crescimento dos *clusters* era rápido, tendo início no instante que um átomo de Li entrava em contato com a liga Li-Si. Uma maior concentração de carga negativa na rachadura intensificava esse processo e gerava *clusters* grandes e afiados. Já uma distribuição de carga uniforme retardava a formação desses, além de torna-los mais uniforme (53).

Shaidu et al. (54) realizaram um estudo DFT através do funcional PBE da interação entre átomos de Li e grafeno pristine de camada única considerando diferentes temperaturas. Os autores observaram que, próximo a 0 K, a interação entre Li e grafeno era principalmente de natureza eletrostática, porém, a separação de fases (grafeno e material *bulk* de Li) era mais favorável. Já a temperaturas superiores, a contribuição entrópica impedia a separação entre Li e grafeno caso a razão Li:C fosse inferior a 1:6 e, se acima dessa, a formação de *clusters* de Li seria favorável. Zhou et al. (55) também realizaram um estudo DFT com o funcional PBE sobre a adsorção de átomos de Li sobre grafenos defeituosos (entre esses o defeito SW). Os autores relataram que as interações entre Li e os defeitos estruturais são atrativas de tal forma que presenças pontuais de defeitos em grafenos poderiam intensificar a adsorção de Li sobre as nanoestruturas. Esse resultado, de acordo com Denis (28), é bastante relevante uma vez que uma forte interação entre Li e grafenos pode impedir a formação de *clusters* desse metal.

Sendo assim, neste trabalho desenvolveu-se um estudo teórico sobre a adsorção de átomos, íons, *clusters* neutros e catiônicos de Li sobre duas diferentes estruturas de grafeno (pristine e com defeito topológico SW), com o propósito de se obter e/ou sugerir sistemas com propriedades desejáveis para o uso em BIL. Como já mencionado, o defeito SW é o mais comum de ser observado, porém, a relação entre as propriedades estruturais e eletroeletrônicas de grafenos SW como constituintes de anodos em BIL ainda é pouco discutido na literatura. Os

cálculos realizados determinaram as geometrias, propriedades eletrônicas, elétricas e termodinâmicas, além de simular os espectros Raman e ultravioleta-visível (UV-Vis) dos sistemas estudados. Os resultados obtidos foram comparados com dados experimentais disponíveis.

1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho de dissertação de mestrado foi explorar metodologias teóricas da química computacional e de modelagem molecular através de cálculos *ab initio* e DFT (5), para estudar os sistemas formados a partir da adsorção de átomos, íons, *clusters* neutros e catiônicos de Li ($\text{Li}_n^{0/+}$, $n = 1 \rightarrow 4$, carga 0 ou 1+) sobre estruturas de grafeno pristines e seus derivados contendo o defeito topológico SW. Além disso, estimou-se algumas propriedades elétricas desses sistemas a fim de classifica-los como potenciais candidatos a materiais anódicos de um modelo de BIL.

1.4.2 Objetivos específicos

- Modelar e analisar as propriedades estruturais, eletroeletrônicas e espectroscópicas os modelos de grafeno estudados;
- Modelar e analisar as propriedades estruturais e eletrônicas dos modelos de *clusters* de Li neutros e catiônicos propostos;
- Calcular parâmetros estruturais, eletrônicos, termodinâmicos e espectroscópicos dos sistemas $\text{Li}_n^{0/+}$ -Grafenos ($n = 1 \rightarrow 4$, carga 0 ou 1+) estudados;
- Analisar a influência do defeito topológico SW nos sistemas $\text{Li}_n^{0/+}$ -Grafenos estudados a partir de um modelo teórico de BIL.

CAPÍTULO II – TEORIA COMPUTACIONAL E QUÂNTICA

2.1 Mecânica quântica

A mecânica quântica surgiu no momento que pesquisadores não conseguiam utilizar da mecânica clássica para explicar fenômenos ligados a sistemas atômicos e/ou moleculares. A física clássica estuda sistemas macroscópicos de forma que observações ou modelos podem ser feitos utilizando-se de métodos ou instrumentos relativamente simples, enquanto que sistemas microscópicos não podem ser observados de forma direta. Logo, algumas características de sistemas atômicos não podem ser expressas por modelos e equações clássicas (56). Desde a quantização de energia de Planck, a dualidade onda-partícula de a Broglie e o princípio da incerteza de Heisenberg, obteve-se para a teoria quântica uma das equações mais fundamentais da ciência: a Equação de Schrödinger (ES) (57). Apesar da ES apresentar uma dependência temporal em sua forma mais geral, para químicos muitas situações são descritas por estados ditos *estacionários* e, com isso, essa equação toma a forma independente do tempo, dada pela Equação 1 (58)

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1)$$

onde E é a energia total do sistema, $\hat{H}$ é o operador hamiltoniano (composto de uma parte cinética e outra potencial) e Ψ é a função de onda do sistema. Aplicado a sistemas atômicos e moleculares, $\hat{H}$ recebe contribuições de cinco fatores: 1) energia cinética dos elétrons; 2) energia cinética dos núcleos; 3) atração elétron-núcleo; 4) repulsão elétron-elétron; e 5) repulsão núcleo-núcleo. Com isso, em unidades atômicas (u.a.), $\hat{H}$ é dado por (59)

$$\hat{H} = -\sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_k \frac{1}{2M} \nabla_k^2 - \sum_i \sum_k \frac{Z_k}{r_{ik}} + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{k<l} \frac{Z_k Z_l}{r_{kl}} \quad (2)$$

onde i e j se referem a elétrons, k e l a núcleos, M a massa dos núcleos, ∇^2 o operador laplaciano, e é a carga eletrônica, Z o número atômico e r_{xy} a distância entre as espécies x e y . Tem-se da Equação 2 que os dois primeiros termos representam a parte cinética do operador enquanto que os três últimos representam a parte potencial do mesmo (59). Considerando a Aproximação de Born-Oppenheimer (60), ou seja, devido a maior massa dos núcleos em relação aos elétrons, o

movimento desses é muito mais rápido que o movimento daqueles, o hamiltoniano para a ES se torna (em u.a.)

$$\hat{H} = - \sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_i \sum_k \frac{Z_k}{r_{ik}} + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} + C \quad (3)$$

Na Equação 3, a energia cinética dos núcleos é zero e suas interações núcleo-núcleo (para sistemas moleculares) se tornam uma constante, C , que apenas altera os autovalores, mas não modifica a autofunção (61). O segundo termo se refere a atração núcleo elétron. O terceiro termo ainda se refere a interações repulsivas entre elétrons. Para sistemas simples (como o átomo de hidrogênio, a molécula de H_2^+ ou outros sistemas com um elétron), com a forma do operador hamiltoniano (Equação 3) a ES (Equações 1) pode ser resolvida de maneira analítica (62). Porém, para sistemas mais complexos (sistemas multieletrônicos), necessita-se de aproximações uma vez que as interações repulsivas elétron-elétron faz com que uma solução analítica para a ES não seja possível (60). Dentre essas aproximações, tem-se o método Hartree-Fock (HF).

2.2 Método Hartree-Fock

Como apresentado no item anterior, para sistemas com mais de um elétron, necessita-se de métodos de aproximação para se obter resultados de estudos quânticos de átomos não hidrogenóides e moléculas. O método de HF visa determinar soluções para a ES eletrônicas oriundas da ES independente do tempo (61). A primeira aproximação do método HF considera uma função de onda eletrônica Ψ para um átomo (ou molécula) multieletrônico como uma função de posição ($\mathbf{r}$). Essa função pode ser escrita como (61,63)

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots) = \psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_a(\mathbf{r}_2) \dots \psi_z(\mathbf{r}_N) \equiv \psi_a(1)\psi_a(2) \dots \psi_z(N) \quad (4)$$

onde $\psi_x(\mathbf{r}_i) \equiv \psi_x(i)$ representa a função de onda de um dado elétron i em um dado orbital x . A Equação 4 desconsidera interações elétron-elétron já que se assume que cada elétron está isolado em um orbital (59). Essa mesma equação falha quanto ao princípio da antissimetria, em que a troca de coordenadas de dois elétrons quaisquer deveria fornecer funções de onda Ψ antissimétricas, ou seja, a função Ψ troca de sinal ao se trocar dois elétrons de posição (61). Considerando então elétrons possuindo spins α ou β , a Equação 4 se torna

$$\Psi = \psi_a(1)\alpha(1)\psi_a(2)\beta(2) \dots \psi_z(N) = \chi_a^\alpha(1)\chi_a^\beta(2) \dots \chi_z^\beta(N) \quad (5)$$

As funções $\alpha(i)$ e $\beta(i)$ são denominadas funções de spin e sua multiplicação com a função espacial $\psi_x(i)$ gera funções de spin-orbital, $\chi_x^{\alpha\beta}(i)$. “ $\alpha\beta$ ” aqui significa “spin α ou β ”. Essa anotação será omitida em algumas das equações a seguir a fim de simplificar a escrita das mesmas. A Equação 5 também não satisfaz o princípio da antissimetria e, conseqüentemente, não satisfaz o princípio da exclusão de Pauli (61). A fim de se ajustar a tais princípios, pode-se reescrever a mesma como

$$\Psi = \chi_a^\alpha(1)\chi_a^\beta(2) \dots \chi_z^\beta(N) - \chi_a^\alpha(2)\chi_a^\beta(1) \dots \chi_z^\beta(N) + \dots \quad (6)$$

A Equação 6 possui $N!$ termos, sendo N o número total de elétrons. John Slater propôs uma maneira sofisticada de se tratar essa questão matemática. A Equação 6 pode ser representada como (63)

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_a^\alpha(1) & \chi_a^\beta(1) & \dots & \chi_z^\beta(1) \\ \chi_a^\alpha(2) & \chi_a^\beta(2) & & \chi_z^\beta(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_a^\alpha(N) & \chi_a^\beta(N) & \dots & \chi_z^\beta(N) \end{vmatrix} \quad (7)$$

Equação 7 é denominada de *Determinante de Slater* e representa as funções spin-orbital nas colunas e os elétrons nas linhas (59,61,62). O fator $1/\sqrt{N!}$ garante a normalização de Ψ (63). A representação de Ψ como um determinante equivale a premissa de que os elétrons se movem independentemente dos outros elétrons (cada elétron associado a cada orbital), todavia, sentindo uma repulsão elétron-elétron média devido a suas posições espaciais (61,62).

Considerando o que foi descrito até o momento, é possível se trabalhar com a ES eletrônica. Utilizando-se do princípio variacional (ou seja, qualquer Ψ aproximada possui energia maior ou igual a energia exata) e de parâmetros iniciais, tenta-se obter uma Ψ exata (ou pelo menos, a melhor função possível) a partir de uma Ψ inicial e minimizando a energia dessa. Matematicamente, deve-se minimizar a seguinte equação (61,62)

$$E = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (8)$$

onde $\hat{H}$ é dado pela Equação 3 e, se Ψ é normalizada, o denominador é igual a 1. Hartree e Fock mostraram que funções spin-orbital ideais para serem usados nas Equações 7 e 8 satisfaziam a seguinte equação (63)

$$f_i \chi_x(i) = \varepsilon_x \chi_x(i) \quad (9)$$

onde ε_x é a energia do spin-orbital χ calculado para o elétron i , de spin α ou β , no orbital x . O termo f_i é conhecido como operador de Fock e é composto de: 1) um termo hamiltoniano para o elétron i que representa a energia do mesmo em relação aos núcleos presentes no sistema (Equação 3 sem o último termo); 2) um termo referente a repulsão média entre o elétron i e os outros elétrons (V_C); 3) um termo de correção média devido a correlação de spins (V_E). V_C é dado por

$$V_C \chi_x(i) = 2 \sum_y J_y(i) \chi_x(i) \quad (10)$$

onde

$$J_y(i) \chi_x(i) = j_0 \int \chi_x(i) \frac{1}{r_{ij}} \chi_y^*(j) \chi_y(j) d\tau \quad (11)$$

Essa equação representa a repulsão entre os elétrons i e j ocupando os orbitais x e y , respectivamente. A multiplicação por dois na Equação 10 é devido a presença de dois elétrons por orbital (63). A Equação 10 possui um erro ao se considerar $y = x$, ou seja, a interação de um elétron i com ele mesmo. Esse problema é corrigido em V_E . Esse, da mesma forma, recebe uma contribuição dada por (63)

$$K_y(i) \chi_x(i) = j_0 \int \chi_y(i) \frac{1}{r_{ij}} \chi_y^*(j) \chi_x(j) d\tau \quad (12)$$

A Equação 12 ilustra o fato de que elétrons de mesmo spin têm probabilidades mínimas de estarem próximos, reduzindo a interação repulsiva entre os mesmos (58,63,64). Sendo que cada orbital possui apenas um elétron com um determinado valor de spin, V_E é dado por

$$V_E \chi_x(i) = - \sum_y K_y(i) \chi_x(i) \quad (13)$$

onde o sinal negativo ilustra a redução da repulsão eletrônica (63). Assim, a Equação 9 se torna

$$f_i \chi_x(i) = \hat{H}_i \chi_x(i) + \sum_y \{ [2J_y(i) - K_y(i)] \chi_x(i) \} \quad (14)$$

onde a somatória é feita sobre os orbitais ocupados. A Equação 14 é conhecida como *Equação de Hartree-Fock*. O erro da Equação 10 desaparece na Equação 14 ao se notar que $J_x(i) \chi_x(i) = K_x(i) \chi_x(i)$ (59,61–63).

A Equação 14 ilustra uma aproximação fundamental do formalismo de Hartree e Fock. Em vez de um elétron i interagir com outros elétrons através de termos da forma $1/r_{ij}$, o mesmo responde a uma média das posições desses outros elétrons por meio de integrais similares as Equações 11 e 12. Isso, porém, é um fator que justifica alguns resultados imprecisos ao se utilizar o método HF (63).

Embora a equação 9 seja a que deve ser resolvida para se encontrar χ_x , tem-se como necessário conhecer todas as outras funções de onda ocupadas, a fim de se ajustar os operadores J e K por meio das Equações 11 e 12. Pode-se então resolver a equação de HF obtendo funções de onda através de previsões iniciais das mesmas para cada um dos elétrons. Esse procedimento se repete até que a energia ϵ_x e função χ_x convirjam, dado uma certa condição. De uma maneira geral, isso é conhecido como campo auto consistente (*Self-Consistent Field*, SCF). Quando aplicada em aproximações envolvendo orbitais, esse processo é chamado de HF-SCF (63).

2.3 Teoria do Funcional de Densidade

A função de onda carrega consigo uma grande quantidade de informações para sistemas químicos, tais como energias, geometrias, momentos de dipolo e etc. Porém, considerando a aproximação de Born-Oppenheimer e uma molécula de N elétrons, Ψ é dada por uma função de $3N$ coordenadas espaciais e N coordenadas de spin (58,62). Isso torna Ψ , em muitos casos, uma função muito complicada de se trabalhar.

As propriedades de um sistema químico podem ser obtidas associando operadores às funções de onda (58). Considerando um operador de um elétron genérico $\hat{A} = \sum \hat{A}(x_i, y_i, z_i)$, tem-se, por exemplo, que a propriedade A relacionada ao operador é dada por

$$A = \langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle = \sum_N \int \dots \int \Psi^* \hat{A} \Psi d\tau_1 \dots d\tau_N \quad (15)$$

$$A = \iiint \hat{A}\rho(x, y, z) dx dy dz$$

onde

$$\rho(x, y, z) = \sum_N \langle \Psi_i | \Psi_i \rangle \quad (16)$$

A função $\rho(x, y, z) = \rho(r)$, denominada como a densidade eletrônica, depende apenas das $3N$ coordenadas espaciais dos N elétrons da molécula e é a chave para o cálculo da propriedade A genérica. Em outras palavras, as Equações 15 e 16 mostram que é possível usar o conceito mais simples de densidade eletrônica (além de também ser de fácil determinação experimental) que a de uma função Ψ complicada de $4N$ coordenadas para o cálculo de propriedades de sistemas atômicos e moleculares (58). Diferentemente do operador $\hat{A}$, o operador hamiltoniano (Equação 2) consiste de termos de um e dois elétrons. A energia obtida pela Equação 8, a princípio não parecia possível ser calculada a partir de ρ . Porém, Hohenberg e Kohn (HK) provaram através de seus teoremas que a energia total E (e outras propriedades) estava relacionada a ρ dos estados fundamentais dos sistemas. Assim, pode-se obter E pela fórmula $E = E[\rho]$, onde $E[\rho]$ representa um operador, ou seja, E é calculada a partir da *função* ρ (62,63). A prova dessa relação é obtida assumindo que o contrário gera resultados impossíveis (processo via *reductio ad absurdum*) (59). Essa nova estratégia de resolver problemas quânticos levou o nome de Teoria do Funcional de Densidade (DFT) (58,59). Percebe-se no nome dessa teoria a palavra *funcional*. Enquanto uma *função* gera números a partir de *variáveis*, funcionais geram números a partir de *funções* (62).

Nos primórdios da DFT o método era bastante usado para estudar a física de sistemas em estado sólido, uma vez que a grande dimensão dos sistemas tornava capaz de simular propriedades de sólidos com uma boa aproximação e simplicidade. Porém, ao se tratar de sistemas moleculares, obtinham-se erros consideráveis. Como já mencionado, HK, por meio de dois teoremas, fizeram da DFT uma metodologia fidedigna da química quântica (59).

O primeiro teorema de HK, o *teorema da existência*, leva em consideração que elétrons interagem entre si e com um “potencial externo”. Esse último é relacionado à atração entre núcleos e elétrons (o segundo termo da Equação 3). Como já mencionado, a energia de um sistema químico pode ser obtida da densidade eletrônica ρ relativa ao estado fundamental (*reductio ad absurdum*), além disso, a integral de ρ retorna o número de elétrons na molécula (N). Com isso, o operador $\hat{H}$ necessita apenas de uma determinação das cargas e posições dos núcleos da molécula em questão, ou seja, precisa-se determinar o “potencial externo” (59).

O teorema da existência sozinho, apesar de mostrar que há uma relação entre E e ρ , é incapaz de mostrar como essa relação de fato é (58). HK mostraram pelo seu segundo teorema, o *teorema variacional*, que ρ também obedece ao princípio variacional. Com isso, tem-se que

$$E_0 \leq E_n = \langle \Psi_n | \hat{H}_n | \Psi_n \rangle \quad (17)$$

onde E_0 é a verdadeira energia do sistema no estado fundamental e E_n , Ψ_n e $\hat{H}_n$ são a energia, a função de onda e o hamiltoniano, respectivamente, determinados por uma “candidata” a densidade eletrônica. Dessa forma, testando várias ρ , poder-se-ia usar a Equação 17 até que se possa obter uma energia próxima da real. Porém, o problema é: como supor uma ρ ? Até agora, a DFT parecia mostrar que há um caminho $\rho \rightarrow \hat{H} \rightarrow \Psi \rightarrow E$ que necessitava de um maior estudo uma vez que a resolução de Ψ para encontrar E é complicada devido ao termo de interação elétron-elétron (o terceiro termo da Equação 3). Uma abordagem para tratar esse problema apareceu em 1965 a partir dos trabalhos de Kohn e Sham (KS) (59).

A versão de KS da DFT pode ser considerada como uma melhoria do método HF e se fundamenta na introdução de orbitais (62). No formalismo de KS, o operador $\hat{H}$ poderia, de forma a facilitar os cálculos, ser aplicado a um sistema de elétrons que não interagissem entre si. Dessa forma, $\hat{H}$ pode ser representado por uma soma de operadores de um elétron, um determinante de Slater de funções Ψ de um elétron e, ao fim, obter-se-ia autovalores de um elétron. A metodologia de KS considera então um sistema “fictício” cujos elétrons não interagem entre si e cujo estado fundamental possa ser igualado ao sistema real. Dessa forma, a energia $E[\rho]$ pode ser obtida como

$$E[\rho] = T_e[\rho] + V_{ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (18)$$

onde os termos são, respectivamente, a energia cinética dos elétrons que não interagem entre si, o potencial atrativo núcleo-elétron, o repulsivo elétron-elétron e um termo de correção para as energias cinética e potencial conhecida como energia de correlação-troca. Esse termo é adicionado para corrigir a diferença energética entre o sistema fictício e o real, além de considerar efeitos quanto-mecânicos (59). A Equação 18 para o sistema fictício pode ser reescrita como

$$E[\rho] = \sum_N \left(\left\langle \chi_i^{KS} \left| -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right| \chi_i^{KS} \right\rangle - \left\langle \chi_i^{KS} \left| \sum_k \frac{Z_k}{|r_i - r_k|} \right| \chi_i^{KS} \right\rangle \right) + \sum_N \left\langle \chi_i^{KS} \left| \frac{\rho'}{|r_i - r'|} \right| \chi_i^{KS} \right\rangle + E_{xc}[\rho] \quad (19)$$

onde χ^{KS} é o orbital de KS. A solução da Equação 19 satisfaz

$$\hat{h}_i^{KS} \chi_i^{KS} = \varepsilon_i \chi_i^{KS} \quad (20)$$

onde $\hat{h}_i^{KS}$ é um operador de um elétron dado por

$$\hat{h}_i^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_k \frac{Z_k}{|r_i - r_k|} + \frac{\rho'}{|r_i - r'|} + V_{xc}(r) \quad (21)$$

Na Equação 21 o último termo é o potencial de correlação-troca. Quando a posição de um elétron muda de dr , a densidade eletrônica muda de $\delta\rho$ para $\rho(r + dr)$. $V_{xc}(r)$ é tido como uma contribuição para a dependência entre $E_{xc}[\rho]$ e $\delta\rho$ e é dado por (59,63)

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta\rho} \quad (22)$$

Os orbitais de KS, χ^{KS} , caso correspondam com a densidade eletrônica real, geram valores de E exatos. Além disso, esses orbitais geram a autofunção para o operador hamiltoniano separável de elétrons não-interativos e que é definido como a soma dos operadores de KS (Equação 23).

$$\sum_N \hat{h}_i^{KS} |\chi_1^{KS} \chi_2^{KS} \dots \chi_N^{KS}\rangle = \sum_N \varepsilon_i |\chi_1^{KS} \chi_2^{KS} \dots \chi_N^{KS}\rangle \quad (23)$$

O problema na DFT de KS se encontra no termo $E_{xc}[\rho]$ (Equação 18). A teoria indica a presença desse termo, mas a mesma continua desconhecida (59). Isso torna a DFT um método aproximado. Havia na DFT certos problemas ao usa-la para descrever sistemas que possuíam fortes interações intermoleculares, transferências de carga e/ou estados de transição. Para contornar esses problemas, pesquisadores propõem métodos a fim de aprimorar a DFT para atingir objetivos dos mais diversos. Muito se conquistou com propostas de diferentes funcionais.

Aproximações para o termo de correlação-troca podem ser do tipo *local* ou *não local*. A primeira é denominada *Local Density Approximation* (LDA) onde E_{xc} em uma dada posição é calculada através do valor de ρ naquela posição. Sendo essa aproximação bastante simplória, essa descrever bem sistemas de nuvens eletrônicas uniformes (por exemplo, sistemas sólidos, que apresentam densidade eletrônica uniforme) (59).

Porém, sistemas químicos não apresentam densidades eletrônicas uniformes, tornando a LDA uma metodologia limitada (59). Pode-se fazer com que a dependência da densidade local também dependa do gradiente dessa densidade entorno do local. Dessa forma, tem-se a aproximação nomeada como *Generalized Gradient Approximation* (GGA). Alguns dos funcionais mais conhecidos pertencentes a GGA incluem aquele desenvolvido por Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE) (65) e o de Becke (B) que é capaz de corrigir a densidade de energia para interações de longo alcance (59,66).

CAPÍTULO III – METODOLOGIA

3.1 Modelagem dos *clusters* de Li

Iniciou-se o presente trabalho modelando-se diferentes estruturas de *clusters* de Li, nomeados $\text{Li}_n^{0/+}$ ($n = 2 \rightarrow 4$), onde o sobrescrito 0/+ indica a carga do *cluster*: neutra ou 1+, respectivamente. Na literatura se encontra diversos estudos para os *clusters* de Li em que se utilizam diferentes funcionais de densidade (43,46,67,68). Neste trabalho, realizou-se uma combinação dos funcionais B3LYP (69), B97-D (70) e SVWN (71–73) com as funções de base 6-31G(d,p) (74,75), Def2-SVP e Def2-TZVP (76,77), obtendo-se um total de nove níveis teóricos de cálculos. Os funcionais B3LYP e SVWN já foram empregados em outros estudos apresentando bons resultados em relação a dados experimentais (principalmente estruturais) (43,46,47,67). A performance do funcional B97-D juntamente com as três funções de base mencionadas parece, até o momento, não ter sido investigadas quanto a modelagem desses compostos de Li.

As estruturas iniciais dos *clusters* foram baseadas em alguns estudos presentes na literatura (43,46,67,78) e foram previamente otimizadas com o software Avogadro (79), através de cálculos de Mecânica Molecular (MM), utilizando-se o Campo de Força Universal (*Universal Force Field*, UFF), conhecido por descrever bem compostos organometálicos e inorgânicos simples (79). Os cálculos de otimização e de frequência vibracional harmônica, além de outros que serão apresentados no decorrer do texto, foram todos realizados usando o pacote computacional *Gaussian 09* (80).

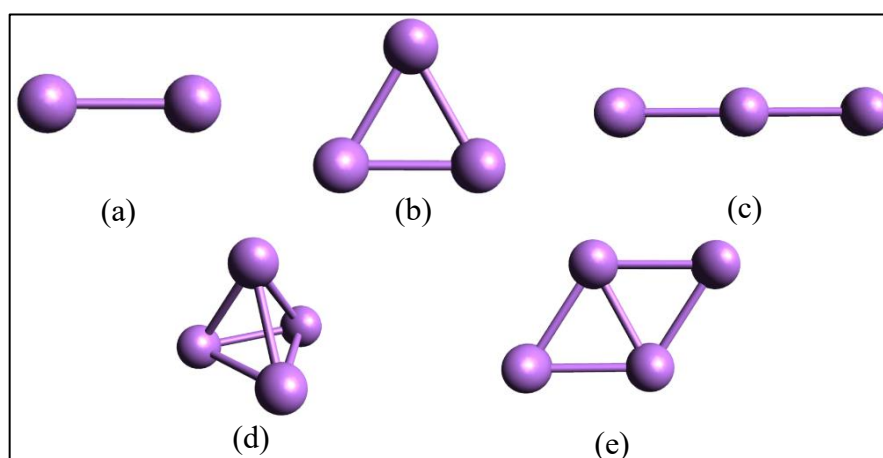


Figura 4. Geometrias previamente otimizadas dos clusters de Li estudados. (a) Li_2 , (b) Li_3 triangular, (c) Li_3 linear, (d) Li_4 tetraédrico e (e) Li_4 rômbico.

A fim de determinar a eficiência de cada nível teórico adotado, comparou-se os resultados de propriedades estruturais e eletrônicas obtidos com valores experimentais e teóricos disponíveis na literatura. Dentre essas, tem-se: a energia de ligação por átomo (E_L), os comprimentos de ligação Li-Li ($d_{\text{Li-Li}}$), polarizabilidades (α), momentos de dipolo total (μ), o primeiro modo vibracional (ν), o potencial de ionização adiabático (P_i^A) e os parâmetros termodinâmicos de formação.

A E_L pode ser tratada como uma medida de estabilidade relativa de *clusters* e é dada pelas Equações 24 (*clusters* neutros) e 25 (*clusters* catiônicos) (43)

$$E_L(\text{Li}_n) = \frac{1}{n} [E_t(\text{Li}_n) - nE_t(\text{Li})] \quad (24)$$

$$E_L(\text{Li}_n^+) = \frac{1}{n} [E_t(\text{Li}_n^+) - (n-1)E_t(\text{Li}) - E_t(\text{Li}^+)] \quad (25)$$

onde $E_t(\text{Li}_n)$ e $E_t(\text{Li}_n^+)$ são as energias totais dos *clusters* neutros e catiônicos, respectivamente; $E_t(\text{Li})$ e $E_t(\text{Li}^+)$ são as energias totais de um átomo de Li e de seu íon Li^+ , respectivamente, e n ($n = 2 \rightarrow 4$) é o tamanho do *cluster*.

Para os cálculos dos parâmetros termodinâmicos, seguiu-se o procedimento descrito por Ochterski (81) presente no ANEXO A desta dissertação.

Os potenciais de ionização (energia necessária para se retirar um elétron da camada de valência de uma dada substância ou sistema no estado gasoso) são dados pelas Equações 26 (potenciais de ionização adiabático, P_i^A) e 27 (potenciais de ionização vertical, P_i^V) (43,82)

$$P_i^A = E_t^{\text{opt}}(X^+) - E_t(X) \quad (26)$$

$$P_i^V = E_t^{\text{sp}}(X^+) - E_t(X) \quad (27)$$

onde $E_t^{\text{opt}}(X^+)$ e $E_t^{\text{sp}}(X^+)$ são as energias totais de um dado sistema X obtidas a partir da otimização de geometria e de um cálculo de *single point* atribuindo carga 1+ a geometria do sistema neutro otimizado, respectivamente (83,84). As Equações 26 e 27 também foram empregadas para se estimar os valores de P_i^A e P_i^V para os outros sistemas estudados neste trabalho e que estão descritos abaixo.

3.2 Modelagem de grafenos

Os modelos de grafenos propostos (Figura 5) foram otimizados nos níveis B3LYP/6-31G(d,p) e B97-D/6-31G(d,p). Foram escolhidos dois tipos de estruturas de grafeno hidrogenados: três grafenos pristines (PG) – PG10, PG12 e PG15 – e três grafenos com o defeito topológico SW (SWG) – SWG8, SWG12 e SWG15. As estruturas foram nomeadas de acordo com suas dimensões aproximadas (Figura 5). Assim, PG10 significa, por exemplo, “*grafeno pristine de dimensão aproximada de 10 Å por 10 Å*”, SWG12 significa “*grafeno SW de dimensão aproximada de 12 Å por 12 Å*” e etc. Átomos de H foram adicionados para completar a valência dos átomos de C das extremidades de cada modelo de grafeno.

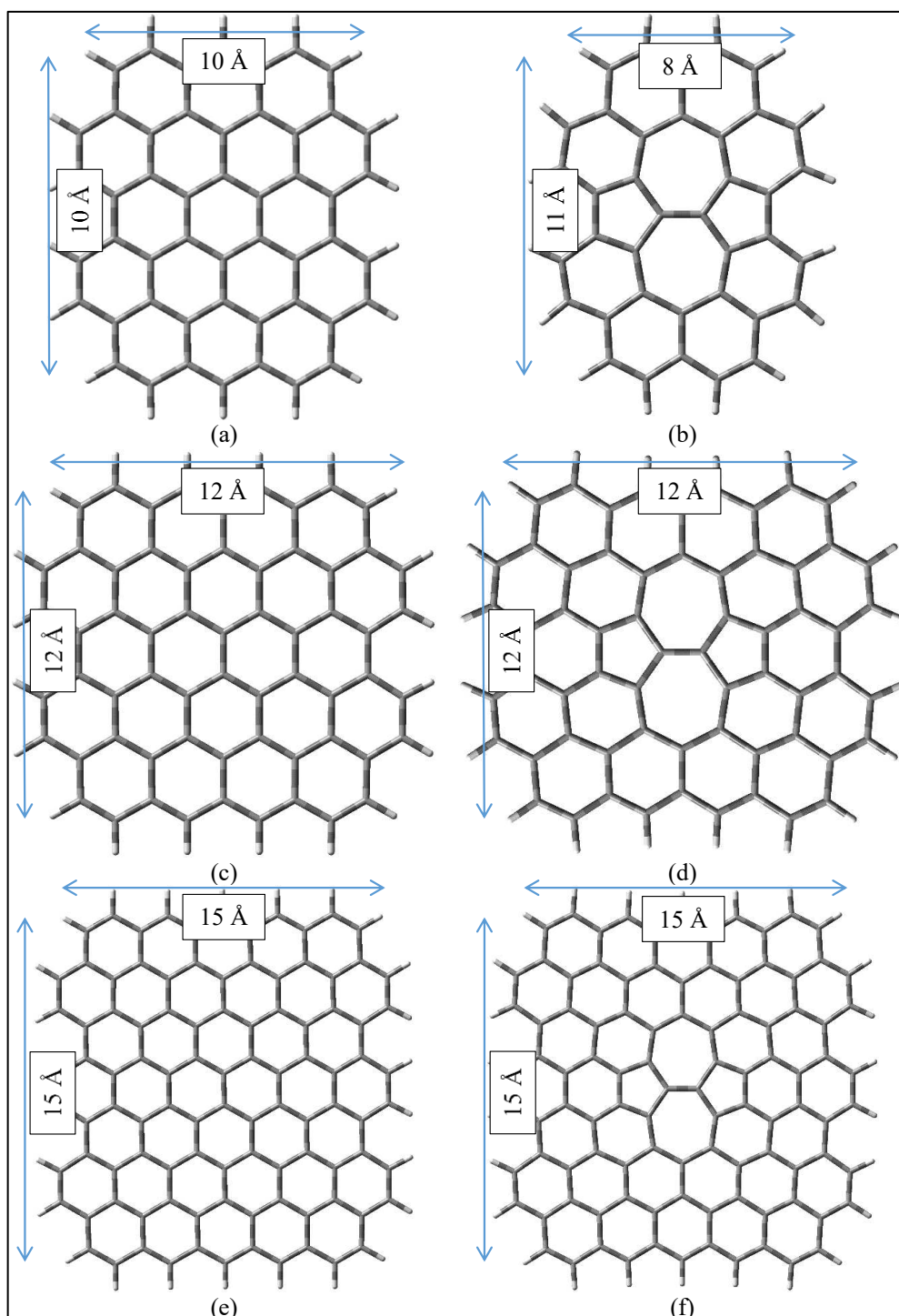


Figura 5. Modelos de grafenos usados neste trabalho e suas dimensões aproximadas. (a) PG10, (b) SWG8, (c) PG12, (d) SWG12, (e) PG15 e (f) SWG15.

No caso dos modelos SWG, procurou-se adicionar os defeitos no centro de cada nanoestrutura a fim de prezar por uma maior simetria nos sistemas. Devido ao tamanho reduzido dos modelos de grafeno, precisa-se ter em mente que modelos assimétricos (por exemplo, defeito SW adicionado próximo a uma das extremidades) possam ter propriedades

estruturais e, conseqüentemente, eletrônicas bastante diferentes daquelas que são mais simétricas. Além disso, é possível que, em modelos reais (grandes), o defeito SW possa estar em uma região mais interna da nanoestrutura (24), o que justificaria a procura de uma maior simetria para os sistemas deste trabalho.

As topologias dos modelos PG e SWG foram caracterizadas através das simulações teóricas dos espectros Raman (cálculo das frequências vibracionais harmônicas) e de UV-Vis (cálculos *Time-Dependent DFT*, TD-DFT) (85,86). Além disso, as cargas atômicas do tipo (*charges from electrostatic potentials using a Grid-based method* (ChelpG) (87) e os orbitais moleculares de fronteira HOMO e LUMO foram calculados a fim de se investigar os potenciais locais de interação dos modelos de grafenos frente aos sistemas de Li estudados.

3.3 Mapeamento da adsorção de Li^+ sobre as superfícies dos modelos de grafenos

A partir dos modelos PG10 e SWG12 otimizados, foram realizados os cálculos de otimização de geometria para simular a adsorção do íon Li^+ nos diferentes sítios destacados na Figura 6. Estes modelos de grafenos foram escolhidos devido as suas dimensões reduzidas, o que minimizou os custos computacionais para os cálculos subsequentes. Em cada sítio de adsorção, o íon Li^+ foi adicionado cerca de 2 Å da superfície na nanoestrutura. Os mapeamentos simulam o processo de adsorção de Li^+ sobre o material anódico de uma BIL (2,3) com o objetivo de identificar as regiões das nanoestruturas onde os íons interagem mais favoravelmente do ponto de vista eletrônico e termodinâmico. Os cálculos de otimização e frequência vibracional harmônica foram realizados no nível B3LYP/6-31G(d,p) e no nível B97-D/6-31G(d,p). O funcional B3LYP é amplamente utilizado em cálculos de geometrias de sistemas orgânicos grandes devido à baixa demanda computacional para a previsão de estruturas (88–91). No entanto, o funcional de densidade com correções de dispersão como o funcional B97-D é mais robusto em cálculos de estrutura e propriedades eletrônicas com alta dependência das forças de dispersão presentes nos sistemas orgânicos conjugados maiores (70,92–95). Todos os cálculos foram realizados sem nenhuma fixação de coordenada.

A nomenclatura para os sistemas de mapeamento obtidos seguiu os padrões: $\text{Li}^+\#\text{PG10}(\mathbf{x})$ e $\text{Li}^+\#\text{SWG12}(\mathbf{y})$, onde o símbolo # tem o significado de *adsorção*, $\mathbf{x}$ e $\mathbf{y}$ enumeram os diferentes sistemas Li^+ -Grafenos obtidos como resultado dos cálculos de otimização de geometria referentes ao mapeamento realizado de acordo com a Figura 6.

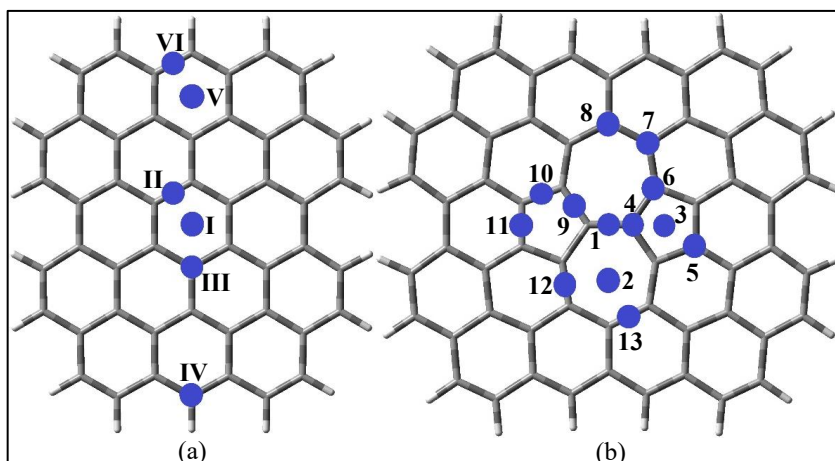


Figura 6. Posições dos mapeamentos de Li^+ nas superfícies do (a) PG10 e (b) SWG12.

Uma vez tendo as geometrias finais dos sistemas Li^+ -Grafenos, foram calculadas as variações de energia total (E_t); energia livre de Gibbs (G) e de entalpia (H) de adsorção, dadas pela Equação 28 (96–98).

$$\Delta_{ads}Y = \sum Y(\text{produtos}) - \sum Y(\text{reagente}) \quad (28)$$

onde $Y = E_t, G$ ou H .

As bandas G e D no espectro Raman (típicas de nanoestruturas de carbono) e as bandas de absorção no UV-Vis (cálculos TD-DFT) foram calculadas para caracterizar de forma espectroscópica os sistemas finais de adsorção formados. Além disso, foram analisadas as cargas ChelpG (87) e os orbitais moleculares de fronteira, calculados no nível B97-D/6-31G(d,p), a fim de se compreender o tipo de interação que estatiza os sistemas de adsorção.

A partir das geometrias finais dos sistemas de adsorção Li^+ -Grafenos, estimou-se os valores dos potenciais de ionização P_i^A e P_i^V seguindo os procedimentos de cálculos das Equações 26 e 27, respectivamente. Assim, a partir da reotimização de geometria do sistema Li^+ -Grafeno agora com carga neutra, o cálculo da diferença de energia total entre os sistemas Li^+ -Grafenos e Li-Grafenos otimizados forneceu o valor de P_i^A . Para se estimar o valor de P_i^V , calculou-se a diferença entre a energia total do sistema Li-Grafenos neutro otimizado e a energia do mesmo sistema atribuindo carga 1+ (cálculo de *single point*). Esses cálculos simulam a obtenção de um elétron pelo sistema Li^+ -Grafenos sobre o material anódico de uma BIL (2,3).

Os modelos PG10 e SWG12 usados nos mapeamentos realizados não possuem a mesma fórmula química nem as mesmas dimensões espaciais. Dessa forma, os mapeamentos realizados de acordo com a Figura 6 não permitem apreciar os efeitos causados apenas pelo defeito SW

nas adsorções de $\text{Li}^{0/+}$. De acordo com Petrushenko e Ivanov (83,84), algumas propriedades calculadas para nanoestruturas de carbono (em especial, os valores de P_i^A e P_i^V) convergem a certos valores com o aumento das dimensões dos modelos das nanoestruturas. Neste sentido, a fim de observar os efeitos causados apenas pelo defeito SW, realizou-se os mesmos cálculos descritos neste item para sistemas formados pela adsorção das espécies $\text{Li}^{0/+}$ sobre o modelo PG12. Para isso, as espécies $\text{Li}^{0/+}$ foram adsorvidas sobre a superfície do grafeno PG12 nas posições equivalentes àquelas resultantes dos sistemas de adsorção finais obtidos com o modelo SWG12 (Figura 6).

A função trabalho (Φ) pode fornecer informações sobre a energia mínima necessária para extrair um elétron do nível de Fermi (99,100). Para os materiais à base de grafeno e seus derivados, Φ pode indicar o potencial dos mesmos como eletrodos em dispositivos eletrônicos (100–102). Dessa forma, neste trabalho, seguiu-se o procedimento teórico de Wu et al. (99) para estimar qualitativamente os valores da Φ para os sistemas neutros Li-Grafenos. Segundo os autores, a energia do nível Fermi (E_F) pode ser calculada pela Equação 29

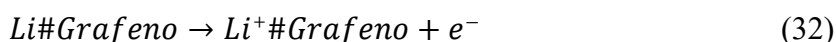
$$E_F = E_{HOMO} + 0,5gap \quad (29)$$

onde E_{HOMO} é a energia do orbital HOMO. Assim, Φ pode ser obtido por

$$\Phi = V_{el(+\infty)} - E_F = -E_F \quad (30)$$

onde $V_{el(+\infty)}$ é a energia do elétron fora da superfície do sistema Li-Grafeno. Como no trabalho de Wu et al. (99), supôs-se que, nestas condições, $V_{el(+\infty)} = 0$.

Finalmente, seguindo os procedimentos matemáticos propostos nos trabalhos de Wu et al. (99), Aslanzadeh (103) e Gao et al.¹⁰⁴, a tensão elétrica de um modelo teórico de BIL (V_{BIL}) foi estimada para a reação total da bateria (Equação 31) com o anodo e catodo sendo representados pelas semirreações ilustradas nas Equações 32 e 33, respectivamente. Nas reações abaixo, o termo *Grafeno* representa os modelos de grafeno. Em seguida, calculou-se o V_{BIL} usando a equação de Nernst (104,105) (Equações 34 e 35).



$$\Delta G_{BIL} \cong \Delta E_{BIL} = E_t(Li) + E_t(Li^+\#Grafeno) - E_t(Li^+) - E_t(Li\#Grafeno) \quad (34)$$

$$V_{BIL} = -\Delta G_{BIL}/zF \quad (35)$$

onde: ΔG_{BIL} e ΔE_{BIL} são as variações das energias livre de Gibbs e total da BIL, respectivamente; $E_t(Li^+\#Grafeno)$ e $E_t(Li\#Grafeno)$ são as energias totais dos sistemas Li^+ -Grafenos e Li-Grafenos, respectivamente; $z = 1$ a carga do íon Li^+ e $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$ é a constante de Faraday.

3.4 Adsorção dos *clusters* de Li sobre as superfícies dos grafenos

3.4.1 Adsorções sobre as regiões termodinamicamente estáveis dos modelos de grafenos

As adsorções dos *clusters* de Li neutros e catiônicos, modelados conforme o item 3.1, deram-se de forma similar ao mapeamento descrito no item anterior. Primeiramente, os *clusters* foram posicionados nos sítios tidos como mais termodinamicamente estáveis dos mapeamentos, sendo essas a posição diretamente acima do anel hexagonal na extremidade dos modelos de grafenos. As geometrias de partida que foram otimizadas estão mostradas na Figura 7. A nomenclatura de cada sistema $Li_n^{0/+}$ -Grafenos seguiu os padrões: $Li_n^{0/+}\#PGx$ e $Li_n^{0/+}\#SWGy$, onde $n = 2 \rightarrow 4$ indica o tamanho do *cluster* neutro e catiônico, $x = 10, 12$ ou 15 e $y = 8, 12$ ou 15 especificam o modelo empregado de grafenos pristine ou com o defeito SW, respectivamente. Os *clusters* $Li_2^{0/+}$ foram adsorvidos sobre a superfícies dos modelos de grafenos PG10, PG12, PG15, SWG8, SWG12 e SWG15 (Figura 7a-f). Para os sistemas $Li_2^{0/+}$ -Grafenos formados, as análises das propriedades estruturais, termodinâmicas, eletrônicas (gap , Φ , P_i^A e P_i^V) e elétricas (V_{BIL}) foram realizadas no nível B97-D/6-31G(d,p). Já para os *clusters* $Li_{3-4}^{0/+}$, optou-se apenas por análises estruturais no nível B3LYP/6-31G(d,p) das adsorções dos mesmos sobre os modelos PG10 e SWG12. Esses sistemas podem ser vistos na Figura 7g-j. A adsorção desses *clusters* sobre os outros modelos de grafeno apresentaram problemas de não convergência da energia total com os funcionais B3LYP e B97-D. Esses problemas impediram a realização subsequente das análises termodinâmicas, elétricas e eletrônicas.

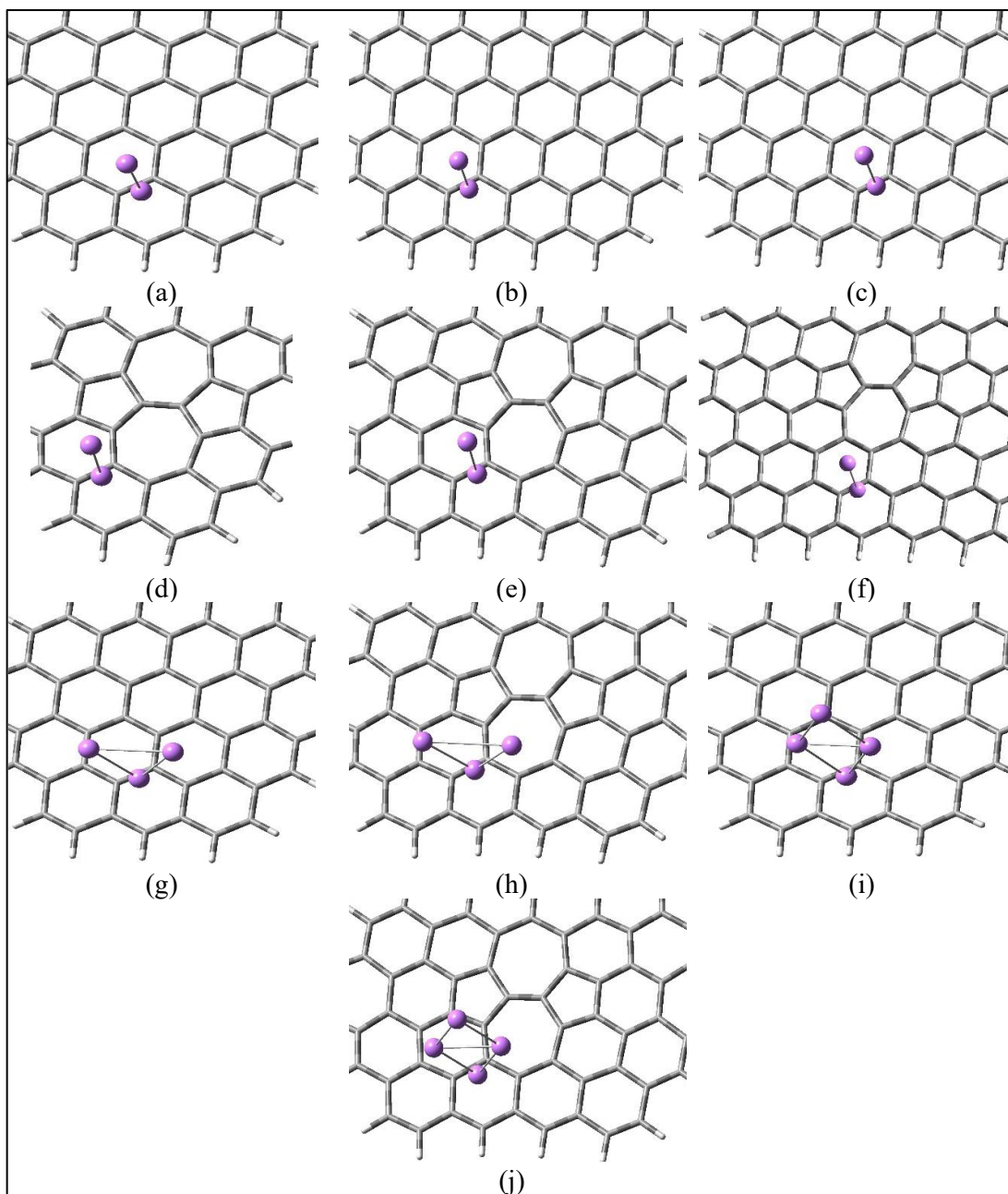


Figura 7. Geometrias iniciais para os sistemas (a) $\text{Li}_2^{0/+}\#\text{PG10}$, (b) $\text{Li}_2^{0/+}\#\text{PG12}$, (c) $\text{Li}_2^{0/+}\#\text{PG15}$, (d) $\text{Li}_2^{0/+}\#\text{SWG8}$, (e) $\text{Li}_2^{0/+}\#\text{SWG12}$, (f) $\text{Li}_2^{0/+}\#\text{SWG15}$, (g) $\text{Li}_3^{0/+}\#\text{PG10}$, (h) $\text{Li}_3^{0/+}\#\text{SWG12}$, (i) $\text{Li}_4^{0/+}\#\text{PG10}$ e (j) $\text{Li}_4^{0/+}\#\text{SWG12}$.

3.4.2 Adsorções dos clusters diretamente sobre o defeito SW

Semelhantemente a metodologia seguida no item 3.3, a fim de estudar os efeitos eletrônicos e elétricos mais especificadamente devido a presença do defeito SW nos sistemas de adsorção *Cluster*-Grafenos, o modelo SWG15 foi escolhido, pois segue a tendencia de resultados descrita por Petrushenko e Ivanov (83,84). Para um melhor entendimento da análise

dos sistemas $\text{Li}_n^{0/+}\text{#SWG15}$, os resultados obtidos serão apresentados em um subitem próprio para evitar quaisquer ambiguidades com os sistemas descritos no item 3.4.1.

Os sistemas $\text{Li}_n^{0/+}\text{#SWG15}$ foram modelados conforme mostra a Figura 8. Os *clusters* $\text{Li}_n^{0/+}$ foram posicionados de tal forma que os *clusters* $\text{Li}_{2-3}^{0/+}$ tivessem um átomo de Li acima do anel pentagonal e um átomo acima do anel heptagonal, enquanto que os *clusters* $\text{Li}_4^{0/+}$ ocupassem todo o defeito. Estas geometrias foram otimizadas no nível B97-D/6-31G(d,p).

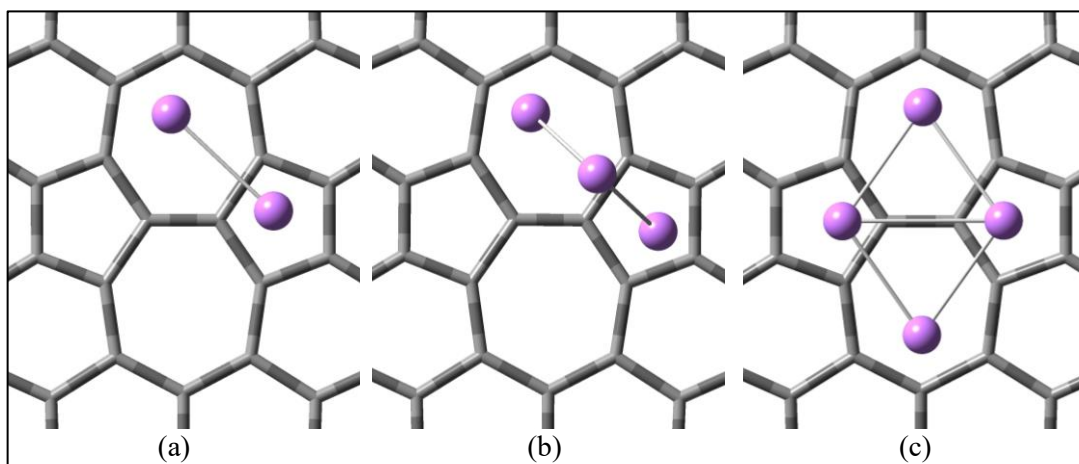


Figura 8. Geometrias iniciais para as adsorções de (a) $\text{Li}_2^{0/+}$ (b) $\text{Li}_3^{0/+}$ e (c) $\text{Li}_4^{0/+}$ diretamente sobre o defeito SW.

CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Modelagem dos *clusters* de Li

4.1.1 Análise estrutural

A Figura 9 mostra as geometrias finais otimizadas dos *clusters* $\text{Li}_n^{0/+}$ e os valores médios dos comprimentos de ligação Li-Li ($d_{\text{Li-Li}}$) entre os 9 níveis de teoria usados. A Tabela A1 (APÊNDICE A) mostra os valores de $d_{\text{Li-Li}}$ para cada um dos 9 níveis de teoria. Em geral, foi observado maiores comprimentos de ligação para os *clusters* catiônicos sugerindo que os *clusters* possuem ligações químicas mais fracas devido a menor densidade eletrônica.

Os *clusters* $\text{Li}_2^{0/+}$ apresentaram valores de $d_{\text{Li-Li}}$ em ótimo acordo com os resultados experimentais (erro relativo entre 0,65 e 3,17%) (43,44,47,64). As formas lineares dos *clusters* $\text{Li}_3^{0/+}$ (Figura 4) se mantiveram após a otimização, porém, foram identificadas frequências imaginárias nas direções perpendiculares a direção das ligações Li-Li. Isso sugere que as estruturas lineares dos $\text{Li}_3^{0/+}$ possivelmente podem configurar estados de transição ou intermediários de reação (68). Uma reotimização destas estruturas nos mesmos níveis de teoria DFT utilizados levou-as as formas triangulares mostradas na Figura 9. O *cluster* catiônico Li_3^+ adotou a forma de um triângulo equilátero enquanto que a forma neutra Li_3 se orientou na forma de um triângulo isósceles. Essa última talvez possa ser explicada devido a uma maior repulsão entre as ligações químicas dada a maior densidade eletrônica.

Em relação as estruturas dos *clusters* $\text{Li}_4^{0/+}$, notou-se que ambas as configurações iniciais (Figura 4) convergiram ou se mantiveram na forma rômica. Esse resultado também foi observado em outros estudos teóricos em diversos níveis de teoria. Tai et al. (68) usando os níveis B3LYP/aug-cc-pVTZ, G3B3/CBS e CCSD(T)/CBS, Brito et al. (43) usando o funcional SVWN e diversas funções de base, Kushwaha e Noyak (44) com o nível B3LYP/6-31G+(d)), Jones et al. (106) através de simulações de DM e Chetri et al. (107) no nível BLYP/DNP relataram que a forma rômica apresenta a menor energia total, sendo então um mínimo global na SEP. Wu (108) determinou experimentalmente algumas propriedades estruturais e eletrônicas do *cluster* Li_4 (discutidas no item 4.1.2) e, de acordo com parâmetros termodinâmicos, o autor concluiu que a forma rômica seria de fato a geometria de equilíbrio predominante para esse *cluster*.

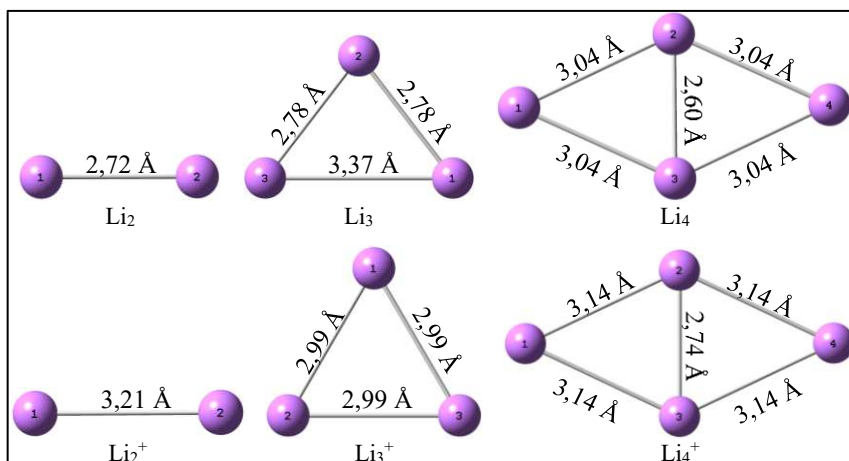


Figura 9. Geometrias otimizadas dos *clusters* de $\text{Li}_n^{0/+}$ ($n = 2 \rightarrow 4$) com os valores médios de comprimentos de ligação calculados dentre os 9 níveis de teoria DFT usados.

4.1.2 Propriedades eletrônicas e termodinâmicas

Nesta etapa do trabalho buscou-se comparar os resultados obtidos para algumas propriedades eletrônicas calculadas com dados experimentais da literatura (108–112), porém, apesar dos inúmeros estudos sobre *clusters* de Li e seus derivados, muitos desses são teóricos (43,46,47,68,78,113–115) e isso pode representar um fator limitante na comparação de modelos computacionais com estruturas reais.

A Tabela 1 mostra as energias de ligações (E_L) dos *clusters* $\text{Li}_n^{0/+}$ calculadas para cada nível teórico adotado. Para alguns níveis de teoria foram encontrados erros relativos altos para os *clusters* de Li neutros (erro de até 411% para Li_3 no nível SVWN/Def2-SVP). No entanto, observou-se que, à medida que o tamanho do *cluster* neutro aumentava, havia uma diminuição da E_L , o que sugere uma maior estabilização para o sistema (43). Observou-se ao menos que as variações de E_L (ΔE_L) entre os *clusters* neutros parecem seguir as mesmas variações em comparação aos dados experimentais.

Não foram encontrados dados experimentais de valores de E_L para os *clusters* catiônicos. Porém, dentre esses, o *cluster* Li_3^+ apresentou uma maior estabilidade (menor valor E_L). Esses resultados também foram observados teoricamente por Brito et al. (43) através de cálculos HF, CCSD(T) e DFT que relacionaram essa tendência à relação inversa entre tamanho do *cluster* e a razão superfície-volume.

Analisando a Tabela 1, pode-se dizer que a maioria dos níveis de teoria usados são adequados para descrever as estruturas de *clusters* neutros de Li mais simples, porém, as

combinações entre os funcionais de densidade e funções de base empregados não foram capazes de reproduzir boa concordância com os dados experimentais da E_L .

Tabela 1. Energia ligação (em unidades de eV) dos *clusters* otimizados nos níveis de teoria mostrados.

$\text{Li}_n^{0/+}$	6-31G(d,p)			Def2-SVP			Def2-TZVP		
	B3LYP	B97-D	SVWN	B3LYP	B97-D	SVWN	B3LYP	B97-D	SVWN
Li_2	-0,44	-0,61	-0,50	-0,46	-0,63	-0,51	-0,44	-0,60	-0,51
* Li_3	-0,46	-0,62	-0,57	-0,48	-0,63	-3,06	-0,45	-0,59	-0,57
Li_4	-0,61	-0,79	-0,75	-0,64	-0,82	-0,78	-0,61	-0,78	-0,75
Li_2	-0,44	-0,61	-0,50	-0,46	-0,63	-0,51	-0,44	-0,60	-0,51
** Li_3	-0,46	-0,62	-0,57	-0,48	-0,63	-3,06	-0,45	-0,59	-0,57
Li_4	-0,61	-0,79	-0,75	-0,64	-0,82	-0,78	-0,61	-0,78	-0,75
Li_2^+	-0,63	-0,60	-0,63	-0,62	-0,61	-0,63	-0,59	-0,56	-0,60
Li_3^+	-0,94	-1,04	-0,99	-0,95	-1,05	-3,66	0,98	-1,02	-0,98
Li_4^+	-0,89	-1,00	-0,97	-0,90	-1,01	-0,98	-0,87	-0,97	-0,96

OBS.: As cores verde, amarelo e vermelho indicam um erro relativo < 5%, entre 5 e 10% e > 10%, respectivamente, em relação a valores experimentais:

* $E_L(\text{Li}_2) = -0,52$ eV, $E_L(\text{Li}_3) = -0,49$ eV, $E_L(\text{Li}_4) = -0,63$ eV – Ref. (44);

** $E_L(\text{Li}_2) = -0,54$ eV, $E_L(\text{Li}_3) = -0,60$ eV, $E_L(\text{Li}_4) = -0,84$ eV – Ref. (113).

Os valores dos parâmetros termodinâmicos calculados para todos os *clusters* $\text{Li}_n^{0/+}$ são mostrados na Tabela A2 (APÊNDICE A). Foi verificado que o funcional B3LYP é ineficiente para gerar resultados comparáveis aos dados experimentais dos *clusters* neutros. Já o funcional B97-D mostrou resultados bastante satisfatórios para os *clusters* neutros e para o íon Li^+ . O funcional SVWN, apesar de também ser eficiente para descrever tais parâmetros para os *clusters* neutros, não se mostrou eficaz em relação ao íon Li^+ .

Os primeiros modos vibracionais (ν) ativos na região do infravermelho (IV) para os *clusters* estão listados na Tabela 2. Para movimentos vibracionais, tem-se que a SEP para um dado sistema passa por um ponto de mínimo que representa a estrutura de equilíbrio do mesmo e, próximo a esse ponto, as vibrações são tidas como harmônicas simples cuja energia é quantizada (64). Através de cálculos realizados com os funcionais CCSD(T) e B3PW91, Donoso et al. (78) estudaram a dinâmica de formação de *clusters* M_3 (para $\text{M} = \text{Li} \rightarrow \text{Cs}$) e ressaltaram que as frequências vibracionais baixas se relacionavam ao achatamento da SEP e,

com isso, representavam ligações químicas mais fracas. No presente trabalho, foi observada uma tendência de diminuição da frequência (ν) após a transformação $\text{Li}_n \rightarrow \text{Li}_n^+$, com exceção para a reação $\text{Li}_3 \rightarrow \text{Li}_3^+$. Isso sugere que o *cluster* Li_3^+ possa ser mais estável que a forma neutra, o que também é observado pelos valores mais negativos de E_L (Tabela 1). Para os *clusters* $\text{Li}_2^{0/+}$ e $\text{Li}_4^{0/+}$, a perda de um elétron diminui os valores de ν , o que parece enfraquecer as ligações químicas, justificando o alongamento das mesmas (Figura 9).

Tabela 2. Primeiro modo vibracional (ν) (em cm^{-1}) calculados para os *clusters* otimizados nos níveis de teoria mostrados.

$\text{Li}_n^{0/+}$	6-31G(d,p)			Def2-SVP			Def2-TZVP		
	B3LYP	B97-D	SVWN	B3LYP	B97-D	SVWN	B3LYP	B97-D	SVWN
Li_2	341,62	319,20	334,98	332,77	307,78	332,16	336,10	310,61	336,70
Li_3	150,68	146,43	168,79	161,95	153,33	153,33	144,74	128,69	167,33
Li_4	98,01	95,26	91,92	97,71	94,31	90,42	98,97	96,43	93,21
Li_2^+	246,97	225,55	246,04	242,27	221,87	243,65	227,05	206,26	227,52
Li_3^+	241,28	228,34	241,81	239,52	228,12	228,12	232,91	222,97	235,98
Li_4^+	47,54	52,10	40,36	44,63	47,93	34,49	44,34	48,23	36,17

OBS.: As cores verde, amarelo e vermelho indicam um erro relativo $< 5\%$, entre 5 e 10% e $> 10\%$, respectivamente, em relação a valores experimentais [$\nu(\text{Li}_2) = 351 \text{ cm}^{-1}$] (64) e teóricos [$\nu(\text{Li}_3) = 176 \text{ cm}^{-1}$] (78).

Os potenciais de ionização adiabáticos (P_i^A) calculados para os compostos de Li estão listadas na Tabela 3. Analisando essa Tabela, observa-se que, enquanto os resultados obtidos com o funcional SVWN parece depender da função de base empregada, uma boa concordância com os resultados experimentais foi notada para os valores de P_i^A calculados com os funcionais B3LYP e B97-D independentemente da função de base. Nota-se uma diminuição do valor de P_i^A com o aumento do tamanho dos *clusters* até a espécie de Li_3 , como era de se esperar (51). Já o *cluster* Li_4 apresentou um aumento do P_i^A calculado. Benichou et al. (116) observaram experimentalmente que o valor de P_i^A diminuía com o aumento do tamanho de *clusters* de Li. Possivelmente, os valores de P_i^A devem convergir para $\Phi(\text{Li}_{(s)}) = 2,95 \text{ eV}$ (117,118) como sugeriu o trabalho de Benichou et al. (116). Esses autores encontraram, através de uma interpolação do espectro de fotoionização, o valor de $P_i^A(\text{Li}_4) = 4,31 \text{ eV}$. Porém, Tai et al. (68) através de cálculos nos níveis G3B3/cc-pVTZ e CCSD(T)/cc-pVTZ, concluíram que o valor de $P_i^A(\text{Li}_4)$ de Benichou et al. (116) estava mal atribuído devido a um efeito de alta temperatura em transições de níveis vibracionais excitados de Li_4 para estados fundamentais de Li_4^+ . O valor

de P_i^A para Li_4 pode ser associado a uma transição $^1A_g \rightarrow ^2B_{1u}$ onde o estado $^2B_{1u}$ de Li_4^+ foi sugerido de acordo com cálculos nos níveis B3LYP/aug-cc-pVTZ e MP2/aug-cc-pVTZ como sendo um ponto de mínimo sem frequências imaginárias enquanto que o estado 1A_g de Li_4 foi previsto como sendo um mínimo global (68).

Tabela 3. Potenciais de ionização adiabáticos (P_i^A) (em eV) calculados para os *clusters* nos níveis de teoria mostrados.

Li_n	6-31G(d,p)			Def2-SVP			Def2-TZVP		
	B3LYP	B97-D	SVWN	B3LYP	B97-D	SVWN	B3LYP	B97-D	SVWN
Li_1	5,62	5,33	5,86	5,54	5,25	5,78	5,63	5,34	5,88
Li_2	5,24	5,35	5,60	5,20	5,28	5,55	5,32	5,43	5,70
Li_3	4,17	4,05	4,59	4,14	4,00	4,00	9,92	4,06	4,64
Li_4	4,51	4,50	4,97	4,51	4,50	4,95	4,58	4,58	5,05

OBS.: As cores verde, amarelo e vermelho indicam um erro relativo $< 5\%$, entre 5 e 10% e $> 10\%$, respectivamente, em relação a valores experimentais [$P_i^A(\text{Li}) = 5,39\text{eV}$; $P_i^A(\text{Li}_2) = 5,11\text{eV}$; $P_i^A(\text{Li}_3) = 4,08\text{eV}$; $P_i^A(\text{Li}_4) = 4,70\text{eV}$] (68).

Quanto a polarizabilidade (α), comparou-se os resultados obtidos aqui (Tabela 4) com os valores experimentais apresentados no trabalho de Hu et al. (46). Observou-se que α diminui para os *clusters* catiônicos quando comparados aos seus respectivos sistemas neutros. Isso era de se esperar devido a menor densidade eletrônica dos compostos carregadas positivamente. Porém, percebeu-se também que nenhum nível teórico foi capaz de calcular satisfatoriamente os valores de α para os *clusters* – erros relativos de até 41%. Para as espécies Li_1 e Li_2 , os valores obtidos são subestimados enquanto que para Li_3 estão superestimados em comparação aos dados da literatura. Hu et al. (46) calcularam a polarizabilidade de várias espécies Li_n ($n = 1 \rightarrow 20$) usando as metodologias DFT e CCSD. Os resultados CCSD obtidos estavam em ótimo acordo com os dados experimentais. Porém, os resultados obtidos nos níveis BLYP/cc-pVTZ, B3LYP/cc-pVTZ, BHLYP/cc-pVTZ e CAM-B3LYP/cc-pVTZ são similares aos resultados aos apresentados neste trabalho. Hu et al. (46) sugeriram que a metodologia CCSD pode ser usada para se encontrar valores mais exatos para as polarizabilidades de *clusters* menores, em contrapartida, para *clusters* com $n > 4$, os níveis teóricos usados no presente trabalho podem, à princípio, ser úteis.

Tabela 4. Polarizabilidades (α) (em u.a.) calculadas para os *clusters* nos níveis de teoria mostrados.

$\text{Li}_n^{0/+}$	6-31G(d,p)			Def2-SVP			Def2-TZVP		
	B3LYP	B97-D	SVWN	B3LYP	B97-D	SVWN	B3LYP	B97-D	SVWN
Li ₁	130,79	149,25	132,53	96,31	111,94	92,42	117,57	135,41	116,40
Li ₂	185,63	195,62	192,56	159,53	164,54	165,57	165,44	168,90	169,01
Li ₃	296,68	310,47	295,86	257,72	263,02	263,02	268,36	282,57	260,63
Li ₄	337,82	359,26	352,49	313,06	330,35	324,82	307,23	319,74	313,07
Li ₁ ⁺	0,08	0,08	0,09	0,17	0,17	0,18	0,19	0,19	0,20
Li ₂ ⁺	62,69	69,55	63,76	59,81	65,49	59,21	68,18	78,48	67,83
Li ₃ ⁺	114,35	118,95	115,50	108,73	112,44	112,44	110,53	114,04	109,43
Li ₄ ⁺	213,22	214,15	213,05	201,54	197,25	199,85	202,49	206,45	199,20

OBS.: As cores verde, amarelo e vermelho indicam um erro relativo < 5%, entre 5 e 10% e > 10%, respectivamente, em relação aos valores experimentais (46):

$\alpha(\text{Li}) = 163,87 \pm 16$ u.a., $\alpha(\text{Li}_2) = 221,35 \pm 22$ u.a., $\alpha(\text{Li}_3) = 232,82 \pm 23$ u.a. e $\alpha(\text{Li}_4) = 326,62 \pm 33$ u.a..

Com base nos resultados expostos até o momento, verificou-se que os valores das propriedades calculadas para as espécies de $\text{Li}_n^{0/+}$ são bastante dependentes do nível teórico adotado. Provavelmente, a Aproximação de Densidade de Spin Local (LSDA) do funcional SVWN compromete a eficiência do mesmo quanto a cálculos de parâmetros termodinâmicos e eletroeletrônicos. Vosko et al. (71) advertiram que, caso os parâmetros de polarizabilidade de densidade e de spin não forem conhecidos, o funcional SVWN necessita de correções não-locais. Todavia, esse funcional apresentou resultados satisfatórios quanto a geometria e modos vibracionais para os *clusters* de Li.

O funcional B3LYP é bastante conhecido e até visto como um funcional padrão no estudo de compostos orgânicos em fase gasosa, devido a uma boa relação entre demanda computacional e exatidão (119). Esse funcional utiliza coeficientes sugeridos por Becke (66) baseados em calores de formação de moléculas pequenas (119). Além disso, esse funcional emprega o funcional de correlação LYP associado a expressão de correlação local VWN para gerar um funcional de diferentes coeficientes de correlações local e de gradiente corrigidas (69). Todavia, uma vez que o B3LYP apresenta em si parâmetros empíricos, sua eficiência para cálculos de propriedade de diferentes sistemas químicos deve ser medida a partir de comparações com dados experimentais disponíveis (119). O funcional B3LYP gerou resultados

insatisfatórios para parâmetros termodinâmicos dos *clusters*, porém o mesmo pode ser usado em cálculos de propriedades elétricas e estruturais desses compostos.

O funcional B97-D de Grimme (70) apresentou os resultados mais satisfatórios para os compostos de Li. A inclusão de uma correção de dispersão eletrônica é capaz de representar interações de curto e longo alcance (incluindo ligações não covalentes e interações de van der Waals, vdW), além de evitar que uma mesma interação seja considerada mais de uma vez, e gerar resultados análogos a cálculos CCSD(T) (70). Esse funcional combina alta robustez e menor demanda computacional para sistemas relativamente menores e, dessa forma, foi escolhido para compor o nível teórico empregado nos demais cálculos realizados neste trabalho.

4.2 Propriedades estruturais e eletrônicas dos modelos de grafenos

A Figura 10 mostra os modelos de grafenos PG e SWG otimizados no nível B97-D/6-31G(d,p) usados para as interagir com o átomo, íon e *clusters* de Li. Os modelos PG e SWG são perfeitamente bidimensionais (2D). Nos grafenos PG, os comprimentos de ligação C-C (d_{C-C}) mais internos são aproximadamente 1,43 Å, muito próximas ao valor de referência 1,42 Å (24,120). Para os grafenos SWG, Ma et al. (121) estimaram através de cálculos com o funcional PBE o valor de $d_{C-C} = 1,32-1,34$ Å para a ligação que une os heptágonos e $d_{C-C} = 1,38-1,40$ Å para as ligações nos pentágonos. Neste trabalho, obteve-se $d_{C-C} = 1,35-1,36$ Å e $d_{C-C} = 1,39-1,41$ Å para as respectivas ligações mencionadas.

De acordo com Liu et al. (122), a espectroscopia Raman é uma ferramenta poderosa para determinar propriedades estruturais de nanocompostos de carbono. Nesse tipo de espectroscopia, certos modos vibracionais característicos de grafenos podem ser identificados, em especial as bandas G e D. A banda D está relacionada a defeitos/desordens estruturais e é caracterizada como movimentos de “respiração” de anéis hexagonais próximos a defeitos/desordens. Neste trabalho, tem-se os anéis pentagonais e heptagonais, bem como os átomos de H adicionados nas extremidades caracterizando a regiões de defeito das nanoestruturas. A banda D é normalmente observada no espectro Raman na região de ~ 1350 cm^{-1} (12,13,120). A banda G é relaciona a uma vibração ordenada das ligações C-C ao longo do plano da superfície do grafeno e é comumente observada na região ~ 1582 cm^{-1} do espectro Raman (12,123,124).

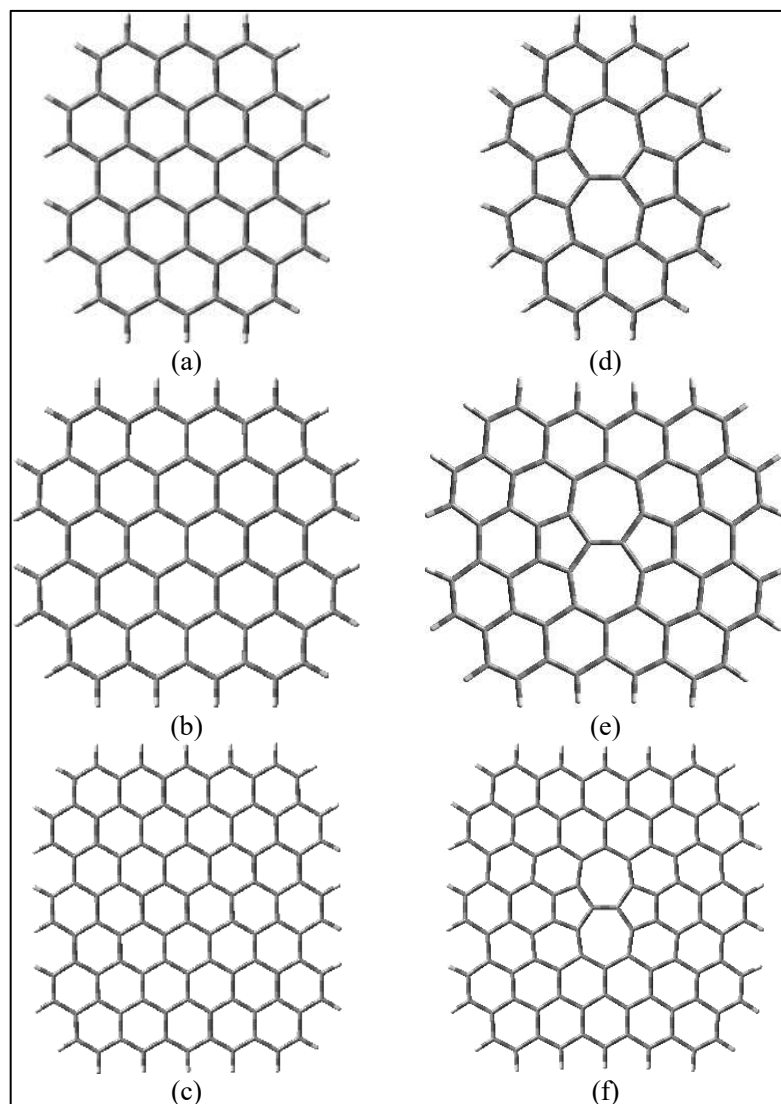


Figura 10. Modelos de grafenos otimizados no nível B97-D/6-31G(d,p): (a) PG10, (b) PG12, (c) PG15 e (d) SWG8, (e) SWG12 e (f) SWG15.

As posições das bandas G e D calculadas para os modelos de grafeno da Figura 10 estão mostradas na Tabela 5 juntamente com os valores de polarizabilidade (α) e momento de dipolo total (μ). As bandas G calculadas com o funcional B97-D estão próximas da faixa experimental (12,120,123,124), com erros de 0,88 a 2,78%, enquanto que os cálculos realizados com o funcional B3LYP revelaram erros variando de 0,06 a 3,91%. Já para as bandas D, as mesmas dependem do tipo e extensão dos defeitos nos modelos de grafeno. Nas estruturas PG, tem-se as vibrações das extremidades e nos modelos SWG, além dessas, considera-se também a vibrações devido a presença do defeito SW. Neste trabalho, as estruturas dos grafenos (Figura 10) foram modeladas de forma que há a presença de dois arranjos de extremidades: uma *armchair* (extremidades verticais) e outra do tipo *zigzag* (extremidades horizontais). As extremidades em *zigzag* nos grafenos não contribuem para os modos vibracionais que formam

a banda D (12,13,120,125). Com isso, procurou-se identificar os movimentos de “respiração” dos anéis hexagonais entorno dos defeitos SW e nas extremidades *armchair* das nanoestruturas de acordo com os movimentos descritos nos trabalhos de Wu et al. (120), Sfyris et al. (126) e Sasaki et al. (125). Foram observados erros entre 0,7 e 7,2% (B3LYP) e 1,5 e 9,1% (B97-D) para as bandas D calculadas dos grafenos estudados. As intensidades das bandas Raman dos grafenos estão relacionadas ao valor de polarizabilidade α . Sivadasan et al. (127) demonstraram que mudanças na intensidade das bandas Raman se devem as variações da flutuação da susceptibilidade eletrônica relacionadas as direções das radiações incidente e espalhada. Ou seja, a flutuação (relacionada a α) seria a responsável pela indicação de diferentes modos Raman (127). Neste trabalho, percebeu-se que a intensidade das bandas G e D (Tabela 6) para os modelos de grafenos isolados está diretamente relacionada as α dos modelos (Tabela 5). Esse resultado está de acordo com o trabalho de López-Carballeira et al. (128) onde os autores afirmaram que as intensidades dos espectros Raman são diretamente proporcionais a α .

Quanto ao momento dipolo total (μ), pode ser visto na Figura 10 que todos os modelos de grafenos são simétricos em relação a um eixo horizontal ou vertical. Além disso, não há separação de carga para as ligações C-C que constituem os modelos de grafeno. Já para as ligações C-H, essa separação de carga existe. Porém, dada a simetria dos modelos de grafeno, a resultante da separação de cargas é zero, o que justifica os valores nulos calculados para μ .

Tabela 5. Frequências das bandas G e D (em cm^{-1}), polarizabilidade (α) (em u.a.) e momento dipolo total (μ) (em Debye) para os modelos de grafenos calculados no nível B3LYP/6-31G(d,p). Os valores entre parênteses foram calculados no nível B97-D/6-31G(d,p).

Grafenos	Fórmula	G	D	α	μ
PG10	$\text{C}_{50}\text{H}_{18}$	1644 (1593)	1267 (1239)	660,5 (696,6)	0 (0)
PG12	$\text{C}_{62}\text{H}_{20}$	1634 (1585)	1264 (1238)	907,7 (953,7)	0 (0)
PG15	$\text{C}_{100}\text{H}_{26}$	1613 (1567)	1279 (1256)	1888,7 (1927,1)	0 (0)
SWG8	$\text{C}_{38}\text{H}_{16}$	1644 (1596)	1359 (1330)	465,4 (491,1)	0 (0)
SWG12	$\text{C}_{62}\text{H}_{20}$	1583 (1538)	1257 (1227)	932,4 (980,2)	0 (0)
SWG15	$\text{C}_{100}\text{H}_{26}$	1604 (1558)	1253 (1276)	1955,8 (1959,2)	0 (0)

OBS.: As cores verde e amarelo indicam um erro relativo $< 5\%$ e entre 5 e 10%, respectivamente, em relação a valores experimentais [Banda G = 1582 cm^{-1} e D = 1350 cm^{-1}] (12,123,124).

Tabela 6. Intensidade das bandas G e D do espectro Raman para os modelos de grafenos calculadas no nível B3LYP/6-31G(d,p). Os valores entre parênteses foram calculados no nível B97-D/6-31G(d,p).

Grafenos	I _G	I _D	I _G /I _D
PG10	7476,64 (6894,50)	2700,92 (1824,05)	2,8 (3,8)
PG12	13231,88 (9680,03)	3323,61 (2206,31)	4,0 (4,4)
PG15	47692,04 (16556,95)	17407,30 (4706,19)	2,7 (3,5)
SWG8	1214,30 (1163,91)	2238,95 (1971,85)	0,5 (0,6)
SWG12	1065,21 (1812,36)	7182,10 (3945,07)	0,2 (0,5)
SWG15	12062,73 (5027,58)	10930,03 (4821,61)	1,1 (1,0)

A Tabela 7 mostra os valores de *gap* HOMO-LUMO (*gap*), os potenciais de ionização (P_i^A e P_i^V) e função trabalho (Φ) para os modelos de grafeno isolados calculados no nível B97-D/6-31G(d,p). Son et al. (27) afirmaram que a aplicação de grafenos em sistemas fotônicos depende da abertura do *band gap*. De acordo com os autores, uma alteração do *band gap* de grafenos pode ser atingida através da formação de nano-fitas ou de modificações químicas da superfície dos grafenos. Han et al. (129) e Li et al. (130) estudaram a formação de nano-fitas de grafenos e observaram uma relação inversa entre a abertura do *band gap* e a largura das nanoestruturas. Sharma et al. (26) e Son et al. (27) estudaram a modificação química das nanoestruturas e observaram que a hidrogenação de grafenos permitia que o *band gap* pudesse ser aumentado de maneira controlada. De acordo com Sharma et al. (26), os grafenos apresentam *band gap* = 0 enquanto que grafenos com as extremidades hidrogenadas alternadamente (similares aos modelos empregados no presente trabalho) podem apresentar *band gap* = 1,6 eV. Mesmo tendo os *gaps* HOMO-LUMO calculados em fase gasosa, para os modelos PG isolados, os valores de *gap* mostrados na Tabela 7 estão dentro do intervalo de *band gap* medido experimentalmente (26).

Ainda de acordo com a Tabela 7, pode-se observar uma diminuição dos valores de P_i^A e P_i^V e um aumento do valor de Φ com o aumento do tamanho das nanoestruturas. Estes resultados também foram observados por Petrushenko (83) através de cálculos DFT com os funcionais B3LYP e PBE0. Segundo o autor, como a geometria relaxada de nanoestruturas é certamente a de menor energia, tem-se que $P_i^A < P_i^V$ (83). Além disso, com o aumento das dimensões de grafenos (até a obtenção de sistemas similares a grafenos *reais*), espera-se que $P_i^A = P_i^V$ (83). Quanto a Φ , para os modelos PG, essa propriedade aumenta com o aumento do tamanho dos modelos enquanto que, para os modelos SWG, Φ diminui com o aumento das

dimensões das nanoestruturas. He et al. (131) observaram experimentalmente que os valores de Φ são diretamente proporcionais ao estiramento da nanoestrutura, uma vez que forças aplicadas a elas podem alterar as estruturas das bandas e propriedades eletrônicas dos grafenos, fazendo com que o transporte de carga aumentasse ou diminuísse. Neste trabalho, no entanto, a presença do defeito SW parece ter dois efeitos: para os modelos menores, $\Phi(\text{PG10/12}) < \Phi(\text{SWG8/12})$, enquanto que para os modelos maiores, $\Phi(\text{PG15}) > \Phi(\text{SWG15})$. Isso sugere que o defeito SW possa ter um efeito deformador maior em estruturas de grafeno pequenas, alterando significativamente a densidade de carga em toda a estrutura. De fato, pode-se ver na Figura 10 que SWG12 apresenta bordas mais arredondadas que PG12 enquanto que SWG15 e PG15 são mais similares entre si. Por fim, deve-se ainda considerar os valores experimentais de Φ para grafenos. Song et al. (132) obtiveram experimentalmente $\Phi = 5$ eV para um grafeno de camada única. Esse valor é praticamente 43% maior que os resultados obtidos neste trabalho (Tabela 7). Essa diferença se deve possivelmente ao estado físico considerado. Enquanto que Φ é uma propriedade física de sólidos (64), os cálculos realizados para modelos de grafenos estudados aqui foram realizados em fase gasosa.

Tabela 7. *Gap* HOMO-LUMO, potenciais de ionização adiabático (P_i^A) e vertical (P_i^V) e função trabalho (Φ) para os modelos de grafenos (todos os valores em eV).

Grafenos	E_{HOMO}	E_{LUMO}	<i>gap</i> *	P_i^A	P_i^V	Φ
PG10	-4,27	-2,66	1,61	5,59	5,62	3,46
PG12	-3,97	-3,02	0,95	5,18	5,20	3,50
PG15	-3,71	-3,37	0,34	4,71	4,71	3,54
SWG8	-4,58	-2,90	1,69	6,06	6,10	3,74
SWG12	-3,93	-3,24	0,69	5,15	5,17	3,58
SWG15	-3,57	-3,37	0,21	4,58	4,59	3,47

OBS.: As cores verde e vermelho indica um erro relativo $< 5\%$ e $> 10\%$, respectivamente, em relação a valores experimentais e teóricos.

Valores experimentais para PG: $\Phi = 5$ eV (132) e **band gap* = 0 a 1,6 eV (26).

Valores teóricos [PBE0/SVP] (83) para PG: $P_i^A = 5,46$ eV e $P_i^V = 5,49$ eV ($\text{C}_{48}\text{H}_{18}$); $P_i^A = 5,08$ eV e $P_i^V = 5,09$ eV ($\text{C}_{70}\text{H}_{22}$); $P_i^A = 4,85$ eV e $P_i^V = 4,86$ eV ($\text{C}_{96}\text{H}_{26}$).

Valores teóricos [B3LYP/6-31G(d)] (99) para PG ($\text{C}_{42}\text{H}_{18}$): *gap* = 3,59 eV; $\Phi = 3,44$ eV.

4.3 Adsorção do íon Li^+ sobre as superfícies dos grafenos

4.3.1 Análise estrutural e termodinâmica

O mapeamento da adsorção do íon Li^+ (Figura 6) sobre os modelos de grafeno levou a um total de seis geometrias finais: duas estruturas com o modelo PG10 e quatro com o SWG12. As geometrias otimizadas no nível B97-D/6-31G(d,p) são mostradas na Figura 11. Considerando d como a distância (em Å) entre o íon Li^+ e a superfície dos grafenos, as interações I-III e IV-VI (Figura 6a) convergiram para formar os sistemas $\text{Li}^+\#\text{PG10}$ **(1)** ($d = 1,81$ Å) (Figura 11a) e $\text{Li}^+\#\text{PG10}$ **(2)** ($d = 1,80$ Å) (Figura 11b), respectivamente. Já para o modelo de grafeno SW (Figura 6b), as interações 7, 8 e 13 resultaram na estrutura $\text{Li}^+\#\text{SWG12}$ **(3)** ($d = 1,78$ Å) (Figura 11c), as interações 1 e 2 resultaram em $\text{Li}^+\#\text{SWG12}$ **(4)** ($d = 1,73$ Å) (Figura 11d), as interações 6 e 12 resultaram em $\text{Li}^+\#\text{SWG12}$ **(5)** ($d = 1,80$ Å) (Figura 11e) e as interações 3-5 e 9-11 resultaram na estrutura $\text{Li}^+\#\text{SWG12}$ **(6)** ($d = 1,92$ Å) (Figura 11f). Todas as geometrias finais apresentaram o íon Li^+ adsorvido no centro dos anéis de C, sejam esses pentágonos, hexágonos ou heptágonos. Tal resultado também foi obtido teoricamente por Shaidu et al. (54), Kheirabadi e Shafiekhani (88), e Fan et al. (92) através de cálculos DFT com os funcionais PBE, B3LYP e PBE-D, respectivamente.

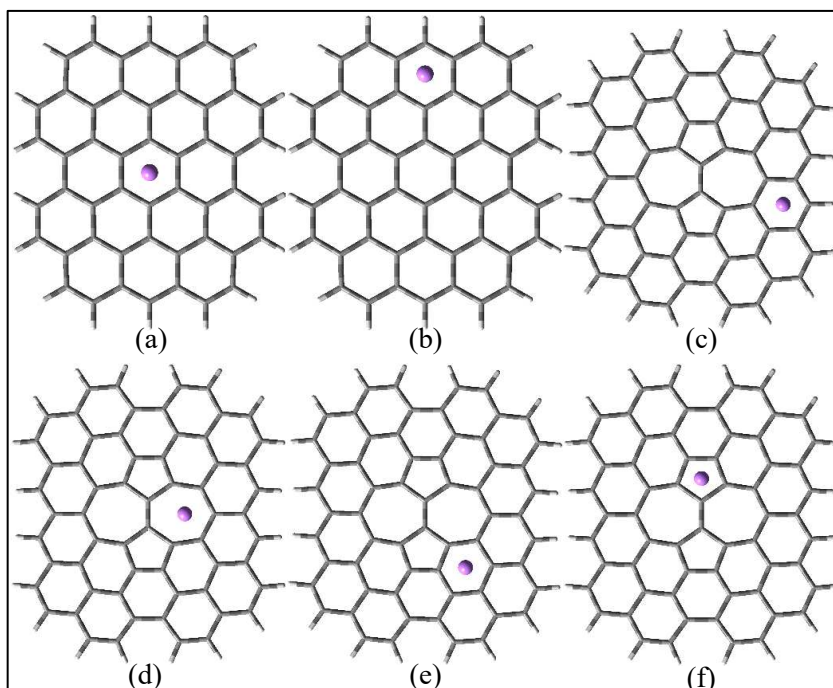


Figura 11. Geometrias otimizadas no nível B97-D/6-31G(d,p) dos sistemas (a-b) Li^+ -PG10 e (c-f) Li^+ -SWG12 derivadas dos mapeamentos realizados conforme mostrado no esquema da Figura 6.

As Figura 12 e Figura 13 apresenta as variações dos parâmetros termodinâmicos calculados no nível B97-D/6-31G(d,p) para cada sistema de adsorção mostrado na Figura 11. Tem-se que o sistema $\text{Li}^+\#\text{PG10}$ (2) possui os valores mais baixos para os parâmetros calculados em relação ao sistema $\text{Li}^+\#\text{PG10}$ (1). Logo, o primeiro parece ser mais favorecido energeticamente que o segundo. Para os modelos defeituosos, o sistema $\text{Li}^+\#\text{SWG12}$ (3) apresentou os valores mais baixos, enquanto que $\text{Li}^+\#\text{SWG12}$ (6) os valores mais altos. Percebeu-se uma pequena divergência entre os funcionais B97-D e B3LYP para os sistemas $\text{Li}^+\#\text{SWG12}$ (4) e (5) (Tabela B1, APÊNDICE B). Ambos os funcionais geraram parâmetros termodinâmicos praticamente iguais para esses sistemas, porém, para o funcional B97-D, os valores dos parâmetros calculados são levemente menores para o sistema $\text{Li}^+\#\text{SWG12}$ (4) que para $\text{Li}^+\#\text{SWG12}$ (5), sugerindo que efeitos de ressonância no heptágono podem atrair mais fortemente o íon, justificando a menor distância d calculada. É importante destacar a eficiência do funcional B97-D em cálculos da energia de adsorção de compostos não covalentes. Os termos de dispersão desse funcional descrevem bem interações fracas (forças de vdW) e fortes (interações eletrostáticas ou ligações de H) importantes para a estabilização de sistemas moleculares grandes (133–135). Além disso, Casabianca (136), ao estudar o efeito de curvatura em nanoestruturas de carbono, mostrou por meio de cálculos de Deslocamento Químico de

Núcleos Independentes (*Nucleus Independent Chemical Shift*, NICS) que os efeitos de corrente em anéis de C são intensificados em regiões defeituosas de nanoestruturas aromáticas do tipo coroneno, coranuleno, sumaneno e circuncoroneno.

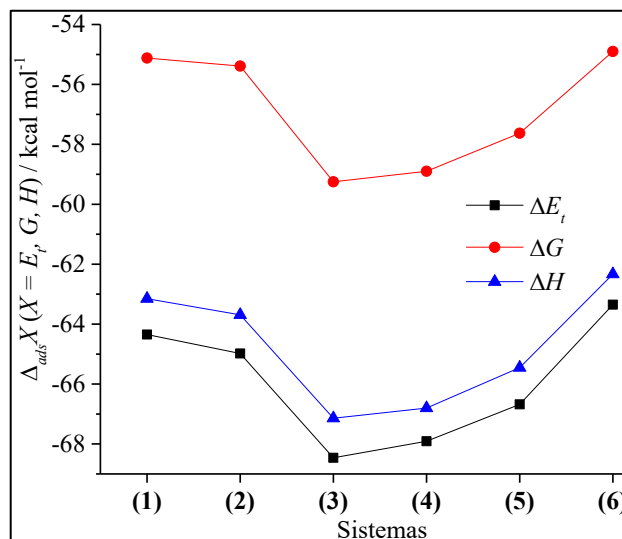


Figura 12. Variações dos parâmetros termodinâmicos para a formação dos sistemas de adsorção $\text{Li}^+\#\text{PG10}$ e $\text{Li}^+\#\text{SWG12}$. Os cálculos foram realizados no nível B97-D/6-31G(d,p).

Yildirim et al. (31) através de cálculos DFT com o funcional PBE observaram uma interação mais forte entre o átomo de Li e os anéis heptagonais (defeito SW) e octogonais (defeito valência dupla) de C em grafenos defeituosos. Os autores concluíram que o uso de funcionais com a adição das dispersões empíricas D2 e D3 leva a uma maior estabilidade energética do Li adsorvido na região de defeito dos grafenos. Logo, para os sistemas de adsorção $\text{Li}^+\#\text{SWG12}$ estudados neste trabalho, percebeu-se que os efeitos das extremidades e do anel heptagonal do modelo SWG12 contribuíram para a maior estabilidade do íon Li^+ após as adsorções (sistemas $\text{Li}^+\#\text{SWG12}$ (3) e (4), Figura 12). Assim, para os sistemas $\text{Li}^+\#\text{SWG12}$, a ordem crescente de estabilidade termodinâmica foi estabelecida como $\text{Li}^+\#\text{SWG12}$ (6) < (5) < (4) < (3). Esses resultados reforçam a ideia de que, em todos os casos, as adsorções de Li^+ nas extremidades de grafenos são termodinamicamente mais favoráveis.

A partir das geometrias de adsorção $\text{Li}^+\#\text{PG10}$ e $\text{Li}^+\#\text{SWG12}$ (Figura 11) realizou-se a otimização dos sistemas com carga neutra a fim de simular a etapa de ganho de um elétron no anodo de um modelo teórico de BIL. As tendências de variação para os parâmetros termodinâmicos para esses sistemas neutros podem ser vistas na Figura 13 e na Tabela B2 (APÊNDICE B). Notou-se para os sistemas Li-Grafenos, que os parâmetros termodinâmicos são mais elevados que os correspondentes sistemas Li^+ -Grafenos. Isso pode ser atribuído a uma

maior intensidade de interação eletrostática entre o íon Li^+ e a densidade eletrônica distribuída ao longo da nanoestrutura de grafeno.

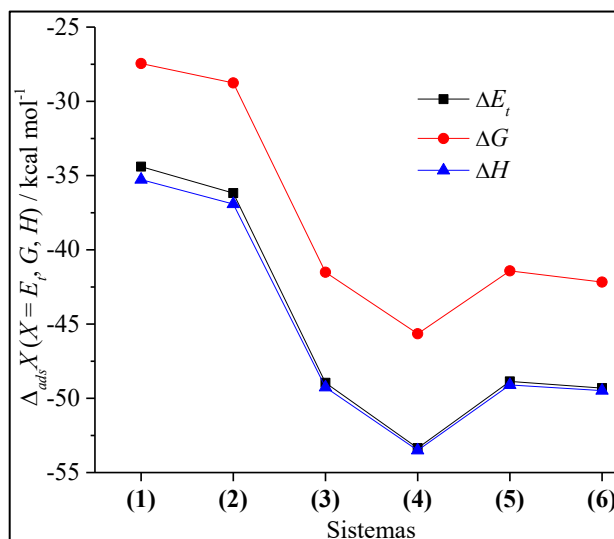


Figura 13. Variações dos parâmetros termodinâmicos para a formação dos sistemas de adsorção $\text{Li}^+\#\text{PG10}$ e $\text{Li}^+\#\text{SWG12}$. Os cálculos foram realizados no nível B97-D/6-31G(d,p).

4.3.2 Análise das propriedades eletrônicas

A Figura 14 mostra a distribuição das cargas ChelpG (87) calculadas no nível B97-D/6-31G(d,p) para os modelos de grafenos isolados e seus respectivos sistemas de adsorção $\text{Li}^+\#\text{PG10}$ e $\text{Li}^+\#\text{SWG12}$. Para tal, considerou-se os raios de vdW recomendados por Bondi (137) obtidos experimentalmente através de difração de raios X (Li: 1,82, C: 1,7 e H: 1,20 Å). Este tipo de cálculo pode reproduzir bem o potencial eletrostático em torno da superfície molecular de vdW, sendo adequada para representar aproximadamente a interação eletrostática interatômica (138–142).

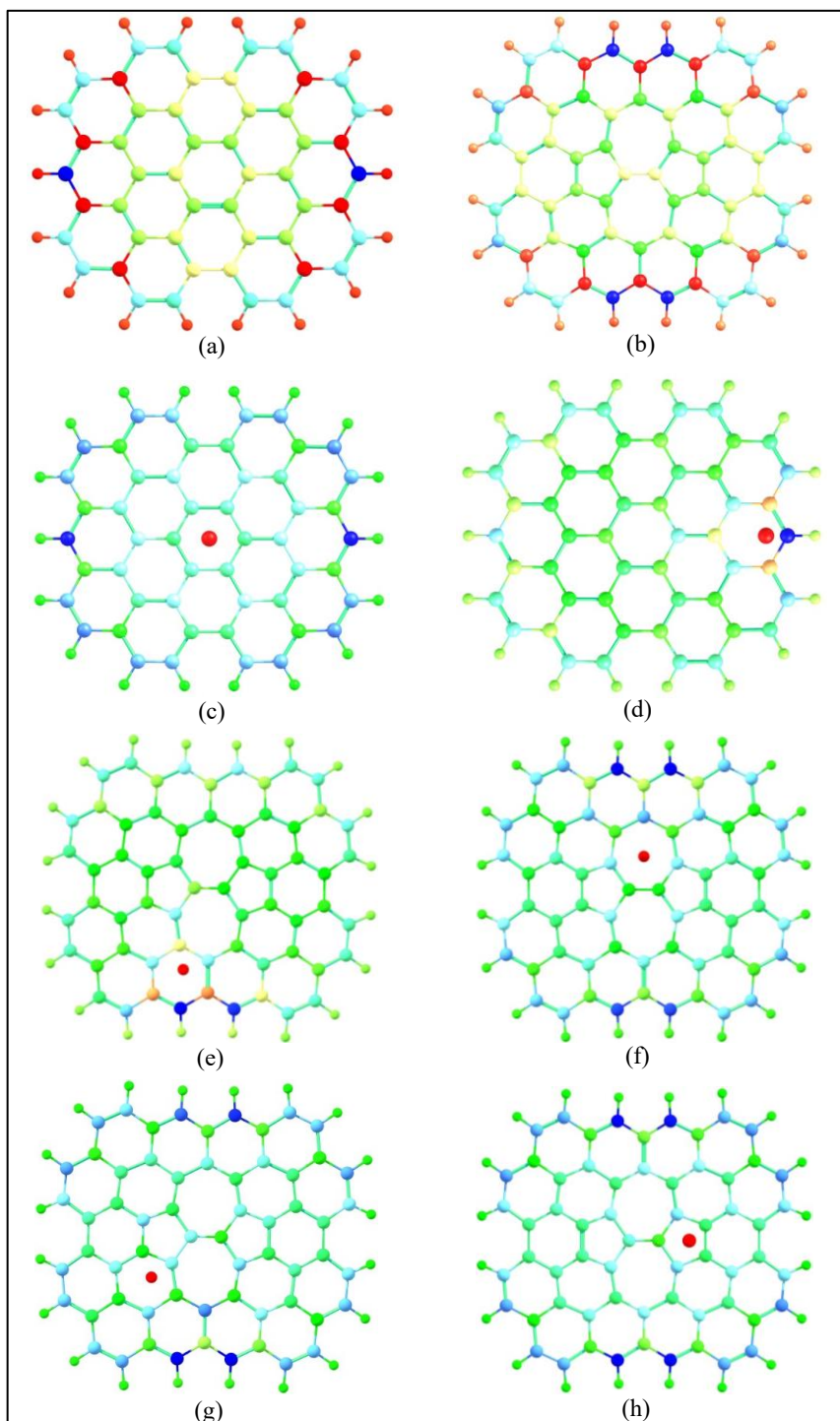


Figura 14. Distribuição de cargas ChelpG calculadas para os grafenos isolados (a) PG10 e (b) SWG12, e para os sistemas de adsorção (c-d) $\text{Li}^+\#\text{PG10}$ (1-2) e (e-h) $\text{Li}^+\#\text{SWG12}$ (3-6). A escala de cores azul-verde-vermelho indica os átomos com cargas mais negativas, neutras e mais positivas, respectivamente.

Como pode ser visto na Figura 14a, tem-se pela escala de cores utilizada que os átomos de C na região central do modelo PG10 são mais neutros quando comparados aos átomos de C

nas extremidades. Para o modelo SWG12 isolado (Figura 14b), um efeito semelhante é observado. Isso sugere que as interações de Li^+ nas extremidades dos grafenos para os sistemas $\text{Li}^+\#\text{PG10}$ (2) e $\text{Li}^+\#\text{SWG12}$ (3) podem ter um caráter eletrostático maior que os sistemas $\text{Li}^+\#\text{PG10}$ (1) e $\text{Li}^+\#\text{SWG12}$ (4-6), respectivamente. A presença do íon Li^+ parece alterar a distribuição eletrônica das nanoestruturas, porém, a análise de cargas reforça a ideia de as extremidades dos grafenos serem mais reativas. Cálculos teóricos (LSDA/6-31G**) (143) e estudos experimentais (144) revelaram que as extremidades de grafenos apresentam de fato maior reatividade quanto a adsorção de Li^+ , devido a uma redução de barreiras energéticas à medida que os íons migram do interior para as extremidades das nanoestruturas. Shaidu et al. (54) mostraram que a interação entre um átomo de Li e grafeno é predominantemente eletrostática com transferência de carga do Li para o anel hexagonal da nanoestrutura. Este resultado também foi observado por Dimakis et al. (29) após as análises das populações de cargas de Mulliken e iterativas de Hirschfeld.

Baker e Head-Gordon (145) demonstraram que cálculos DFT podem descrever adequadamente a transferência de elétrons de metais alcalinos para hidrocarbonetos aromáticos policíclicos. Segundo esses autores, por exemplo, o método HF subestima a transferência de carga devido à sobreposição da densidade eletrônica, uma vez que a repulsão do elétron é descrita por um potencial médio efetivo. Logo, a aplicação da metodologia DFT neste trabalho pode ser considerada consistente com as informações contidas na literatura. Além disso, o caráter eletrostático das interações entre $\text{Li}^{0/+}$ e grafenos tende a justificar as tendências dos parâmetros termodinâmicos observados no item anterior (Figura 12 e Figura 13).

A Tabela 8 mostra os valores de μ , α e *gap* para os sistemas Li^+ -Grafenos. Como a distribuição eletrônica do modelo PG10 é visivelmente alterada (Figura 14) após a adsorção do íon Li^+ , observa-se que o valor de μ para o sistema $\text{Li}^+\#\text{PG10}$ (2) é quase duas vezes maior que para $\text{Li}^+\#\text{PG10}$ (1), indicando um aumento da assimetria eletrônica ao longo da superfície do grafeno PG10. Os sistemas $\text{Li}^+\#\text{SWG12}$ (3) e (5) apresentam os maiores valores de μ quando comparados aos sistemas $\text{Li}^+\#\text{SWG12}$ (4) e (6). Além disso, o aumento nos valores de α (diretamente relacionada a força de interações de dispersão (57,63)) reforçam a ideia de uma interação eletrostática ser o efeito estabilizador das extremidades desses sistemas. Já em relação aos sistemas Li-Grafenos, a Tabela 9 revela que o valor de μ para o sistema $\text{Li}\#\text{PG10}$ (2) também é maior que para $\text{Li}\#\text{PG10}$ (1), igualmente indicando um aumento da assimetria eletrônica do grafeno. Os valores de μ entre os sistemas $\text{Li}\#\text{SWG12}$ apresentam as mesmas tendências observadas para os sistemas catiônicos $\text{Li}^+\#\text{SWG12}$. Percebe-se, porém, que os

valores de μ para os sistemas neutros são menores que aqueles calculados para os sistemas catiônicos.

Além disso, percebeu-se que, de uma forma geral, houve um maior aumento dos valores de polarizabilidade do modelo PG10 (Tabela 5) após a interação do mesmo com as espécies $\text{Li}^{0/+}$ (Tabela 8) do que para o modelo SWG12. A concentração de densidade de carga no defeito SW pode ser o responsável por esse resultado. O grau de distorção da nuvem eletrônica está relacionado a natureza de interações/ligações químicas (146) de forma que um menor aumento nos valores de α (sistema menos polarizável) ilustra um maior caráter eletrostático da interação de $\text{Li}^{0/+}$ com os grafenos. Dessa forma, as Tabela 5, Tabela 8 e Tabela 9 reforçam a ideia de uma interação eletrostática entre as espécies $\text{Li}^{0/+}$ e os modelos de grafeno.

Tabela 8. Momento de dipolo total (μ) (em Debye), polarizabilidade (α) (em u.a.) e *gap* HOMO-LUMO (em eV) para os sistemas Li^+ -Grafenos estudados. Os cálculos foram realizados no nível B97-D/6-31G(d,p).

Sistemas	μ	α	E_{HOMO}	E_{LUMO}	<i>gap</i>
$\text{Li}^+\#\text{PG10}$ (1)	4,80	698,8	-6,94	-5,36	1,58
$\text{Li}^+\#\text{PG10}$ (2)	9,34	710,5	-6,85	-5,40	1,44
$\text{Li}^+\#\text{SWG12}$ (3)	7,31	986,5	-6,37	-5,72	0,65
$\text{Li}^+\#\text{SWG12}$ (4)	4,48	987,9	-6,39	-5,97	0,42
$\text{Li}^+\#\text{SWG12}$ (5)	7,08	987,7	-6,32	-5,82	0,51
$\text{Li}^+\#\text{SWG12}$ (6)	5,89	994,8	-6,34	-6,00	0,33

Tabela 9. Momento de dipolo total (μ) (em Debye), polarizabilidade (α) (em u.a.) e *gap* HOMO-LUMO (em eV) para os sistemas Li-Grafenos estudados. Os cálculos foram realizados no nível B97-D/6-31G(d,p).

Sistemas	μ	α	E_{HOMO}	E_{LUMO}	<i>gap</i>
$\text{Li}\#\text{PG10}$ (1)	4,66	760,7	-2,70	-2,18	0,52
$\text{Li}\#\text{PG10}$ (2)	7,43	762,9	-2,74	-2,04	0,71
$\text{Li}\#\text{SWG12}$ (3)	7,19	998,4	-3,25	-2,65	0,59
$\text{Li}\#\text{SWG12}$ (4)	4,47	987,4	-3,43	-2,73	0,70
$\text{Li}\#\text{SWG12}$ (5)	6,91	994,4	-3,30	-2,65	0,65
$\text{Li}\#\text{SWG12}$ (6)	5,70	987,0	-3,44	-2,65	0,79

As Figura 15 e Figura 16 mostram a localização dos orbitais HOMO e LUMO calculados para grafenos isolados e seus sistemas derivados Li^+ -Grafeno, respectivamente. Comparando-se $\text{Li}^+\#\text{PG10}$ (**1**) (Figura 16a-b) com PG10 (Figura 15a-b), observou-se que a adsorção do Li^+ na região central do grafeno isolado não afeta significativamente a distribuição espacial dos orbitais de fronteira do mesmo. No entanto, a adsorção do íon na extremidade do PG10 (Figura 16c-d) causa uma maior alteração na localização desses orbitais e isso possivelmente está relacionado ao menor valor de *gap* calculado para o sistema $\text{Li}^+\#\text{PG10}$ (**2**). Resultados análogos foram encontrados teoricamente por Wu et al. (99) através de cálculos no nível B3LYP-D/6-31G(d) ao se estudar a adsorção de Li^+ sobre estruturas de hexa-*peri*-hexabenzocoroneno (HBC). Os autores mostraram que o *gap* diminuía 65% em relação ao HBC isolado quando o Li^+ era adsorvido na extremidade do mesmo.

Para os sistemas $\text{Li}^+\#\text{SWG12}$, comparando $\text{Li}^+\#\text{SWG12}$ (**4**) (Figura 16g) com SWG12 (Figura 15c), o orbital HOMO não é significativamente afetado pela adsorção do íon Li^+ . Porém, para os sistemas $\text{Li}^+\#\text{SWG12}$ (**3**), (**5**) e (**6**), a distribuição do orbital HOMO parece mais escassa em torno dos anéis pentagonal e heptagonal próximos ao íon. Os orbitais LUMO não pareceram sofrer muitas mudanças após a adsorção do íon, embora tenha sido observada uma concentração um pouco maior desses orbitais no defeito SW e uma pequena deformação dos mesmos na região próxima ao íon Li^+ . Para o sistema $\text{Li}^+\#\text{SWG12}$ (**3**), o *gap* se mostrou próximo ao valor calculado para SWG12 isolado (Tabela 7 e Tabela 8). Isso sugere que a adsorções de Li^+ nas extremidades do SWG12 podem permitir transferência de carga do Li para a nanoestrutura (29,54,99,147).

Denis (28) estudou a adsorção de átomos de Li em grafenos dopados com heteroátomos e mostrou que o processo de adsorção teve efeitos imprevisíveis nas propriedades eletrônicas da nanoestrutura. Dependendo do heteroátomo presente no grafeno, o *gap* pode aumentar ou diminuir com a adsorção de um átomo de Li. Neste trabalho, sem presença de heteroátomos, a adsorção de um Li^+ parece apenas diminuir o *gap*, aumentando o caráter metálico dos sistemas. Os valores de *gap* calculado para cada sistema $\text{Li}^+\#\text{SWG12}$ (Tabela 8) indica que esse caráter metálico aumenta na ordem (**3**) < (**5**) < (**4**) < (**6**). É interessante notar que essa ordem é quase o oposto da ordem crescente de estabilidade termodinâmica observada anteriormente. Estes resultados sugerem que a adsorção de Li^+ em pentágonos e heptágonos em grafenos com o defeito SW facilita o transporte de elétrons, mas a um custo de estabilidade termodinâmica.

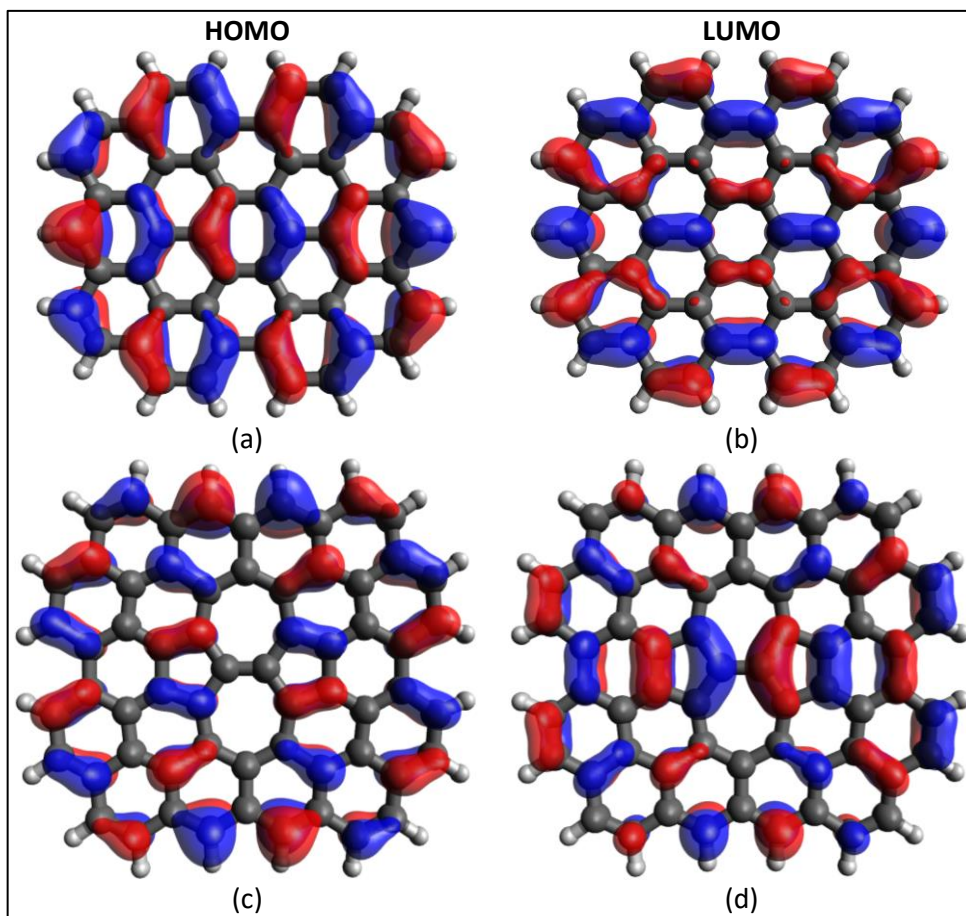


Figura 15. Distribuição dos orbitais moleculares HOMO e LUMO ao longo das superfícies dos modelos isolados (a-b) PG10 e (c-d) SWG12. Os cálculos foram realizados no nível B97-D/6-31G(d,p).

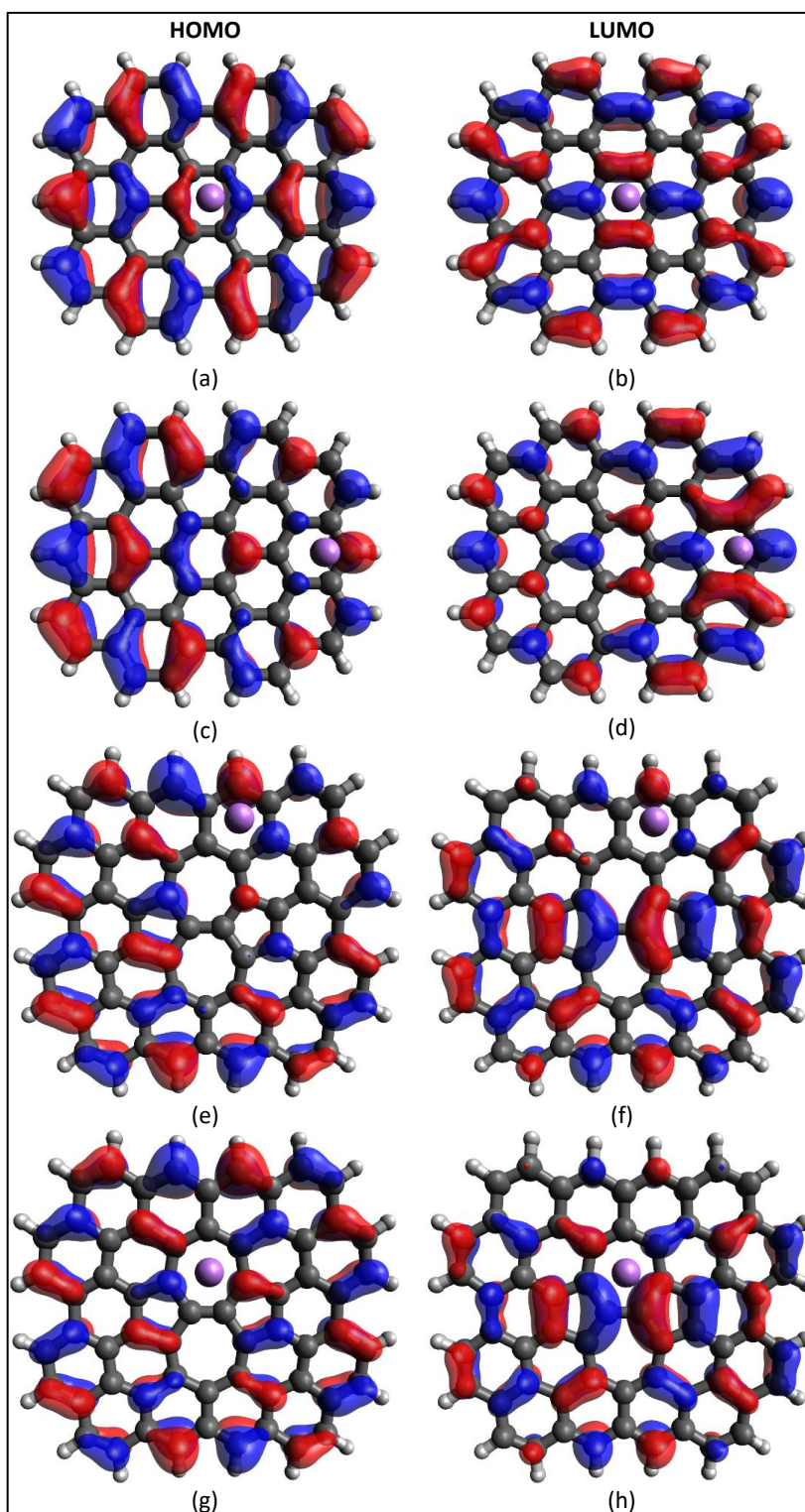


Figura 16. Distribuição dos orbitais moleculares HOMO e LUMO ao longo das superfícies dos sistemas (a-d) $\text{Li}^+\#\text{PG10}$ (**1-2**) e (e-l) $\text{Li}^+\#\text{SWG12}$ (**3-6**). Os cálculos foram realizados no nível B97-D/6-31G(d,p).

4.3.3 Análise das propriedades elétricas

Sabe-se que os potenciais de ionização variam de acordo com as dimensões das nanoestruturas de carbono, sejam elas NTC (84) ou grafenos (83,148). Ownens (148), através de cálculos DFT no nível B3LYP/6-31G*, obteve os valores de $P_i^V = 5,2$ eV e $P_i^V = 5,05$ eV para grafenos de fórmulas $C_{46}H_{18}$ e $C_{54}H_{20}$, respectivamente. Petrushenko (83) obteve $P_i^V = 5,49$ eV (PBE0/SVP) para um grafeno de fórmula $C_{48}H_{18}$. Esses grafenos são similares ao modelo PG10 usado no presente trabalho, cujo $P_i^V = 5,62$ eV (Tabela 7). As diferenças entre os resultados se dão pelos diferentes níveis teóricos e geometrias de cada grafeno modelado. Em relação a grafenos com o defeito SW, não foi encontrado nenhum valor de P_i^A e P_i^V na literatura que pudesse ser usado como comparação. No entanto, fazendo-se um paralelo entre os modelos de grafeno estudados aqui, nota-se que os valores de P_i^A e P_i^V diminuem ligeiramente para os modelos SWG (Tabela 7).

Comparando os valores de P_i^A e P_i^V para os grafenos isolados (Tabela 7) e sistemas Li-Grafeno (Tabela 10), nota-se uma pequena diferença entre os valores de P_i^A e P_i^V calculados de acordo com as Equações 26 e 27. Somente os sistemas Li#SWG12 (3-6) apresentaram as maiores diferenças entre os potenciais de ionização ($\sim 0,06$ eV). Isso sugere que os comprimentos das ligações de todos os sistemas de adsorção obtidos não são significativamente afetados pela remoção de um elétron. De fato, Petrushenko e Ivanov (83,84) concluíram que quanto maior a nanoestruturas de carbono, menor a diferença entre P_i^A e P_i^V , confirmando uma maior rigidez estrutural do grafeno e ainda sugerindo uma convergência para $P_i^V = P_i^A$. Os autores deste trabalho (83,84), observaram também uma relação entre o orbital HOMO e a variação dos comprimentos de ligação C-C dos sistemas $Li^{0/+}$ -Grafenos. A Figura 17 mostra a distribuição dos orbitais HOMO dos sistemas Li-Grafeno. Uma comparação entre as Figura 16 e Figura 17 revelam que os orbitais LUMO dos sistemas Li^+ -Grafeno são praticamente idênticos aos orbitais HOMO dos sistemas Li-Grafeno. Em geral, cada ligação envolvida pelo orbital HOMO em cada sistema Li-Grafeno é mais curta que a ligação correspondente do respectivo sistema Li^+ -Grafeno e vice-versa. Isso está relacionado a densidade eletrônica do orbital (83). Observou-se que as variações no comprimento das ligações C-C ocorrem principalmente na segunda casa decimal, reforçando a ideia de uma maior rigidez de estruturas grandes de grafeno quanto a remoção de um elétron.

Tabela 10. Potenciais de ionização adiabático (P_i^A) e vertical (P_i^V) e função trabalho (Φ) para os sistemas neutros Li-Grafenos e átomo de Li. Os valores foram calculados no nível B97-D/6-31G(d,p) e são dados em eV.

Sistemas	P_i^A	P_i^V	Φ
Li	5,33		1,95
Li#PG10 (1)	4,03	4,05	2,44
Li#PG10 (2)	4,08	4,11	2,39
Li#SWG12 (3)	4,48	4,53	2,95
Li#SWG12 (4)	4,70	4,76	3,08
Li#SWG12 (5)	4,55	4,61	2,98
Li#SWG12 (6)	4,72	4,78	3,05

OBS.: As cores verde, amarelo e vermelho indicam um erro relativo < 5%, entre 5 e 10% e > 10%, respectivamente, em relação a valores experimentais (117,118): $\Phi(\text{Li}_{(s)}) = 2,95$ eV e $P_i(\text{Li}_{(g)}) = 5,39$ eV.

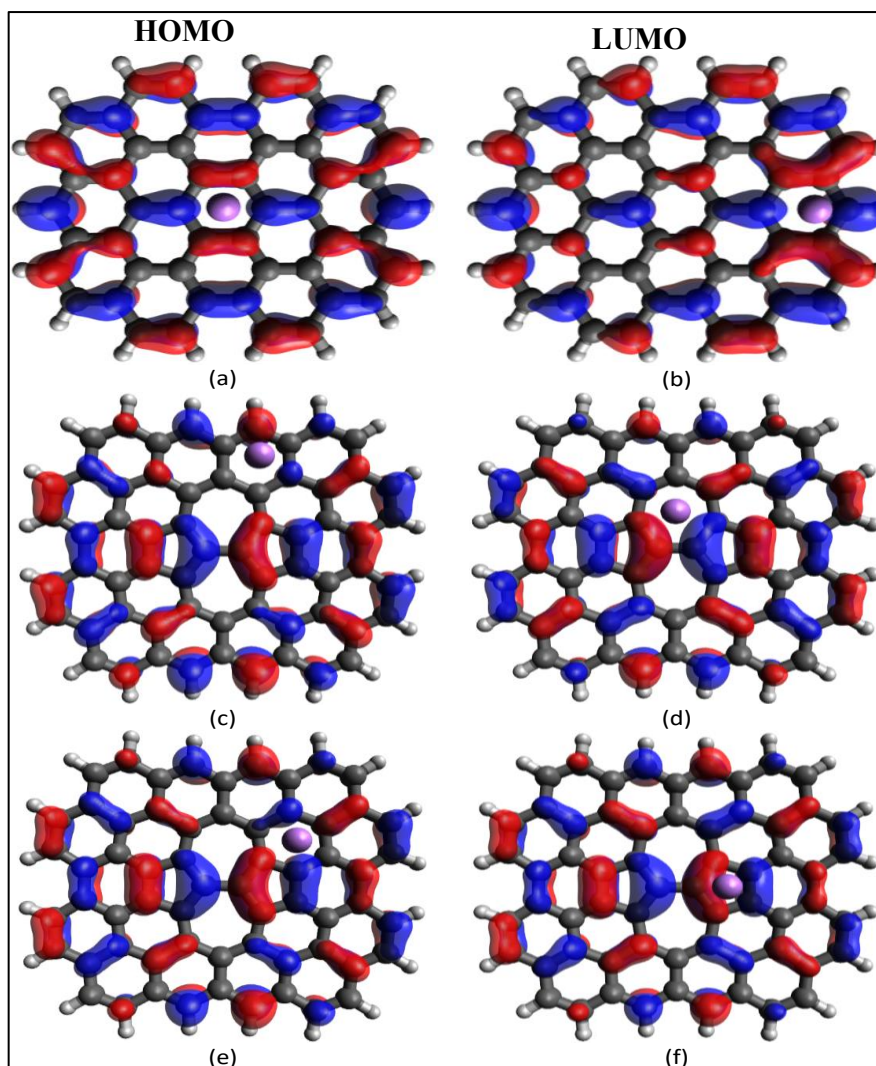


Figura 17. Orbitais HOMO calculados no nível B97-D/6-31G(d,p) para os sistemas (a-b) Li#PG10 (1-2) e (c-f) Li#SWG12 (3-6).

A formação dos sistemas Li-Grafeno apresentou uma diminuição dos valores de P_i^A e P_i^V quando comparados aos modelos PG10 e SWG12 isolados (Tabela 7). Os valores de P_i^V são em média 27% e 10% menores quando se compara os sistemas Li#PG10 e Li#SWG12 com os grafenos PG10 e SWG12 isolados, respectivamente. Além disso, os valores de P_i^V desses sistemas são em média 23% e 13% menores que o valor experimental para o átomo de Li (5,39 eV) (117), respectivamente. Isso pode sugerir que a remoção de um elétron do sistema de adsorção é em geral facilitada.

A Tabela 10 também mostra que os valores da Φ para os sistemas Li#PG10 (1) e (2) são em média 18% e 29% mais baixos que os valores experimentais para o átomo de Li (2,95 eV) (118) e para o grafeno pristine (3,40 eV) (147). A diferença de 1 eV entre o valor calculado neste trabalho e o valor experimental de Φ para o Li pode ser atribuído ao estado físico do composto (Tabela 10). O valor de Φ para os sistemas Li#SWG12 é ligeiramente maior que a do átomo de Li. Esses resultados podem sugerir que o átomo de Li tende a perder um elétron mais facilmente quando é adsorvido na superfície de um grafeno pristine. No entanto, para todos os sistemas Li-Grafeno, a Tabela 10 mostra que a presença de um átomo de Li leva a uma diminuição significativa nas propriedades físicas estudadas. Assim, pode-se deduzir que o processo de transferência de carga pode ocorrer em ambos os sistemas.

Estudos experimentais (7,144,149–151) e teóricos (99,100,103,104) indicam que materiais anódicos baseados em nanoestruturas de carbono funcionalizadas podem levar a variações consideráveis na tensão da BIL (V_{BIL}). Neste trabalho, estimou-se no nível B97-D/6-31G(d,p) a V_{BIL} para a reação geral expressa pela Equação 31. Assim, avaliou-se a influência da interação de Li^+ com a superfície dos modelos PG10 e SWG12 em uma BIL teórica. De acordo com a Equação 34, uma interação mais forte do átomo de Li com a superfície dos modelos PG10 ou SWG12 sugere um valor menos negativo de ΔG_{BIL} e, portanto, menores valores de V_{BIL} . A Figura 18 mostra V_{BIL} em função de ΔG_{BIL} para diferentes BIL formada com os modelos PG10 ou SWG12 como material anódico. Em geral, o anodo constituído pelos sistemas Li#PG10 formam BIL com V_{BIL} maiores que aquelas em que o anodo é constituído pelos sistemas Li#SWG12. No entanto, dois fatores influenciam os valores de V_{BIL} calculados: a estabilidade do local de adsorção do íon e a inclusão do defeito SW. Em primeiro lugar, é observado na Figura 18 que quando a reação do anodo produz o sistema com o íon Li^+ adsorvido no centro do PG10 ($\text{Li}^+\text{\#PG10}$ (1)), a V_{BIL} é cerca de 4% e 35% maior quando comparado a $\text{Li}^+\text{\#PG10}$ (2) e $\text{Li}^+\text{\#SWG12}$ (3), respectivamente. Esses resultados sugerem que a presença do átomo de Li nas extremidades das nanoestruturas produz BIL menos eficientes, porque os compostos carregados formados são termo e eletronicamente mais estáveis. Portanto, pode-se

pensar que a migração de Li^+ para o catodo possa ser dificultada quando o Li^+ está sobre as extremidades das nanoestruturas de grafeno.

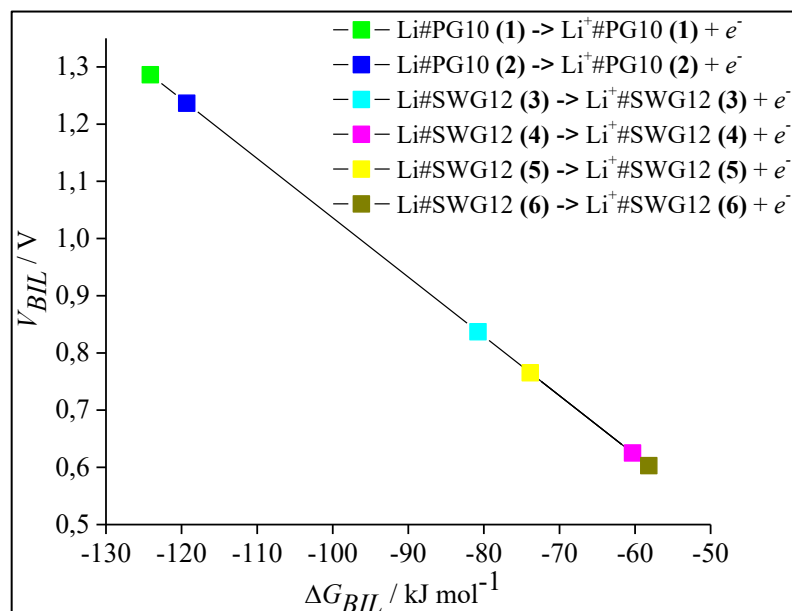


Figura 18. Relação entre a tensão da BIL (V_{BIL}) teórica e a energia livre de Gibbs (ΔG_{BIL}) de adsorção dos sistemas Li^+ -Grafenos formados. Os cálculos foram realizados no nível B97-D/6-31G(d,p).

Para um anodo feito a base do modelo SWG12, a Figura 18 também mostra que a adsorção de Li^+ nos hexágonos (sistemas $\text{Li}^+\text{#SWG12 (3)}$ e (5)) tem maior probabilidade de liberar o cátion que quando a adsorção ocorre na região do defeito (sistemas $\text{Li}^+\text{#SWG12 (4)}$ e (6)). Forse et al. (152) demonstraram, a partir de cálculos DFT de NICS para vários fragmentos de nanoestruturas de carbono, que grandes superfícies semelhantes a grafenos resultam em uma maior blindagem química, mesmo se a adsorção molecular ocorrer a distâncias na faixa de 3-5 Å. Para superfícies menores, por exemplo, o coranuleno com cinco hexágonos em volta de um pentágono, os autores observaram uma alta blindagem química para a mesma faixa de distância intermolecular. Esse resultado pode ser atribuído à existência de uma forte interação intermolecular como resultado da concentração local das correntes do anel. Gao et al. (104) descobriram que a tensão de uma BIL construída com NTC aumenta com o aumento do diâmetro do NTC. Este resultado indica que ambas as interações $\text{Li}^{0/+}-\pi$ são mais fracas em ânodos construídos com essas nanoestruturas. Porém, segundo Casabianca (136), isso pode ser atribuído a NTC de menores diâmetros que têm seus efeitos de corrente de anel intensificados para grandes curvaturas (maiores defeitos). Portanto, neste trabalho, imagina-se que, devido ao tamanho do modelo SWG12 e a presença do defeito SW, alguns efeitos locais da corrente do

anel podem ser responsáveis pela estabilização eletrônica extra e uma menor eficiência da BIL quando o cátion é adsorvido no pentágono ($\text{Li}^+\#\text{SWG12}$ (6)) ou heptágono ($\text{Li}^+\#\text{SWG12}$ (4)).

4.3.4 Análise espectroscópica

Os principais modos vibracionais (bandas G e D) nos espectros Raman para os sistemas Li^+ -Grafenos estão listados na Tabela 11. Para esses sistemas, em ambos os níveis B97-D/6-31G(d,p) e B3LYP/6-31G(d,p), os deslocamentos Raman das bandas D e G em comparação com PG10 e SWG12 isolados (Tabela 5) são mínimos. No entanto, as intensidades das bandas variaram após a adsorção de Li^+ , como pode ser visto na variação da razão de intensidades entre as bandas G e D (I_G/I_D) nas Tabela 11 e Tabela 5. Mudanças estruturais na superfície de grafenos podem ser detectadas por essa razão que está relacionada à quantificação de defeitos em nanoestruturas: uma diminuição no valor de I_G/I_D representa uma diminuição de integridade estrutural das nanoestruturas (12,122).

Tabela 11. Frequências das bandas G e D (em cm^{-1}) para os sistemas Li^+ -Grafeno calculadas no nível B97-D/6-31G(d,p). Os valores entre parênteses foram calculados no nível B3LYP/6-31G(d,p).

Sistemas	G	D	I_G/I_D
$\text{Li}^+\#\text{PG10}$ (1)	1589 (1638)	1240 (1267)	4,5 (3,5)
$\text{Li}^+\#\text{PG10}$ (2)	1589 (1637)	1238 (1265)	3,3 (2,2)
$\text{Li}^+\#\text{SWG12}$ (3)	1555 (1600)	1231 (1257)	3,0 (1,3)
$\text{Li}^+\#\text{SWG12}$ (4)	1554 (1600)	1228 (1257)	1,6 (1,5)
$\text{Li}^+\#\text{SWG12}$ (5)	1554 (1600)	1228 (1257)	1,7 (2,1)
$\text{Li}^+\#\text{SWG12}$ (6)	1554 (1601)	1228 (1257)	2,2 (2,0)

Os resultados da Tabela 11 mostram que os valores de I_G/I_D diminuem ligeiramente quando o íon Li^+ é adsorvido na extremidade do modelo PG10 e aumentam para a adsorção no centro do mesmo. Isso sugere que $\text{Li}^+\#\text{PG10}$ (2) talvez seja mais estruturalmente perturbado devido a uma interação mais forte entre o íon e a nanoestrutura. Isso é visível nas maiores diferenças de valores para μ e α entre PG10 e $\text{Li}^+\#\text{PG10}$ (2) (Tabela 5 e Tabela 8, respectivamente). Para os sistemas $\text{Li}^+\#\text{SWG12}$, resultados distintos para os valores de I_G/I_D foram encontrados dependendo do nível teórico utilizado. Enquanto que I_G/I_D calculadas com B3LYP mostram diferenças de 0,5 a ~2,0 entre o SWG12 (Tabela 5) e os sistemas de adsorção,

uma maior diferença dessa razão é observada para Li⁺#SWG12 **(3)** calculada com o funcional B97-D (de 0,5 a 3,0). Como o funcional B97-D inclui termos de dispersão eletrônica, os efeitos de ressonância devido à rede de carbonos *sp*², que afetam as estruturas dos sistemas estudados, são melhor descritos (133–135). Com isso, uma análise Raman dos sistemas Li⁺#SWG12 reforça os resultados anteriores de que a formação de Li⁺#SWG12 **(3)** é mais termodinamicamente favorável.

Para os sistemas neutros, as frequências das bandas G e D e a razão I_G/I_D estão listadas na Tabela 12. As intensidades estão listadas na Tabela B3 (APÊNDICE B). Ambos os sistemas Li#PG10 **(1)** e **(2)** apresentaram uma razão I_G/I_D muito superior ao calculado para o modelo PG10 isolado (Tabela 5). Isso pode significar que os átomos de Li estejam mais fracamente adsorvidos na superfície da nanoestrutura em comparação com os respectivos sistemas carregados. De fato, nota-se que os valores para os parâmetros termodinâmicos para Li#PG10 **(1)** e **(2)** (Figura 13) são maiores (menos negativos) comparados aos respectivos valores dos respectivos sistemas carregados (Figura 12). Para os sistemas Li#SWG12, encontrou-se valores próximos de I_G/I_D sendo que o sistema Li#SWG12 **(3)** apresentou a maior diferença (de 0,5, Tabela 5, a 2,8, Tabela 12) em relação ao modelo SWG12 (Tabela 5). Isso pode sugerir que o átomo de Li esteja também mais fracamente adsorvido na extremidade do grafeno defeituoso comparado a adsorção de um íon Li⁺.

Tabela 12. Frequências das bandas G e D (em cm⁻¹) para os sistemas neutros Li-Grafeno calculadas no nível B97-D/6-31G(d,p).

Sistema	G	D	I _G /I _D
Li#PG10 (1)	1598	1245	9,7
Li#PG10 (2)	1592	1241	18,6
Li#SWG12 (3)	1549	1218	2,8
Li#SWG12 (4)	1548	1220	2,1
Li#SWG12 (5)	1550	1220	2,0
Li#SWG12 (6)	1550	1222	2,2

A espectroscopia de UV-Vis também é muito útil no estudo e caracterização de superfícies de sistemas formados por grafenos e seus derivados (153–158). Schwenzer et al. (157) estudaram experimentalmente o processo de redução de membranas de óxido de grafeno (GO) a grafenos sob incidência de luz UV. Os autores mapearam o progresso da redução através dos espectros de UV-Vis. Para membranas espessas (multicamadas) de GO, os autores

demonstraram que a redução pela incidência de luz UV se limitava apenas às camadas superiores (mais externas). Esses resultados demonstraram que esses materiais são resistentes a mudanças químicas e físicas quando expostos a esse tipo de radiação. Chen et al. (155) usaram um eletrodo modificado de carbono vítreo com grafeno para identificar por meio de espectros de UV-Vis a presença de um estrogênio não esteroide, o Dietilestilbestrol (DES), responsável por aumentar o risco de se desenvolver câncer de mama. Seu método permitiu identificar diferentes concentrações de DES a partir da interação entre o eletrodo e DNA. Observou-se que grafenos com uma camada têm uma banda intensa típica na região entre 265-280 nm (com energia média do fóton igual a 4,6 eV) do espectro UV-Vis. Esta banda se refere a uma transição $\pi \rightarrow \pi^*$ que ocorrem devido à ressonância eletrônica presente na rede de carbonos (153–155). Já grafenos com dupla camada têm duas bandas eletrônicas (uma mais e outra menos intensa) deslocadas para a região do infravermelho próximo, ~ 780 nm (153,158). Essas transições ocorrem porque a condutividade óptica do grafeno aumenta com um maior número de camadas, levando a uma maior dissipação da radiação UV no grafeno (158).

Neste trabalho, os espectros UV-Vis calculados para os sistemas $\text{Li}^{0/+}$ -Grafeno estão ilustrados na Figura 19. A Tabela 13 apresenta as propriedades das bandas de transição calculadas. Considerando as dimensões dos modelos de grafeno isolados (Figura 5 e Figura 10), a inclusão do defeito SW não afetou significativamente a localização da banda relativa à transição $\pi \rightarrow \pi^*$. Para os modelos PG10 e SWG12, essa banda é observada na região de 301 e 304 nm (Figura 19), respectivamente, e com energia de transição média de 4,10 eV. Isso equivale a um desvio de aproximadamente 8,5% e 1% dos dados experimentais (153–155), respectivamente, e que pode estar relacionado ao tamanho dos modelos utilizados. Portanto, o uso do funcional B97-D parece descrever bem as propriedades estruturais e eletrônicas de modelos de grafeno.

Após a adsorção do íon Li^+ , notou-se que o sistema $\text{Li}^+\#\text{PG10}$ (2) e todos os sistemas $\text{Li}^+\#\text{SWG12}$ apresentam um deslocamento batocrômico da banda $\pi \rightarrow \pi^*$ (Figura 19). Entre os diferentes sistemas, os maiores deslocamentos dessa banda são atribuídos aos sistemas $\text{Li}^+\#\text{PG10}$ (2) e $\text{Li}^+\#\text{SWG12}$ (3), cerca de 44 nm e 72 nm, respectivamente, para a região de menor energia do espectro. Além desse deslocamento, para o sistema $\text{Li}^+\#\text{SWG12}$ (3), a força do oscilador (f) é menor em comparação aos sistemas $\text{Li}^+\#\text{SWG12}$ (4) e (6). Assim, tem-se que a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ tende a ocorrer mais dificilmente quando Li^+ é adsorvido nas extremidades que na região de defeito. Analogamente, entre os dois sistemas $\text{Li}^+\#\text{PG10}$, a energia de transição de $\text{Li}^+\#\text{PG10}$ (2) é menor que a de $\text{Li}^+\#\text{PG10}$ (1) e, portanto, a mesma transição é mais fácil de ocorrer (maior f) quando o Li^+ é adsorvido no centro do PG10 (Tabela 13). De acordo com

Pavia (159), após mudanças estruturais em cromóforos, ou seja, grupo de átomos responsável por gerar certas adsorções no espectro UV-Vis, espera-se que essas adsorções sofram alterações quanto a intensidade e comprimento de onda. Porém, de acordo com o autor, é difícil prever teoricamente o resultado dessas alterações (159). No presente trabalho, os resultados obtidos para os sistemas Li^+ -Grafenos podem sugerir uma interação mais forte do íon Li^+ com as extremidades dos modelos de grafeno, dada a maior redução da intensidade e deslocamento batocrômico da banda de transição $\pi \rightarrow \pi^*$. Isso confirma as tendências termodinâmicas observadas anteriormente.

As bandas secundárias (~ 480 nm) nos espectros UV-Vis dos sistemas $\text{Li}^+\text{\#PG10}$ (Tabela 13) podem estar relacionadas a transições $\pi \rightarrow \pi^*$ nas bordas do PG10 devido a presença dos átomos de H. Para os sistemas $\text{Li}^+\text{\#SWG12}$, essas bandas secundárias podem estar escondidas devido às fortes transições $\pi \rightarrow \pi^*$ que ocorrem na região do defeito SW (Tabela 13).

Tabela 13. Energia de transição (em eV) e força do oscilador (f) para os comprimentos de onda (em nm) calculados para as bandas de absorção no UV-Vis dos modelos de grafenos isolados e sistemas $\text{Li}^{0/+}$ -Grafenos. Os cálculos foram realizados no nível B97-D/6-31G(d,p).

Estruturas	Comprimento de onda	Energia de transição	f
PG10	304	4,10	0,676
	470	2,64	0,389
SWG12	304	4,10	0,807
Li#PG10 (1)	432	2,87	0,201
	720	1,72	0,213
Li#PG10 (2)	487	2,54	0,171
	721	1,72	0,251
$\text{Li}^{\#}\text{PG10}$ (1)	299	4,15	0,311
	486	2,55	0,291
$\text{Li}^{\#}\text{PG10}$ (2)	324	3,81	0,157
	482	2,57	0,106
Li#SWG12 (3)	430	2,88	0,180
Li#SWG12 (4)	422	2,94	0,188
Li#SWG12 (5)	416	2,98	0,100
Li#SWG12 (6)	449	2,76	0,061
$\text{Li}^{\#}\text{SWG12}$ (3)	376	2,30	0,136
$\text{Li}^{\#}\text{SWG12}$ (4)	363	3,42	0,329
$\text{Li}^{\#}\text{SWG12}$ (5)	359	3,46	0,110
$\text{Li}^{\#}\text{SWG12}$ (6)	359	3,46	0,186

OBS.: As cores verde e amarelo indicam um erro relativo < 5% e entre 5 e 10%, respectivamente, em relação a valores experimentais (153–155): banda ($\pi \rightarrow \pi^*$) = 265-280 nm com energia média do fóton = 4,6 eV.

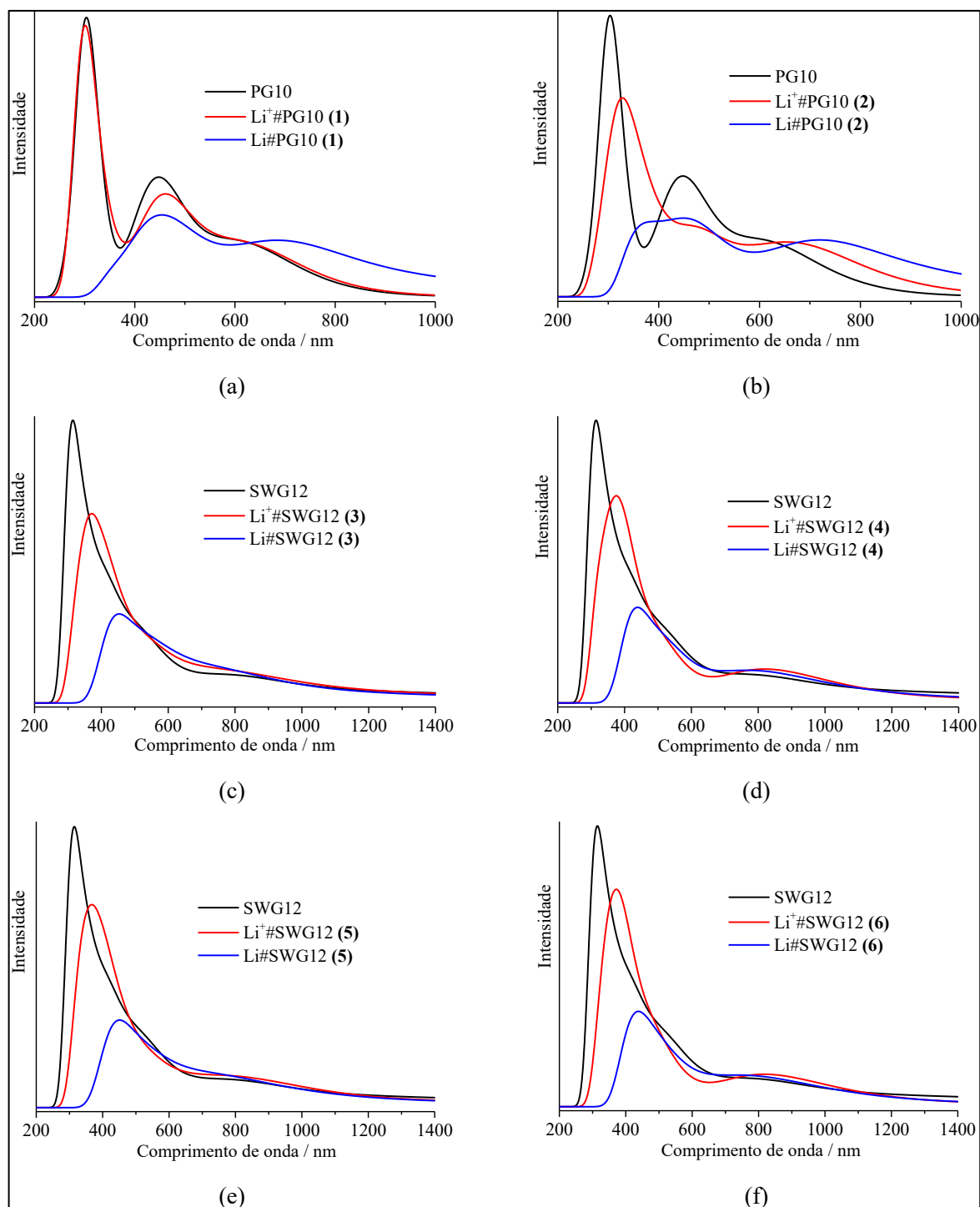


Figura 19. Simulação dos espectros UV-Vis para as os modelos de grafenos isolados e sistemas $\text{Li}^{0/+}$ -Grafenos. As bandas de absorção foram calculadas no nível B97-D/6-31G(d,p).

Os sistemas Li-Grafenos, em comparação aos sistemas Li^+ -Grafenos, apresentaram um maior deslocamento batocrômico da banda $\pi \rightarrow \pi^*$, além de uma considerável redução de intensidade da mesma (Figura 19). Além disso, tem-se que o valor de f para o sistema Li#PG10 (1) é maior que o de Li#PG10 (2), sugerindo que a transição eletrônica $\pi \rightarrow \pi^*$ ocorre mais

difícilmente em Li#PG10 (2). Para os sistemas Li#SWG12, apenas Li#SWG12 (3) apresentou um valor de f maior que o do seu respectivo sistema carregado positivamente. Os sistemas Li^{0/+}#SWG12 (4) apresentaram a maior diferença no valor de f . Esses resultados parecem sugerir que, após o ganho de um elétron, os sistemas Li-Grafenos apresentam menor força de interação entre os átomos de Li e as nanoestruturas que seus respectivos sistemas Li⁺-Grafenos. Isso é condizente com os parâmetros termodinâmicos calculados anteriormente (Figura 12 e Figura 13). Além disso, entre os sistemas Li#SWG12, a interação do átomo de Li com o anel heptagonal (Li#SWG12 (4)) parece ser mais estável. Isso revela a maior reatividade de defeitos em nanoestruturas de carbono e está em concordância com outros trabalhos da literatura (90,142,160).

De acordo com os resultados espectroscópicos teóricos obtidos neste trabalho, os sistemas Li^{0/+}-Grafenos podem ser formados com variações de intensidade e deslocamentos até então específicos de bandas típicas de grafeno nos espectros Raman e UV-Vis. Supõem-se, a princípio, que esses resultados possam auxiliar químicos experimentalistas na caracterização estrutural desses tipos de sistemas e/ou seus derivados, bem como fornecer dados de estrutura eletrônica para a construção de modelos teóricos mais complexos.

4.3.3 O efeito eletrônico do defeito SW nas adsorções de íons e átomos de Li

Petrushenko e Ivanov (83,84) afirmaram que os resultados de propriedade eletrônicas de grafenos tendem a convergir quanto maior foram dimensões das nanoestruturas modeladas. Neste sentido, uma comparação entre os mapeamentos envolvendo o PG10 e SWG12, que apresentam diferenças não só na presença de um defeito topológico, mas também nas suas dimensões e fórmulas químicas, não nos permite apreciar os efeitos originados apenas devido a presença do defeito SW. Percebe-se neste trabalho a limitação da comparação entre PG10 e SWG12 ao se observar os diferentes resultados apresentados até o momento para os sistemas Li^{0/+}-Grafeno derivados dessas nanoestruturas.

Portanto, a fim de avaliar as influências causadas somente pelo defeito SW nas adsorções citadas nos itens anteriores, realizou-se um novo mapeamento utilizando o modelo PG12 (Figura 10), cuja fórmula química é idêntica à do SWG12 (Tabela 5). A Figura 20 ilustra as posições equivalentes entre os sistemas originados dos modelos SWG12 e PG12 para esse novo mapeamento. Os novos sistemas foram nomeados como: Li⁺#PG12 (3-6) e Li#PG12 (3-6). Nesta parte do trabalho, focou-se apenas nas discussões dos resultados termodinâmicos e eletrônicos desses sistemas.

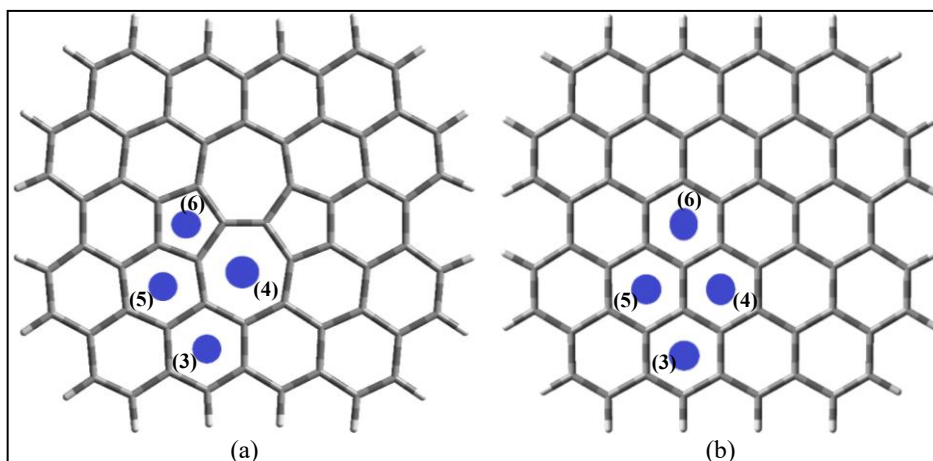


Figura 20. Representação esquemática do mapeamento de adsorção das espécies $\text{Li}^{0/+}$ para formar os sistemas (a) $\text{Li}^{0/+}\#\text{SWG12}$ e (b) $\text{Li}^{0/+}\#\text{PG12}$.

Primeiramente, os parâmetros termodinâmicos calculados aqui geraram resultados interessantes. Shaidu et al. (54), por meio de cálculos DFT com o funcional PBE e de simulações de Monte Carlo, propuseram que, a baixas concentrações de Li e a temperaturas abaixo de 400 K (condições semelhantes às deste trabalho), a adsorção de átomos de Li sobre grafenos se dá de maneira dispersiva sobre a superfície da nanoestrutura devido a uma contribuição entrópica para a energia livre de Gibbs. No presente trabalho notou-se que as adsorções das espécies $\text{Li}^{0/+}$ no interior do PG12 ($\text{Li}^{0/+}\#\text{PG12}$ (4-6)) apresentaram valores termodinâmicos oscilando em torno de um valor médio (Figura 21 e Figura 22), sugerindo que adsorções ocorridas em qualquer posição no interior de grafenos pristines são energeticamente equivalentes entre si. Somente as adsorções ocorridas nas extremidades (sistemas $\text{Li}^{0/+}\#\text{PG12}$ (3)) apresentaram, mais uma vez, maior estabilidade termodinâmica devido a uma interação eletrostática mais forte.

Como mencionado no final do item anterior, a presença de defeitos em nanoestruturas de carbono pode levar a uma maior reatividade das mesmas (90,142,160), e, de fato, percebeu-se que a presença do defeito SW parece induzir uma maior reatividade para três das quatro adsorções, sendo o sistema $\text{Li}^+\#\text{SWG12}$ (6) uma exceção, onde a mesma é menos estável que o respectivo sistema $\text{Li}^+\#\text{PG12}$ (6). Em relação aos sistemas neutros, $\text{Li}\#\text{PG12}$ (3-6) e $\text{Li}\#\text{SWG12}$ (3-6), os modelos SW são mais estáveis em todos os casos. Isso ilustra mais uma vez a maior reatividade de sistemas portadores de defeitos estruturais (90,142,160).

Quanto as propriedades eletrônicas dos sistemas, observou-se que os valores teóricos calculados para P_i^A e P_i^V são menores para os sistemas pristines enquanto que os *gap* HOMO-LUMO são menores para os sistemas SW em todos os casos (Tabela 8, Tabela 9, Tabela 10 e

Tabela 14). A maior estabilidade termodinâmica para os sistemas Li#SWG12 (3-6) discutida no parágrafo anterior provavelmente reflete a maior dificuldade de se retirar elétrons dos mesmos.

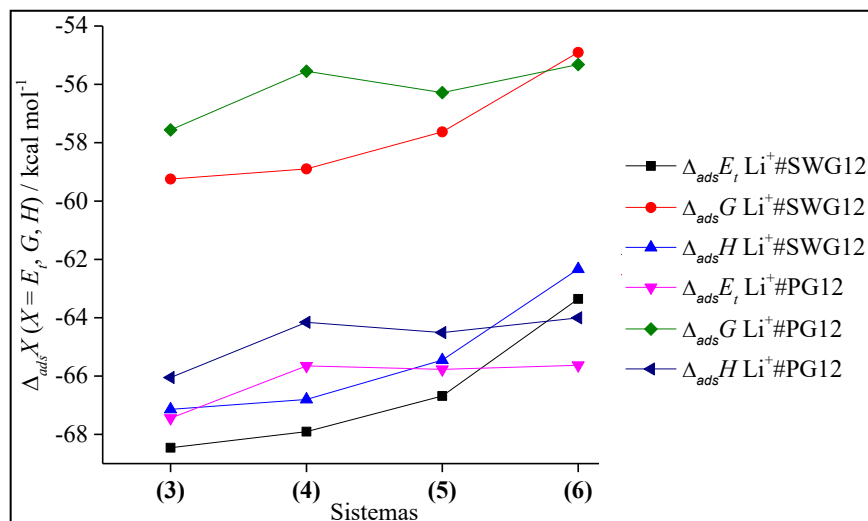


Figura 21. Tendência das variações das energias de adsorção calculadas no nível B97-D/6-31G(d,p) para os sistemas catiônicos Li⁺#SWG12 (3-6) e Li⁺#PG12 (3-6).

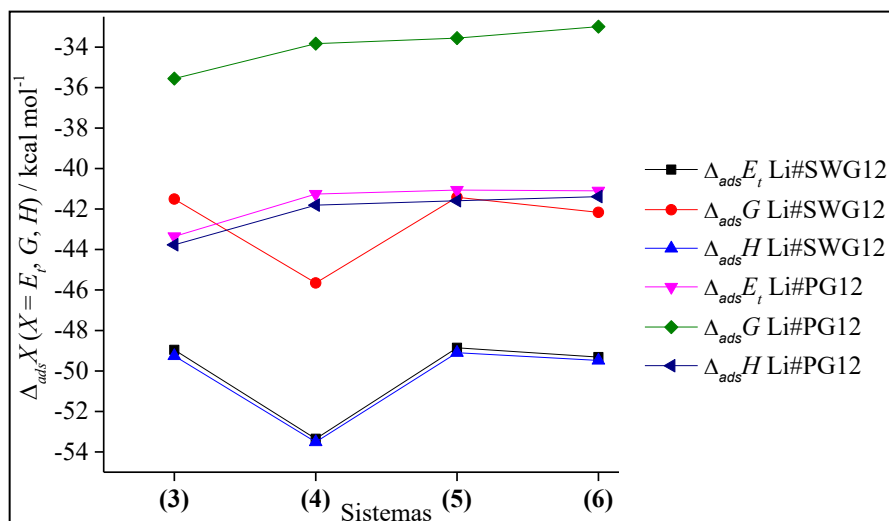


Figura 22. Tendência das variações das energias de adsorção calculadas no nível B97-D/6-31G(d,p) para os sistemas neutros Li⁺#SWG12 (3-6) e Li⁺#PG12 (3-6).

Tabela 14. Gap HOMO-LUMO, potenciais de ionização adiabático (P_i^A) e vertical (P_i^V), função trabalho (Φ) (dados em eV) e tensão da bateria (V_{BIL}) (em V) para os sistemas $\text{Li}^{0/+}\#\text{PG12}$. Todas as propriedades foram calculadas no nível B97-D/6-31G(d,p).

Sistemas	E_{HOMO}	E_{LUMO}	gap	P_i^A	P_i^V	Φ	V_{BIL}
$\text{Li}^+\#\text{PG12}$ (3)	-6,41	-5,50	0,91	—	—	—	—
$\text{Li}^+\#\text{PG12}$ (4)	-6,41	-5,49	0,92	—	—	—	—
$\text{Li}^+\#\text{PG12}$ (5)	-6,39	-5,48	0,91	—	—	—	—
$\text{Li}^+\#\text{PG12}$ (6)	-6,42	-5,49	0,93	—	—	—	—
$\text{Li}\#\text{PG12}$ (3)	-3,07	-2,18	0,88	4,28	4,31	2,62	1,04
$\text{Li}\#\text{PG12}$ (4)	-3,05	-2,23	0,82	4,27	4,29	2,64	1,06
$\text{Li}\#\text{PG12}$ (5)	-3,04	-2,19	0,85	4,26	4,28	2,61	1,07
$\text{Li}\#\text{PG12}$ (6)	-3,04	-2,20	0,84	4,26	4,28	2,62	1,06

A tensão V_{BIL} para os sistemas $\text{Li}\#\text{PG12}$ são maiores que as dos sistemas contendo o defeito SW, porém, ainda são menores que aqueles calculados para os sistemas $\text{Li}\#\text{PG10}$. Esses resultados sugerem que a utilização de grafenos defeituosos, em teoria, contribui para uma menor eficiência de uma BIL. Além disso, acredita-se que menores estruturas de grafeno também possam favorecer a eficiência dessas baterias. Dado esses resultados, pode-se sugerir a realização de um estudo experimental e/ou teórico de sistemas de dimensões semelhantes (ou menores que) às do PG10. Estudos mostraram que o coroneno é a menor molécula que simula perfeitamente as propriedades de grafenos (134,161,162). Logo, essa poderia ser uma estrutura de carbono potencial para compor materiais anódicos de BIL.

4.4 Adsorção dos *clusters* de Li sobre as superfícies dos grafenos

Neste item será apresentado os resultados obtidos para a adsorção dos *clusters* de Li sobre os modelos de grafenos. Inicia-se a presente seção com a discussão das adsorções dos *clusters* sobre as extremidades das nanoestruturas de carbono (subitem 4.4.1). Em sequência, o subitem 4.4.2 se refere as adsorções de *clusters* de Li diretamente sobre o defeito SW.

4.4.1 Adsorções dos clusters de Li nas extremidades dos grafenos

4.4.1.1 Análise estrutural

Alguns autores citam a redução em performance de BIL como sendo resultado da formação de *clusters* de Li sobre o anodo da bateria (28,29,33,34). A possível explicação para esse problema pode ser a maior estabilidade do material *bulk* de Li quando comparado a energia de adsorção do átomo de Li sobre o grafeno de tal forma que os átomos de Li formam *clusters* ao invés de serem adsorvidos sobre a nanoestrutura (33). Um estudo teórico no nível VDW-DF/DZP mostrou que a dopagem dupla de grafenos (no caso, B, N ou O associados com Al, Si, P ou S) foi capaz de inibir a formação de *clusters* de Li, além de predizer que a presença de N com Al, Si, P ou S no grafeno melhorava a energia de adsorção comparado a grafenos pristines (28,163). Sendo assim, a modificação estrutural de grafenos parece ser uma alternativa para lidar com o problema causado por *clusters* de Li em BIL (31).

No item anterior foi discutido que do ponto de vista teórico o defeito SW parece não contribuir para maiores eficiências de BIL. Todavia, procurou-se verificar quais os efeitos que o defeito SW teria na presença de *clusters*. As adsorções dos *clusters* neutros e catiônicos de Li foram baseadas nos resultados dos mapeamentos cujas geometrias finais possuíam $\text{Li}^{0/+}$ adsorvido sobre as extremidades dos grafenos ($\text{Li}^{0/+}\#\text{PG10}$ e $\text{Li}^{0/+}\#\text{SWG12}$, Figura 11b-c, respectivamente). Conforme discutido, essas estruturas foram tidas como as mais termodinamicamente favoráveis de serem formadas. Dessa forma, as geometrias iniciais para a adsorção dos *clusters* foram construídas adicionando-os sobre as nanoestruturas de forma que um dos átomos de Li ficasse posicionado acima do centro de um hexágono da extremidade do grafeno (Figura 7).

Cálculos DFT com os funcionais PW91 e HSE realizados por Liu et al. (164) previram a geometria de equilíbrio para diversos *clusters* de Li adsorvidos em grafenos pristines. Os autores afirmaram que as estruturas com mais de dois átomos podem formar geometrias tridimensionais (3D). Porém, a formação dos *clusters* depende da concentração de Li no sistema. No presente trabalho, observou-se que todas as adsorções resultaram em estruturas 3D (Figura 23), com exceção da estrutura mostrada na Figura 23f. Como alguns sistemas neutros e carregados apresentaram geometrias muito semelhantes, esses foram representados por uma só imagem na Figura 23.

A começar pelas adsorções dos *clusters* de $\text{Li}_2^{0/+}$, todos os sistemas $\text{Li}_2^{0/+}$ -Grafenos formados apresentaram o *cluster* em posição perpendicular à superfície da nanoestrutura, com

distância interatômica Li-Li média $d_{\text{Li-Li}}$ variando de 2,90 a 3,89 Å – um aumento de 7 a 44% do comprimento experimental do *cluster* (Li_2 : 2,67 Å e Li_2^+ : 3,11 Å) (43). Esse aumento é mais significativo para os sistemas Li_2 -Grafenos uma vez que uma maior doação de carga do *cluster* para o grafeno (54) possa diminuir a densidade eletrônica entre os átomos de Li (densidade essa que é maior em Li_2 que em Li_2^+). O sistema $\text{Li}_2\#\text{SWG15}$ (Figura 23f) é uma exceção. Para esse, o *cluster* Li_2 se adsorveu paralelamente à superfície da nanoestrutura possuindo um comprimento de ligação $d_{\text{Li-Li}} = 3,89$ Å. Para o sistema $\text{Li}_2\#\text{SWG12}$, o cálculo de otimização de geometria com o funcional B97-D não convergiu para uma estrutura de mínimo de energia. Isso talvez sugira que a adsorção de Li_2 próximo a um defeito SW similar possa ser instável ou inexistente.

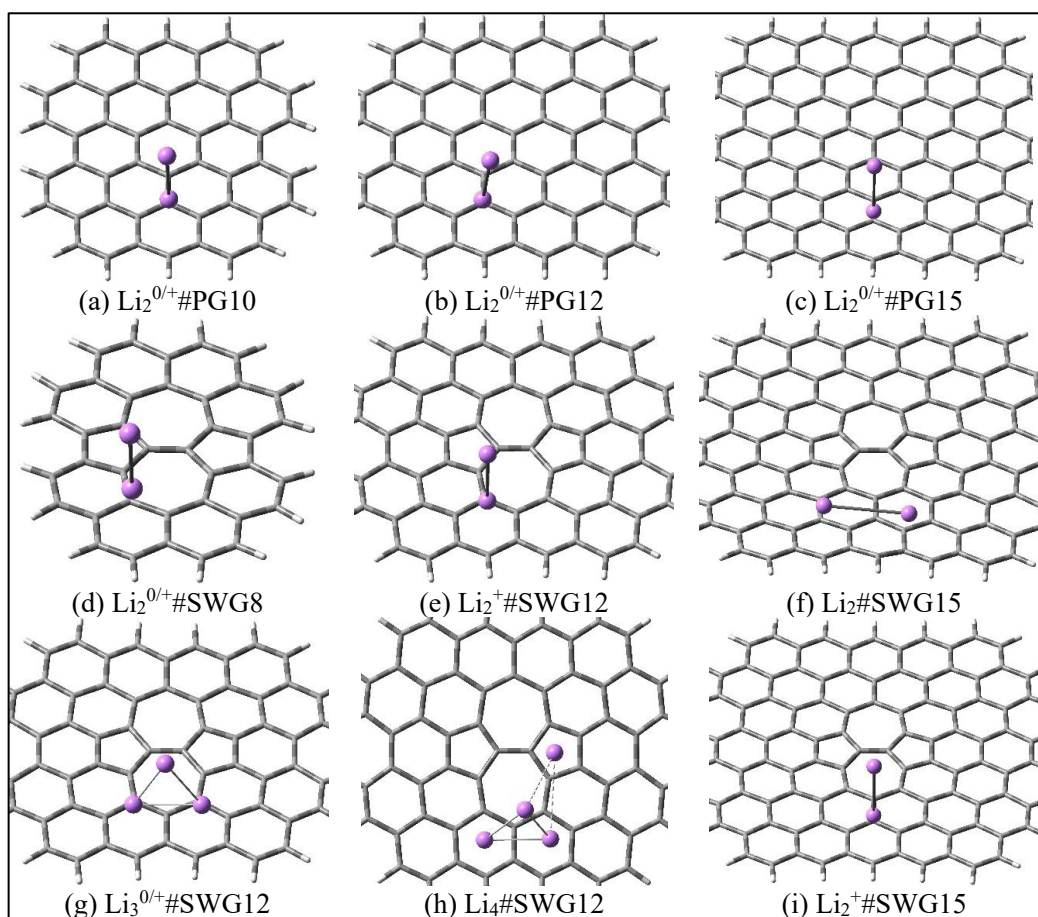


Figura 23. Geometrias otimizadas no nível B97-D/6-31G(d,p) das adsorções dos *clusters* de Li sobre os modelos de grafeno. Os sistemas que apresentaram geometrias semelhantes foram representados por uma só imagem.

A Figura 24 mostra os parâmetros termodinâmicos calculados para os sistemas $\text{Li}_2^{0/+}$ -Grafenos. Os valores desses parâmetros estão listados na Tabela B4 (APÊNDICE B). De forma

geral, foi observado uma diminuição de todos os valores dos parâmetros calculados com o aumento das dimensões dos modelos de grafenos. Além disso, esses valores são ainda menores se as nanoestruturas apresentam o defeito SW, como era de se esperar (90,142,160), ou se os *clusters* são carregados positivamente. Logo, a adsorção de $\text{Li}_2^{0/+}$ em grafenos reais (pristines ou defeituosos) pode ser um processo energeticamente favorável. Porém, em todos os casos, as adsorções de $\text{Li}^{0/+}$ (Figura 12, Figura 13, Figura 21 e Figura 22) se mostraram mais energeticamente favoráveis (mais negativos). Isso está de acordo com o que foi observado por Shaidu et al. (54), podendo significar que a formação de *clusters* nesses sistemas pode resultar em uma separação de fases *cluster* e grafeno.

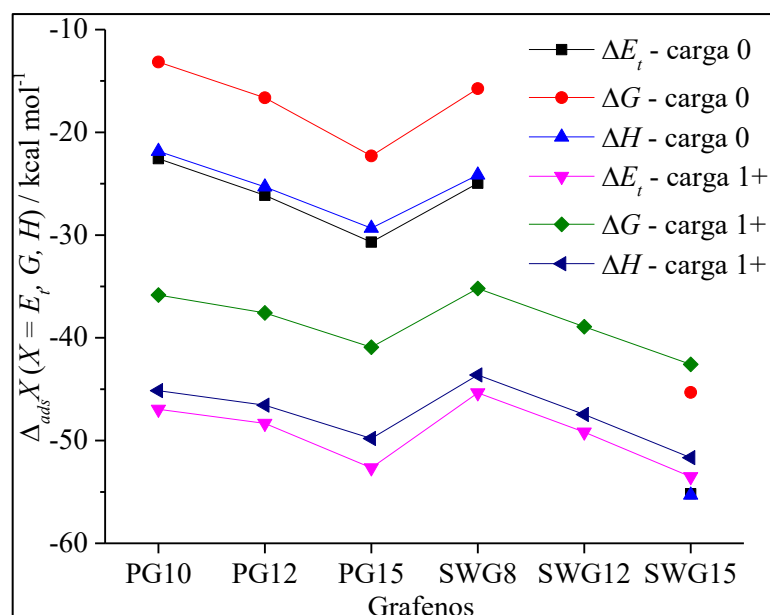


Figura 24. Parâmetros energéticos e termodinâmicos de adsorção calculados no nível B97-D/6-31G(d,p) para os sistemas $\text{Li}_2^{0/+}$ -Grafenos.

Como reportado por Zhou et al. (33), os *clusters* $\text{Li}_{3-4}^{0/+}$ apresentaram geometrias 3D ao serem adsorvidos nas extremidades dos modelos PG10 e SWG12. Após as adsorções, as distâncias interatômicas $d_{\text{Li-Li}}$ nos *clusters* $\text{Li}_3^{0/+}$ apresentaram variações mínimas em relação aquelas mostradas na Figura 9. Já um resultado estrutural interessante surgiu da adsorção do *cluster* Li_4 sobre o modelo SWG12. Nesse sistema, os valores de $d_{\text{Li-Li}}$ da espécie Li_4 sofreram alongamentos consideráveis. Foi observado que um átomo de Li do *cluster* foi atraído em direção ao anel pentagonal do defeito SW. Os valores de $d_{\text{Li-Li}}$ entre os átomos 1-2 e 1-3 (Figura 9) variaram de 3,03 Å (Tabela A1, APÊNDICE A) para 3,94 e 3,74 Å, respectivamente. Esse resultado poderia significar que uma adsorção de um *cluster* Li_4 sobre a superfície de um grafeno SW similar pode resultar na quebra do *cluster*.

Esses resultados sugerem que esses modelos de grafenos (incluindo a presença do defeito SW) possam contribuir para uma possível quebra ou talvez um retardamento da formação de *clusters* de Li. De um ponto de vista estrutural, esses modelos de grafeno poderiam gerar bons obstáculos para a formação de *clusters* de Li, o que poderia ser útil no contexto de performance de uma BIL (28).

4.4.1.2 Análise das propriedades eletrônicas e elétricas dos sistemas $\text{Li}_2^{0/+}$ -Grafenos

Nesta seção são mostrados os efeitos elétricos e eletrônicos da presença de *clusters* de Li_2 sobre os modelos de grafeno. A Tabela 15 resume os resultados obtidos no nível B97-D/6-31G(d,p). Nota-se que todos os sistemas $\text{Li}_2^{0/+}$ -Grafenos apresentam redução significativa de todos os parâmetros calculados em relação aos modelos de grafeno isolados (Tabela 7). Como os sistemas $\text{Li}_2\#\text{SWG15}$ e $\text{Li}_2^+\#\text{SWG15}$ não são semelhantes, pode-se fazer apenas uma análise comparativa qualitativa dos resultados obtidos.

Conforme discutido anteriormente, é interessante notar os valores pequenos de *gap* para os sistemas Li_2 -Grafenos, que sugerem um caráter metálico mais acentuado para esses sistemas. As diferenças entre os valores de P_i^A e P_i^V mostram que os sistemas podem sofrer enormes variações estruturais após a perda de um elétron. Os valores elevados calculados para o P_i^V que são cerca de 1,5 a 2 vezes os valores de P_i^A (Tabela 15) podem estar relacionados ao Princípio de Franck-Condon (PFC). De acordo com Mustroph e Ernst (165), o PFC clássico afirma que a maior massa dos núcleos em um sistema químico faz com que esse não sofra alterações estruturais após uma transição eletrônica (tal como a ionização). A transição eletrônica é então acompanhada de uma mudança no estado vibracional do sistema. Porém, com a mecânica quântica, o PFC ganhou uma nova formulação quântica: a intensidade de uma transição eletrônica ($I_{0-v'}$) é obtido das autofunções dos estados envolvidos na transição através da seguinte equação (165)

$$I_{0-v'} = \langle \Psi_0 | \Psi_{v'} \rangle^2 \quad (36)$$

onde Ψ_0 se refere ao estado inicial do sistema e $\Psi_{v'}$ se refere ao estado excitado. A transição com maior probabilidade de acontecer é aquela com maior valor de $I_{0-v'}$ (165). Com isso, os resultados obtidos neste trabalho para os valores de P_i^A e P_i^V talvez possam fornecer parâmetros para a identificação dos estados excitados de sistemas $\text{Li}_2^{0/+}$ -Grafenos.

Todavia, o resultado mais insatisfatório, e possivelmente decisivo quanto a aplicações do defeito SW como material anódico, é o que diz respeito às tensões elétricas V_{BIL} dos sistemas $Li_2\#SWG$. A presença de *clusters* Li_2 sobre as nanoestruturas parece afetar a performance de uma BIL, vista a redução dos valores de V_{BIL} calculados (Tabela 15) em relação aos sistemas Li-Grafenos (Figura 18). Sendo os modelos PG15 e SWG15 aqueles que mais se aproximam da tendência de convergência de valores de P_i^A e P_i^V calculados para nanoestruturas de carbono, ou seja, esses modelos apresentam propriedades esperadas de modelos reais de grafenos ($P_i^A = P_i^V$) (83,84), é interessante notar que a presença do defeito SW no modelo $Li_2\#SWG15$ reduziu bastante o valor teórico de V_{BIL} em relação ao modelo $Li_2\#PG15$. Isso pode significar que mesmo sendo adsorvido relativamente longe do defeito SW, anodos que possuem modelos SWG talvez não contribuam para uma boa eficiência da BIL.

Tabela 15. Gap HOMO-LUMO, potenciais de ionização adiabático (P_i^A) e vertical (P_i^V), função trabalho (Φ) (dados em eV) e tensão da bateria (V_{BIL}) (em V) para os sistemas Li_2 -Grafenos. Todas as propriedades foram calculadas no nível B97-D/6-31G(d,p).

Sistemas	E_{HOMO}	E_{LUMO}	gap	P_i^A	P_i^V	Φ	V_{BIL}
$Li_2\#PG10$	-2,89	-2,54	0,35	4,29	8,30	2,71	1,06
$Li_2\#PG12$	-3,08	-3,04	0,04	4,38	8,24	3,06	0,96
$Li_2\#PG15$	-3,37	-3,23	0,14	4,39	6,48	3,30	0,95
$Li_2\#SWG8$	-2,92	-2,87	0,05	4,46	4,63	2,89	0,88
$Li_2\#SWG15^*$	-3,00	-2,96	0,04	5,42	6,21	2,98	-0,07

OBS.: * Resultado qualitativo dado a diferença de geometria entre os sistemas $Li_2\#SWG15$ e $Li_2^+\#SWG15$.

4.4.2 Adsorção dos clusters de Li diretamente sobre o defeito SW

Foi feita uma análise estrutural e eletrônica das adsorções dos *clusters* de Li diretamente sobre o defeito SW. A fim de se evitar qualquer confusão, os sistemas apresentados neste item, apesar de terem a mesma nomenclatura que alguns dos sistemas do item anterior, se referem apenas as adsorções diretamente sobre o defeito SW.

Como já mencionado, utilizou-se o SWG15 para essas adsorções dada a maior dimensão da nanoestrutura, a fim de se considerar a convergência apresentada por Petrushenko e Ivanov (83,84) de que quanto maior a nanoestruturas de carbono, menor a diferença entre P_i^A e P_i^V , sugerindo que grafenos reais apresentariam $P_i^V = P_i^A$. Essa convergência é observada para os valores de P_i^A e P_i^V calculados para SWG15 (Tabela 7).

Algumas características dos sistemas Li^+ -SWG (Figura 11) observados anteriormente foram levados em consideração neste estudo. As adsorções do íon Li^+ sobre o heptágono e pentágono do defeito SW (sistemas $\text{Li}^+\#\text{SWG12}$ (4) e (6)) apresentaram um caráter metálico maior que os outros sistemas $\text{Li}^{0/+}$ -Grafenos. Logo, para a adsorção de *clusters* diretamente sobre o defeito SW, os *clusters* $\text{Li}_{2-3}^{0/+}$ foram posicionados tendo um átomo de Li sobre o pentágono e outro sobre o heptágono. Já os *clusters* $\text{Li}_4^{0/+}$ foram posicionadas de forma que cada Li fosse posicionado sobre os dois pentágonos e dois heptágonos. As geometrias iniciais estão ilustradas na Figura 8. As geometrias otimizadas no nível B97-D/6-31G(d,p) desses sistemas estão mostradas na Figura 25.

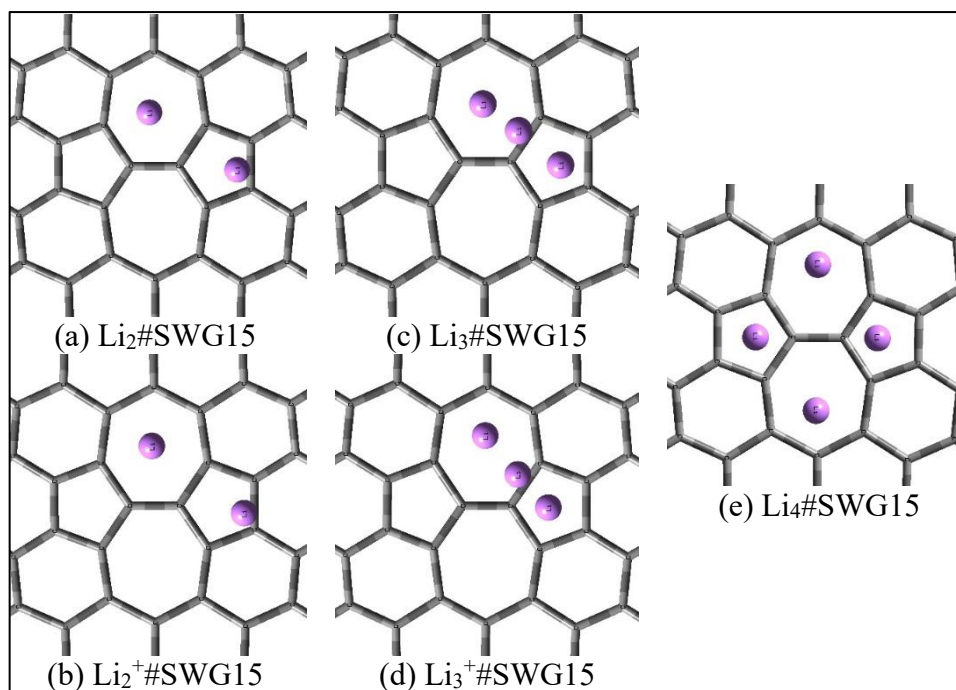


Figura 25. Geometrias otimizadas no nível B97-D/6-31G(d,p) dos sistemas formados pela adsorção dos *clusters* de Li sobre o defeito SW do modelo de grafeno SWG15.

Ao contrário do que foi observado no trabalho de Liu et al. (164) sobre adsorções de *clusters* Li_n (com $n > 2$) sobre grafenos tomarem formas 3D, somente as adsorções de $\text{Li}_3^{0/+}$ sobre o defeito SW apresentaram geometrias 3D enquanto que Li_4 se adsorveu de forma paralela à superfície do grafeno. Não foi possível obter a geometria final para o sistema $\text{Li}_4^+\#\text{SWG15}$ dado que a energia do sistema não convergiu durante o cálculo de otimização de geometria.

Todos os sistemas apresentados na Figura 25 apresentaram grandes deformações na estrutura do grafeno. Essas deformações podem ser vistas na Figura 26. Jalbout et al. (166) realizaram cálculos DFT no nível B3LYP/3-21G* sobre a adsorção de dois átomos de Li sobre

a superfície de diferentes grafenos pristines. Os autores suspeitaram que a origem das deformações estruturais observadas nas nanoestruturas de grafeno poderia estar relacionada ao Efeito Jahn-Teller (EJT). A complexidade das nanoestruturas de grafeno cria a necessidade de se considerar degenerescências no estado fundamental da mesma (166). Além disso, na adsorção de dois átomos de Li, os autores consideraram a transferência de duas cargas eletrônicas dos átomos de Li para os grafenos, o que poderia tornar o estado tripleto obtido antiaromático e distorcido pelo EJT (166).

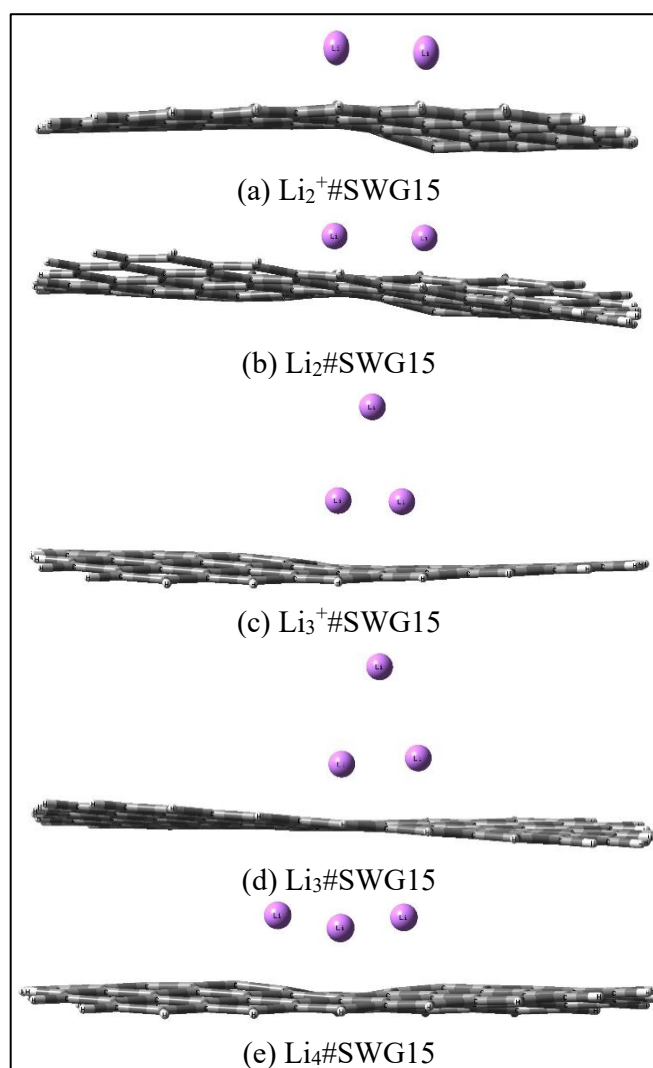


Figura 26. Visão lateral das geometrias otimizadas no nível B97-D/6-31G(d,p) dos sistemas formados pela adsorção dos *clusters* de Li sobre o defeito SW do modelo de grafeno SWG15.

A Tabela 16 mostra os valores das cargas ChelpG calculadas para os *clusters* no nível B97-D/6-31G(d,p). Notou-se que no caso da adsorção de Li_2 , o *cluster* recebeu densidade eletrônica do SWG15, enquanto que nas outras adsorções, os *clusters* foram os doadores de elétrons. No primeiro caso, a diferença entre os resultados obtidos no presente trabalho e o de

Jalbout et al. (166) está não só no modelo de grafeno empregado e nas posições dos dois átomos de Li adsorvidos, como também na espécie doadora de densidade eletrônica. Dessa forma, os fenômenos aqui obtidos não são equivalentes ao de Jalbout et al. (166). Já para os casos dos *clusters* $\text{Li}_3^{0/+}$ e Li_4 , acredita-se que a doação de carga por parte dos *clusters* possa estar relacionada ao EJT descrita por esses autores justificando a deformação acentuada observada do modelo de grafeno SWG15 empregado (Figura 26).

Tabela 16. Carga ChelpG total dos *clusters* para os sistemas de adsorção $\text{Li}_n^{0/+}\#\text{SWG15}$.

Sistema	Carga ChelpG total dos <i>clusters</i>
$\text{Li}_2\#\text{SWG15}$	-1,24
$\text{Li}_2^+\#\text{SWG15}$	0,98
$\text{Li}_3\#\text{SWG15}$	0,27
$\text{Li}_3^+\#\text{SWG15}$	0,26
$\text{Li}_4\#\text{SWG15}$	0,47

As propriedades eletrônicas calculadas no nível B97-D/6-31G(d,p) dos sistemas de adsorção da Figura 26 estão listadas na Tabela 17. Uma comparação com os resultados obtidos para o modelo SWG15 isolado revelou que os sistemas $\text{Li}_n^{0/+}\#\text{SWG15}$ apresentam *gap* iguais ou menores ao do grafeno isolado (Tabela 7), além disso, os valores calculados para Φ são ligeiramente menores. Já os valores de P_i^A e P_i^V sofreram pequenas variações para os sistemas $\text{Li}_2\#\text{SWG15}$ e $\text{Li}_3\#\text{SWG15}$ e uma variação de 15% foi observada para o sistema $\text{Li}_4\#\text{SWG15}$ quando comparados ao modelo SWG15 isolado (Tabela 7). Apesar das deformações estruturais (Figura 26), os valores de P_i^A e P_i^V são próximos, sugerindo que os sistemas não sofrem grandes variações estruturais após a retirada de um elétron. Além disso, as pequenas variações de Φ , P_i^A e P_i^V observadas entre os sistemas $\text{Li}_n^{0/+}\#\text{SWG15}$ e SWG15 indicam que aqueles são equivalentes a grafenos defeituosos quanto a retirada de elétrons.

Tabela 17. Energia total de adsorção ($\Delta_{ads}E_t$) (em kcal.mol⁻¹), *gap* HOMO-LUMO, potenciais de ionização adiabático (P_i^A) e vertical (P_i^V), função trabalho (Φ) (todos os valores dados em eV) e tensão da bateria (V_{BIL}) (em V) calculados no nível B97-D/6-31G(d,p) para os sistemas formados pela adsorção dos *clusters* diretamente sobre o defeito SW do modelo SWG15.

Sistema	$\Delta_{ads}E_t$	E_{HOMO}	E_{LUMO}	<i>gap</i>	P_i^A	P_i^V	Φ	V_{BIL}
Li ₂ ⁺ #SWG15	-83,1	-5,57	-5,35	0,21	–	–	–	–
Li ₃ ⁺ #SWG15	-65,1	-5,57	-5,46	0,10	–	–	–	–
Li ₄ ⁺ #SWG15	NC (-93,22)	NC	NC	NC	–	–	–	–
Li ₂ #SWG15	-63,2	-3,49	-3,24	0,25	4,49	4,46	3,37	0,86
Li ₃ #SWG15	-76,2	-3,38	-3,26	0,12	4,54	4,53	3,32	-0,48
Li ₄ #SWG15	-110,8	-3,40	-3,36	0,04	NC	5,26	3,38	(-0,76)

OBS.: Entre parênteses, cálculos *single-point*. NC = Não Convergiu.

Em relação a utilização desses sistemas em materiais anódicos de BIL, a presença de *clusters* diretamente sobre o defeito SW também gerou baixos valores de V_{BIL} , o que, mais uma vez, pode indicar uma baixa eficiência da BIL constituída pelo material anódico baseado nos modelos SWG deste trabalho. Porém, o caráter metálico observado na diminuição dos valores do *gap* HOMO-LUMO desses sistemas (Tabela 7) pode sugerir que esses sistemas possam ser usados em outros sistemas eletroquímicos.

CAPÍTULO V – CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

Este trabalho envolveu modelagem de sistemas formados pela adsorção do átomo, íon e *clusters* de Li neutros e catiônicos ($\text{Li}_n^{0/+}$, $n = 1 \rightarrow 4$) sobre nanoestruturas de grafenos pristines (PG) e seus derivados com o defeito topológico Stone-Wales (SWG) através de cálculos DFT e *ab initio*. A fim de verificar a performance desses sistemas em um modelo teórico de bateria de íon lítio (BIL), calculou-se os parâmetros termodinâmicos, eletrônicos, elétricos e espectroscópicos para o mapeamento das adsorções das espécies $\text{Li}^{0/+}$ sobre as superfícies dos modelos de grafenos. Estes resultados serviram de parâmetro inicial para as adsorções dos *clusters* $\text{Li}_n^{0/+}$ ($n = 2 \rightarrow 4$) sobre as posições tidas como as mais termodinamicamente favoráveis, além de também ter se levado em consideração as adsorções diretamente sobre o defeito SW dos modelos de grafenos. Os cálculos das propriedades termodinâmicas, eletrônicas e elétricas desses sistemas foram realizados.

Quanto a modelagem dos *clusters* de Li, dos nove diferentes níveis teóricos usados (B3LYP/6-31G(d,p), B3LYP/Def2-SVP, B3LYP/Def2-TZVP, B97-D/6-31G(d,p), B97-D/Def2-SVP, B97-D /Def2-TZVP, SVWN/6-31G(d,p), SVWN/Def2-SVP e SVWN/Def2-TZVP), os melhores resultados de propriedades estruturais, energéticas e eletrônicas comparados a dados experimentais e/ou teóricos da literatura foram obtidos usando o nível B97-D/6-31G(d,p).

Os mapeamentos mostraram que os sistemas de adsorção do íon Li^+ são termodinamicamente mais estáveis quando o íon é adsorvido nas extremidades dos modelos de grafenos PG e SWG, sendo estabilizados por uma interação eletrostática entre os monômeros. Os valores de *gap* HOMO-LUMO calculados sugerem que os modelos de grafenos têm suas características metálicas aumentadas após a formação dos sistemas $\text{Li}^{0/+}$ -Grafeno, em especial para as adsorções sobre os anéis pentagonal e heptagonal dos modelos SWG. Além disso, através dos potenciais de ionização adiabático (P_i^A) e vertical (P_i^V), a remoção de um elétron em todos os casos parece ser facilitada e não afeta significativamente a estrutura dos grafenos. Os sistemas $\text{Li}^{0/+}\#\text{PG10}$ atuando como anodo podem levar a valores mais elevados da tensão elétrica da BIL (V_{BIL}) quando comparados aos sistemas $\text{Li}^{0/+}\#\text{SWG10}$. Os espectros teóricos de Raman e UV-Vis ofereceram suporte para se discutir a maior estabilidade da adsorção de Li^+ nas extremidades dos grafenos e podendo fornecer informações úteis para químicos experimentalistas em pesquisas ou caracterizações desses sistemas.

A presença de *clusters* de Li sobre as superfícies dos modelos de grafeno apresentou resultados semelhantes a aqueles da literatura. Apesar dos maiores valores (menos negativos)

dos parâmetros termodinâmico (sugerindo a separação das fases *cluster* e grafeno) e das maiores distâncias interatômicas entre átomos de Li (sugerindo a quebra/dissociação dos *clusters*), esses compostos de Li parecem reduzir significativamente os valores de V_{BIL} . Além disso, a presença do defeito SW também contribuiu para uma redução dos valores de V_{BIL} . Isso ocorreu provavelmente devido a uma maior reatividade que sistemas defeituosos possuem, o que pode gerar sistemas mais estáveis impedindo que o íon Li^+ se separe dos grafenos SWG, comprometendo a performance da BIL. Apesar disso, os resultados obtidos para os valores de P_i^A , P_i^V e *gap* HOMO-LUMO para os sistemas $Li_n^{0/+}$ -Grafenos podem auxiliar químicos experimentalistas na caracterização de transições eletrônicas desses sistemas pelo Princípio de Frank-Condon e sugerir que os modelos de grafenos têm suas características metálicas aumentadas, podendo então esses serem usados em outros sistemas eletroquímicos.

Pesquisadores tem desenvolvido fontes alternativas de energia e, com isso, encarar as demandas energéticas e ambientais atuais. A BIL se mostra como candidata promissora na conquista destes objetivos da sociedade científica. De acordo com a literatura, nanoestruturas de carbono e suas funcionalizações são tidas como pontos de partida para o desenvolvimento contínuo de BIL. Mas, a formação de *clusters* nessas baterias comprometem o funcionamento das mesmas, problema este que precisa ser contornado.

Apesar dos resultados preliminares para os modelos defeituosos de grafeno se apresentarem até certo ponto indesejáveis, trabalhos teóricos futuros sobre a modelagem molecular ou síntese experimental de materiais anódicos a base de grafenos (e/ou outras nanoestruturas de carbono) com presença de heteroátomos na rede de carbono podem ser atribuídas como boas alternativas na busca de melhores performances para BIL. Possivelmente outros tipos de defeito topológicos possam apresentar os mesmos resultados que o defeito Stone-Wales. Já a presença de certos heteroátomos pode prevenir formação de *clusters* de Li enquanto mantém a performance dessas baterias. Do ponto de vista teórico, a metodologia DFT se mostra como uma ferramenta útil para descrever os fenômenos químicos e físicos dos sistemas estudados neste trabalho. Além disso, a abordagem destes sistemas em estado sólido, utilizando camadas de grafenos pristines ou camadas de grafenos pristines e defeituosos alternadas pode descrever melhor tais fenômenos com um menor custo computacional. Através desta abordagem poder-se-ia verificar se a presença do defeito SW favorece o armazenamento de $Li^{0/+}$ em meio as camadas de grafenos comparados a resultados de sistemas semelhantes com grafenos pristines. Outra possibilidade está relacionada ao uso de coroneno como material anódico de BIL, uma vez que o mesmo possui propriedades semelhantes à de grafenos reais.

REFERÊNCIAS

1. The Nobel Prize in Chemistry 2019 [Internet]. 2020. Disponível em: <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2019/press-release/>
2. Linden D, Reddy TB. Handbook of batteries. 3rd ed. McGraw-Hill; 1995.
3. Bazito FFC, Torresi RM. Cathodes for Lithium Ion Batteries: The Benefits of Using Nanostructured Materials. *J Brazilian Chem Soc.* 2006;17(4):627–42.
4. Zhang J, Liu G, Hu H, Wu L, Wang Q, Xin X, et al. Graphene-like carbon-nitrogen materials as anode materials for Li-ion and mg-ion batteries. *Appl Surf Sci.* 2019;487(April):1026–32.
5. Parr RG, Yang W. Density-Functional Theory of Atoms and Molecules. Oxford Univ Press. 1989;
6. Ding X, Huang X, Jin J, Ming H, Wang L, Ming J. Advanced and safer lithium-ion battery based on sustainable electrodes. *J Power Sources.* 2018;379:53–9.
7. Mu P, Ma W, Zhao Y, Zhang C, Ren S, Wang F, et al. Facile preparation of MnO/nitrogen-doped porous carbon nanotubes composites and their application in energy storage. *J Power Sources.* 2019;426(September 2018):33–9.
8. Tan Q, Kong Z, Chen X, Zhang L, Hu X, Mu M, et al. Synthesis of SnO₂/graphene composite anode materials for lithium-ion batteries. *Appl Surf Sci.* 2019;485(April):314–22.
9. Zeng RT, Hu W, Wang M, Zhang SD, Zeng JB. Morphology, rheological and crystallization behavior in non-covalently functionalized carbon nanotube reinforced poly(butylene succinate) nanocomposites with low percolation threshold. *Polym Test.* 2016;50:182–90.
10. Sun L, Wang C, Zhou Y, Zhang X, Cai B, Qiu J. Flowing nitrogen assisted-arc discharge synthesis of nitrogen-doped single-walled carbon nanohorns. *Appl Surf Sci.* 2013;277:88–93.
11. Porto AB, de Oliveira LFC, Dos Santos HF. Exploring the potential energy surface for reaction of SWCNT with NO₂⁺: A model reaction for oxidation of carbon nanotube in acid solution. *Comput Theor Chem.* 2016;1088(2):1–8.
12. Dresselhaus MS, Jorio A, Hofmann M, Dresselhaus G, Saito R. Perspectives on Carbon Nanotubes and Graphene Raman Spectroscopy. *Nano Lett.* 2010;10:751–8.
13. Malard LM, Pimenta MA, Dresselhaus G, Dresselhaus MS. Raman spectroscopy in graphene. *Phys Rep.* 2009;473:51–87.
14. Brody H. Graphene. *Nat Outlook.* 2012;483(7389).
15. Çıplak Z, Nuray Yıldız. A parametric study for the synthesis of graphene–AgAu nanocomposites: performances as electrode material. *J Mater Sci Mater Electron.* 2018;29:10411–10426.

16. Silva LI, Mirabella DA, Pablo Tomba J, Riccardi CC. Optimizing graphene production in ultrasonic devices. *Ultrasonics*. 2020;100(May 2019):105989.
17. Skoda M, Dudek I, Jarosz A, Szukiewicz D. Graphene: One Material, Many Possibilities—Application Difficulties in Biological Systems. *J Nanomater*. 2014;2014:11.
18. Geim AK, Novoselov KS. The rise of graphene. *Nat Mater*. 2007;6(3):183–91.
19. MLA style: Press release. NobelPrize.org. Nobel Media AB 2020. [Internet]. 2020. Disponível em: <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/2010/press-release/>
20. Novoselov KS, Geim AK, Morozov SV, Jiang D, Zhang Y, Dubonos SV, et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* (80-). 2004;
21. Bonaccorso F, Lombardo A, Hasan T, Sun Z, Colombo L, Ferrari AC. Production and processing of graphene and 2d crystals. *Mater Today*. 2012;15(12):564–89.
22. Bøggild P. The war on fake graphene. *Nature*. 2018;562(7728):502–3.
23. Yang M, Liu J, Li S, Zhang S, Zhuang Z, Wang Y, et al. Self-sustained solid-state exothermic reaction for scalable graphene production. *Mater Des*. 2020;196:109135.
24. Yang G, Li L, Lee WB, Ng MC. Structure of graphene and its disorders : a review. *Sci Technol Adv Mater*. 2018;19(1):613–48.
25. Wang QH, Jin Z, Kim KK, Hilmer AJ, Paulus GLC, Shih CJ, et al. Understanding and controlling the substrate effect on graphene electron-transfer chemistry via reactivity imprint lithography. *Nat Chem*. 2012;4(9):724–32.
26. Sharma N, Sharon M, Patil B, Sharon M. Graphene to Graphane and its Effect on Band Gap. *Glob J Res Anal*. 2016;5(6).
27. Son J, Lee S, Kim SJ, Park BC, Lee HK, Kim S, et al. Hydrogenated monolayer graphene with reversible and tunable wide band gap and its field-effect transistor. *Nat Commun*. 2016;7:1–7.
28. Denis PA. Lithium adsorption on heteroatom mono and dual doped graphene. *Chem Phys Lett*. 2017;672:70–9.
29. Dimakis N, Salas I, Bhatti MI, Gonzalez L, Vadodaria O, Ruiz K. Li and Na Adsorption on Graphene and Graphene Oxide Examined by Density Functional Theory , Quantum Theory of Atoms in Molecules , and Electron Localization Function. *Molecules*. 2019;24(754):1–28.
30. Stone AJ, Wales DJ. Theoretical studies of icosahedral C60 and some related species. *Chem Phys Lett*. 1986;128(5):501–3.
31. Yildirim H, Kinaci A, Zhao ZJ, Chan MKY, Greeley JP. First-Principles Analysis of Defect-Mediated Li Adsorption on Graphene. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2014;6(23):21141–50.

32. Sharma S, Kurashige W, Niihori Y, Negishi Y. Nanocluster Science. In: Micro and Nano Technologies. 2017. p. 3–32.
33. Zhou LJ, Hou ZF, Wu LM, Zhang YF. First-principles studies of lithium adsorption and diffusion on graphene with grain boundaries. *J Phys Chem C*. 2014;118(48):28055–62.
34. Yang G, Fan X, Liang Z, Xu Q, Zheng W. Density functional theory study of Li binding to graphene. *RSC Adv*. 2016;6:26540–5.
35. Tsukuda T, Häkkinen H. Protected metal clusters: From fundamentals to applications. 1st ed. Vol. 9. Elsevier; 2015.
36. Bonačić-Koutecký V, Koutecký J, Fantucci P. Quantum Chemistry of Small Clusters of Elements of Groups Ia, Ib, and IIa: Fundamental Concepts, Predictions, and Interpretation of Experiments. *Chem Rev*. 1991;91(5):1035–108.
37. Baletto F, Ferrando R. Structural properties of nanoclusters: Energetic, thermodynamic, and kinetic effects. *Rev Mod Phys*. 2005;77(1):371–423.
38. Aguado A, López JM. Structure determination in 55-atom Li-Na and Na-K nanoalloys. *J Chem Phys*. 2010;133(9).
39. Lee B, Lee GW. Comparative study of Ti and Ni clusters from first principles. *J Chem Phys*. 2007;127(16):10–5.
40. Sun H, Zhang W, Xu N. Density functional calculation of structural and electronic properties of $\text{Ti}_n\text{-xAl}_x$ ($n = 2\text{--}8, 13$, $x = 0\text{--}n$) clusters. *J Phys Chem Solids*. 2018;118:126–36.
41. Andreev AS, Kuznetsov VN, Chizhov Y V. Atomic hydrogen activated TiO_2 nanocluster: DFT calculations. *J Phys Chem C*. 2012;116(34):18139–45.
42. Zhicheng Y, Xiurong Z, Peiying H, Kun G. Stability and electronic properties of W_nX ($n = 1\text{--}7$, $\text{X} = \text{Cu, Mo}$) clusters. *Eur Phys J Plus*. 2017;132(11):1–10.
43. Brito BGA, Hai GQ, Cândido L. A quantum Monte Carlo study of the structural and electronic properties of small cationic and neutral lithium clusters. *J Chem Phys*. 2017;146(17).
44. Kushwaha AK, Nayak SK. Wobbled electronic properties of lithium clusters: Deterministic approach through first principles. *Phys E Low-Dimensional Syst Nanostructures*. 2018;97(October 2017):368–74.
45. Moreira NL, Brito BGA, Rabelo JNT, Cândido L. Quantum monte carlo study of the energetics of small hydrogenated and fluoride lithium clusters. *J Comput Chem*. 2016;37(17):1531–6.
46. Hu HS, Zhao YF, Hammond JR, Bylaska EJ, Aprà E, Van Dam HJJ, et al. Theoretical studies of the global minima and polarizabilities of small lithium clusters. *Chem Phys Lett*. 2016;644:235–42.

47. Brito BGA, Cândido L, Teixeira Rabelo JN, Hai GQ. Binding energies of small lithium clusters: A comparison of different theoretical calculations. *Chem Phys Lett.* 2014;616–617(2014):212–6.
48. Knight DA, Zidan R, Lascola R, Mohtadi R, Ling C, Sivasubramanian P, et al. Synthesis, characterization, and atomistic modeling of stabilized highly pyrophoric $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ via the formation of the hypersalt $\text{K}[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$. *J Phys Chem C.* 2013;117(39):19905–15.
49. Srivastava AK, Misra N. Superbases and superacids form supersalts. *Chem Phys Lett.* 2016;644:1–4.
50. Giri S, Behera S, Jena P. Superalkalis and superhalogens as building blocks of supersalts. *J Phys Chem A.* 2014;118(3):638–45.
51. Wang BQ, Li ZR, Wu D, Wang FF. Structures and static electric properties of novel alkalide anions $\text{F}^-\text{Li}^+\text{Li}^-$ and $\text{F}^-\text{Li}_3^+\text{Li}_3^-$. *J Phys Chem A.* 2007;111(28):6378–82.
52. Krasin VP, Soyustova SI. Important Thermodynamic Parameters of Lithium–Tin Alloys from the Point of View of Their Use in Tokamaks. *High Temp.* 2019;57(2):190–7.
53. Selis LA, Seminario JM. Dendrite formation in silicon anodes of lithium-ion batteries. *RSC Adv.* 2018;8(10):5255–67.
54. Shaidu Y, Küçükbenli E, Gironcoli S de. Lithium Adsorption on Graphene at Finite Temperature. *J Phys Chem C.* 2018;122:20800–20808.
55. Zhou LJ, Hou ZF, Wu LM. First-principles study of lithium adsorption and diffusion on graphene with point defects. *J Phys Chem C.* 2012;116(41):21780–7.
56. Powell JL, Crasemann B. *Quantum mechanics.* London: Addison-Wesley publishing company, Inc.; 1961.
57. Atkins P, Paula J de. *Atkins' Physical chemistry.* 8th ed. New York: W. H. Freeman and Company; 2006.
58. McQuarrie DA. *Quantum chemistry.* 2nd ed. Mill Valley: University Science Books; 2008.
59. Cramer CJ. *Essentials of computational chemistry - Theories and models.* 2nd ed. Chichester: John Wiley & Sons Ltd; 2002.
60. Griffiths DJ. *Introduction to quantum mechanics.* Upper Saddle River: Prentice Hall, Inc.; 1994.
61. Sherrill CD. *An Introduction to Hartree-Fock Molecular Orbital Theory.* School of Chemistry and Biochemistry, Georgia Institute of Technology. 2000. p. 1–8.
62. Jensen F. *Introduction to computational chemistry.* 2nd ed. Vol. 33, Thesis Eleven. John Wiley & Sons Ltd; 2007.

63. Atkins P, Paula J de, Friedman R. *Quanta, matter, and charge A molecular approach to physical chemistry*. New York: W. H. Freeman and Company; 2009.
64. Eisberg R, Resnick R. *Quantum Physics of Atoms, Molecules, Solids, Nuclei and Particles*. Second. New York: John Wiley & Sons; 1974.
65. Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys Rev Lett*. 1996;77(18):3865–8.
66. Becke AD. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys Rev A*. 1988;38(6):3098–100.
67. Rincon L, Javier Torres F, Zambrano CH, Becerra M, Burgos JL, Almeida R, et al. Stability of “no-pair ferromagnetic” lithium clusters. *J Phys Chem A*. 2019;123(45):9721–8.
68. Tai TB, Nhat PV, Nguyen MT, Li S, Dixon DA. Electronic Structure and Thermochemical Properties of Small Neutral and Cationic Lithium Clusters and Lithium Clusters : and $\text{Li}_n \text{B}^{0/+}$ ($n = 1 \text{ \AA } 8$). *J Phys Chem A*. 2011;115:7673–86.
69. Stephens PJ, Devlin FJ, Chabalowski CF, Frisch MJ. Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields. *J Phys Chem*. 1994;98(45):11623–7.
70. Grimme S. Semiempirical GGA-Type Density Functional Constructed with a Long-Range Dispersion Correction. *J Comput Chem*. 2006;27:1787–1799.
71. Vosko SH, Wilk L, Nusair M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Can J Phys*. 1980;58(8):1200–11.
72. Hohenberg P, Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas*. *Phys Rev*. 1964;136(3B).
73. Kohn W, Sham J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys Rev*. 1965;140(4A).
74. Petersson GA, Al-laham MA. A complete basis set model chemistry . II . Open-shell systems and the total energies of the first-row atoms. *J Chem Phys*. 1991;94(9):6081–90.
75. Petersson GA, Bennett A, Tensfeldt TG, Al-Laham MA, Shirley WA, Mantzaris J. A complete basis set model chemistry . I . The total energies of closed-shell atoms and hydrides of the first-row elements. *J Chem Phys*. 1988;89(4):2193–218.
76. Weigend F, Ahlrichs R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. *Phys Chem Chem Phys*. 2005;7:3297–305.
77. Weigend F. Accurate Coulomb-fitting basis sets for H to Rn. *Phys Chem Chem Phys*. 2006;22:1057–65.
78. Donoso R, Cárdenas C, Fuentealba P. Ab initio molecular dynamics study of small

- alkali metal clusters. *J Phys Chem A*. 2014;118(6):1077–83.
79. Hanwell MD, Curtis DE, Lonie DC, Vandermeersch T, Zurek E, Hutchison GR. Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform [Internet]. Vol. 4, *Journal of Cheminformatics*. 2012. p. 17. Disponível em: <http://avogadro.openmolecules.net/>
 80. Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, et al. *Gaussian 09*, Gaussian, Inc, Wallingford CT. 2009.
 81. Ochterski JW. *Thermochemistry in Gaussian*. Gaussian, Inc. 2000;
 82. Delgado JC, Ishikawa Y, Selsby RG. The calculated ionization potential and electron affinity of cationic cyanine dyes. *Photochem Photobiol*. 2009;85(6):1286–98.
 83. Petrushenko IK. DFT study on adiabatic and vertical ionization potentials of graphene sheets. *Adv Mater Sci Eng*. 2015;2015:7.
 84. Petrushenko IK, Ivanov NA. Ionization potentials and structural properties of finite-length single-walled carbon nanotubes: DFT study. *Phys E Low-Dimensional Syst Nanostructures*. 2013;54:262–6.
 85. Adamo C, Jacquemin D. The calculations of excited-state properties with time-dependent density functional theory. *Chem Soc Rev*. 2013;42(3):845–56.
 86. Laurent AD, Adamo C, Jacquemin D. Dye chemistry with time-dependent density functional theory. *Phys Chem Chem Phys*. 2014;16(28):14334–56.
 87. Breneman CM, Wiberg KB. Determining atom-centered monopoles from molecular electrostatic potentials. The need for high sampling density in formamide conformational analysis. *J Comput Chem*. 1990;11(3):361–73.
 88. Kheirabadi N, Shafiekhani A. Graphene / Li-ion battery. *J Appl Phys*. 2012;112(124323).
 89. De Souza LA, Nogueira CAS, Lopes JF, Dos Santos HF, De Almeida WB. Theoretical study of the formation of inclusion complex between cisplatin and single-wall carbon nanotube. *J Phys Chem C*. 2015;119(15):8394–401.
 90. De Souza LA, Da Silva AM, Dos Santos HF, De Almeida WB. Oxidized single-walled carbon nanotubes and nanocones: a DFT study. *RSC Adv*. 2017;7(22):13212–22.
 91. Souza LA De, Santos HF dos, Costa LT, Almeida WB De. Inclusion complexes between cisplatin and oxidized carbon nanostructures : A theoretical approach. *J Inorg Biochem*. 2018;178(October 2017):134–43.
 92. Fan X, Zheng WT, Kuo JL, Singh DJ. Adsorption of Single Li and the Formation of Small Li Clusters on Graphene for the Anode of Lithium-Ion Batteries. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2013;5(16):7793–7.
 93. Ulman K, Bhaumik D, Wood BC, Narasimhan S. Physical origins of weak H₂ binding on carbon nanostructures: Insight from ab initio studies of chemically functionalized

- graphene nanoribbons. *J Chem Phys.* 2014;140(17).
94. Basiuk VA, González-Luciano E. Noncovalent interactions of amino acids with fullerene C60: A dispersion-corrected DFT study. *Fullerenes Nanotub Carbon Nanostructures.* 2016;24(6):371–9.
 95. Cramer CJ, Truhlar DG. Density functional theory for transition metals and transition metal chemistry. *Phys Chem Chem Phys.* 2009;11(46):10757–816.
 96. Salas O, Garces E, Magana LF. Optical Absorption and Reflectivity of a Molecular Cluster of Lithium Niobate Adsorbed on a Graphene Layer. *Crystals.* 2018;8:208.
 97. Zeng H, Cheng X, Wang W. A first-principles study on adsorption behaviors of pristine and Li-decorated graphene sheets toward hydrazine molecules. *Appl Surf Sci.* 2018;435:848–54.
 98. Rani B, Jindal VK, Dharamvir K. Energetics of a Li Atom adsorbed on B/N doped graphene with monovacancy. *J Solid State Chem.* 2016;240:67–75.
 99. Wu X, Zhang Z, Soleymanabadi H. Substituent effect on the cell voltage of nanographene based Li-ion batteries: A DFT study. *Solid State Commun.* 2020;306(November 2019):113770.
 100. Garg R, Dutta N, Choudhury N. Work Function Engineering of Graphene. *Nanomaterials.* 2014;4(2):267–300.
 101. Blake P, Brimicombe PD, Nair RR, Booth TJ, Jiang D, Schedin F, et al. Graphene-based liquid crystal device. *Nano Lett.* 2008;8(6):1704–8.
 102. Wang X, Zhi L, Müllen K. Transparent, conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells. *Nano Lett.* 2008;8(1):323–7.
 103. Aslanzadeh SA. A computational study on the potential application of zigzag carbon nanotubes in Mg-ion batteries. *Struct Chem.* 2020;31(3):1073–8.
 104. Gao S, Shi G, Fang H. Impact of cation- π interactions on the cell voltage of carbon nanotube-based Li batteries. *Nanoscale.* 2016;8(3):1451–5.
 105. McQuarrie DA, Simon JD. *Physical chemistry: a molecular approach.* University Science Books; 1997.
 106. Jones RO, Lichtenstein AI, Hutter J. Density functional study of structure and bonding in lithium clusters Lin and their oxides LinO. *J Chem Phys.* 1997;106(11):4566–74.
 107. Chetri P, Deka RC, Choudhury A. Structural and electronic properties of stable Lin (n=2-10) clusters: A density functional study. *Phys B Condens Matter.* 2013;430:74–80.
 108. Wu CH. Experimental investigation of a stable lithium cluster. The thermochemical study of the molecule Li4. *J Phys Chem.* 1983;87(9):1534–40.
 109. Wu CH. The dissociation energy of 7Li2. *J Chem Phys.* 1976;65(5):2040.

110. Wu CH. Thermochemical properties of gaseous Li₂ and Li₃. *J Chem Phys.* 1976;65(8):3181–6.
111. Wu CH. Thermochemical properties of the lithium cluster Li₅. *J Chem Phys.* 1989;91(1):546–51.
112. McGeoch MW, Schlier RE. Autoionizing rydberg states of. The Li₂ molecule: Molecular constants for Li₂⁺. *Chem Phys Lett.* 1983;99(4):347–52.
113. Wheeler SE, Sattelmeyer KW, Schleyer PVR, Schaefer HF. Binding energies of small lithium clusters (Li_n) and hydrogenated lithium clusters (Li_nH). *J Chem Phys.* 2004;120(10):4683–9.
114. Wang C, Jiang L, Li X, Wang F, Yuan Y, Yuan L, et al. Frequency dependence of electron dynamics during femtosecond laser resonant photoionization of Li₄ cluster. *J Appl Phys.* 2013;114(14).
115. Shukla A, Bogdanov B. Lithium formate ion clusters formation during electrospray ionization: Evidence of magic number clusters by mass spectrometry and ab initio calculations. *J Chem Phys.* 2015;142(6).
116. Benichou E, Allouche AR, Aubert-Frecon M, Antoine R, Broyer M, Dugourd P, et al. Experimental and theoretical investigations of ionization potentials and structures of mixed sodium lithium clusters. *Chem Phys Lett.* 1998;290(1–3):171–9.
117. Stössel M, Staudigel J, Steuber F, Simmerer J, Winnacker A. Impact of the cathode metal work function on the performance of vacuum-deposited organic light emitting-devices. *Appl Phys A Mater Sci Process.* 1999;68(4):387–90.
118. Anwar-ul-Haq M, Mahmood S, Riaz M, Ali R, Baig MA. On the first ionization potential of lithium. *J Phys B At Mol Opt Phys.* 2005;38(2).
119. Tirado-rives J, Jorgensen WL. Performance of B3LYP Density Functional Methods for a Large Set of Organic Molecules. *J Chem Theory Comput.* 2008;4:297–306.
120. Wu J, Lin M, Cong X, Liu H, Tan P, Lin M. Raman spectroscopy of graphene-based materials and its applications in related devices. *Chem Soc Rev.* 2018;47:1822–73.
121. Ma J, Alfè D, Michaelides A, Wang E. Stone-Wales defects in graphene and other planar sp² -bonded materials. *Phys Rev B.* 2009;80(3):1–4.
122. Liu J, Li Q, Zou Y, Qian Q, Jin Y, Li G, et al. The Dependence of Graphene Raman D-band on Carrier Density. *Nano Lett.* 2013;6170–6175.
123. Compagnini G, Forte G, Giannazzo F, Raineri V, La A. Ion beam induced defects in graphene : Raman spectroscopy and DFT calculations. *J Mol Struct.* 2011;993:506–9.
124. Wang Y, Ni Z, Yu T, Shen ZX, Wang H, Wu Y, et al. Raman Studies of Monolayer Graphene: The Substrate Effect. *Phys Chem C.* 2008;112(29):10637–40.
125. Sasaki KI, Tokura Y, Sogawa T. The origin of Raman D band: Bonding and antibonding orbitals in graphene. *Crystals.* 2013;3(1):120–40.

126. Sfyrís D, Sfyrís GI, Galíotís C. Stress interpretation of graphene E-2g and A-1g vibrational modes: theoretical analysis. 2017. p. 1–30.
127. Sivadasan AK, Parida S, Ghosh S, Pandian R, Dhara S. Spectroscopically forbidden infra-red emission in Au-vertical graphene hybrid nanostructures. *Nanotechnology*. 2017;28.
128. López-Carballeira D, Ramos-Berdullas N, Pérez-Juste I, Mandado M. Can single graphene nanodisks be used as Raman enhancement platforms? *RSC Adv*. 2016;6(75):71397–403.
129. Han MY, Özyilmaz B, Zhang Y, Kim P. Energy band-gap engineering of graphene nanoribbons. *Phys Rev Lett*. 2007;98(20):1–4.
130. Li X, Wang X, Zhang L, Lee S, Dai H. Chemically derived, ultrasmooth graphene nanoribbon semiconductors. *Science* (80-). 2008;319(5867):1229–32.
131. He X, Tang N, Sun X, Gan L, Ke F, Wang T, et al. Tuning the graphene work function by uniaxial strain. *Appl Phys Lett*. 2015;106(4):2–6.
132. Song SM, Bong JH, Cho BJ. Work function tuning of metal/graphene stack electrode. *Appl Phys Lett*. 2014;104(8):2012–5.
133. Ershova O V., Lillestolen TC, Bichoutskaia E. Study of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on graphene using density functional theory with empirical dispersion correction. *Phys Chem Chem Phys*. 2010;12:6483–6491.
134. Lazar P, Karlický F, Jurecka P, Kocman M, Otyepková E, Šafářová K, et al. Adsorption of small organic molecules on graphene. *J Am Chem Soc*. 2013;135(16):6372–7.
135. Vekeman J, Cuesta IG, Faginas-Lago N, Wilson J, Sánchez-Marín J, Sánchez De Merás A. Potential models for the simulation of methane adsorption on graphene: Development and CCSD(T) benchmarks. *Phys Chem Chem Phys*. 2018;20(39):25518–30.
136. Casabianca LB. Effect of Curvature on Carbon Chemical Shielding in Extended Carbon Systems. *J Phys Chem A*. 2016;120(35):7011–9.
137. Bondi A. Van der Waals volumes and radii. *J Phys Chem*. 1964;68(3):441–51.
138. Cox SR, Williams DE. Representation of the molecular electrostatic potential by a net atomic charge model. *J Comput Chem*. 1981;2(3):304–23.
139. Kayal A, Chandra A. Orientational order and dynamics of interfacial water near a hexagonal boron-nitride sheet: An ab initio molecular dynamics study. *J Chem Phys*. 2017;147(16).
140. De Souza LA, Nogueira CAS, Lopes JF, Dos Santos HF, De Almeida WB. DFT study of cisplatin@carbon nanohorns complexes. *J Inorg Biochem*. 2013;129:71–83.
141. Almeida ER, De Souza LA, De Almeida WB, Dos Santos HF. Molecular dynamics of

- carbon nanohorns and their complexes with cisplatin in aqueous solution. *J Mol Graph Model*. 2019;89:167–77.
142. Almeida ER, De Souza LA, De Almeida WB, Dos Santos HF. Chemically Modified Carbon Nanohorns as Nanovectors of the Cisplatin Drug: A Molecular Dynamics Study. *J Chem Inf Model*. 2020;60(2):500–12.
 143. Uthaisar C, Barone V. Edge effects on the characteristics of Li diffusion in graphene. *Nano Lett*. 2010;10(8):2838–42.
 144. Hassoun J, Bonaccorso F, Agostini M, Angelucci M, Betti MG, Cingolani R, et al. An advanced lithium-ion battery based on a graphene anode and a lithium iron phosphate cathode. *Nano Lett*. 2014;14(8):4901–6.
 145. Baker TA, Head-Gordon M. Modeling the charge transfer between alkali metals and polycyclic aromatic hydrocarbons using electronic structure methods. *J Phys Chem A*. 2010;114(37):10326–33.
 146. Atkins PW, Overton TL, Rourke JP, Weller MT, Armstrong FA. Shriver and Atkins' Inorganic Chemistry. 5th ed. W. H. Freeman and Company, editor. New York: Oxford University Press; 2010.
 147. Wang H, Yang X, Dou W, Wang P, Ye Q, Yang X, et al. Impact of graphene work function on the electronic structures at the interface between graphene and organic molecules. *Nanomaterials*. 2019;9(8).
 148. Owens FJ. Electronic and magnetic properties of armchair and zigzag graphene nanoribbons. *J Chem Phys*. 2008;128(19).
 149. Xiang HF, Li ZD, Xie K, Jiang JZ, Chen JJ, Lian PC, et al. Graphene sheets as anode materials for Li-ion batteries: Preparation, structure, electrochemical properties and mechanism for lithium storage. *RSC Adv*. 2012;2(17):6792–9.
 150. Wu ZS, Ren W, Xu L, Li F, Cheng HM. Doped graphene sheets as anode materials with superhigh rate and large capacity for lithium ion batteries. *ACS Nano*. 2011;5(7):5463–71.
 151. Liu Y, Artyukhov VI, Liu M, Harutyunyan AR, Yakobson BI. Feasibility of Lithium Storage on Graphene and Its Derivatives. *J Phys Chem Lett*. 2013;(4):1737–1742.
 152. Forse AC, Griffin JM, Presser V, Gogotsi Y, Grey CP. Ring current effects: Factors affecting the NMR chemical shift of molecules adsorbed on porous carbons. *J Phys Chem C*. 2014;118(14):7508–14.
 153. Gomez CV, Tene T, Guevara M, Usca GT, Colcha D, Brito H, et al. Preparation of few-layer graphene dispersions from hydrothermally expanded graphite. *Appl Sci*. 2019;9(12).
 154. Zhu J, Yan S, Feng N, Ye L, Ou JY, Liu QH. Near unity ultraviolet absorption in graphene without patterning. *Appl Phys Lett*. 2018;112(15):153106.
 155. Chen M, Ma X, Li X, Yin M, Li Y, Sun Z. Study of Dna – Diethylstilboestrol

- Interaction Using Graphene-Based Thin-Film Sensor and Uv – Vis Spectroscopy. *J Chil Chem Soc.* 2018;63(1):3795–8.
156. Abid, Sehrawat P, Islam SS, Mishra P, Ahmad S. Reduced graphene oxide (rGO) based wideband optical sensor and the role of Temperature, Defect States and Quantum Efficiency. *Sci Rep.* 2018;8(1):1–13.
 157. Schwenzer B, Kaspar TC, Shin Y, Gotthold DW. Spectroscopic Study of Graphene Oxide Membranes Exposed to Ultraviolet Light. *J Phys Chem C.* 2016;120(23):12559–67.
 158. Mak KF, Shan J, Heinz TF. Seeing many-body effects in single- and few-layer graphene: Observation of two-dimensional saddle-point excitons. *Phys Rev Lett.* 2011;106(4):1–4.
 159. Pavia DL, Lampman GM, Kriz GS, Vyvyan JR. *Introdução à espectroscopia.* 4th ed. Learning C, editor. Bellingham, Washington; 2010.
 160. Skowron ST, Lebedeva I V., Popov AM, Bichoutskaia E. Energetics of atomic scale structure changes in graphene. *Chem Soc Rev.* 2015;44(10):3143–76.
 161. Voloshina E, Usvyat D, Schütz M, Dedkovcd Y, Paulus B. On the physisorption of water on graphene: a CCSD(T) study. *Phys Chem Chem Phys.* 2011;13:12041–7.
 162. Kysilka J, Rubes M, Grajciar L, Nachtigall P, Bludsky O. Accurate Description of Argon and Water Adsorption on Surfaces of Graphene-Based Carbon Allotropes. *J Phys Chem A.* 2011;(115):11387–93.
 163. Ullah S, Denis PA, Sato F. Unusual Enhancement of the Adsorption Energies of Sodium and Potassium in Sulfur–Nitrogen and Silicon–Boron Codoped Graphene Adsorption Energies of Sodium and Potassium in Sulfur–Nitrogen and Silicon–Boron Codoped Graphene. *ACS Omega.* 2018;3:15821–15828 Article.
 164. Liu M, Kutana A, Liu Y, Yakobson BI. First-Principles Studies of Li Nucleation on Graphene. *J Phys Chem Lett.* 2014;5:1225–1229.
 165. Mustroph H, Ernst S. Das Franck-Condon-Prinzip: Wer kennt es heute noch? *Chemie Unserer Zeit.* 2011;45(4):256–69.
 166. Jalbout AF, Ortiz YP, Seligman TH. Spontaneous symmetry breaking and strong deformations in metal adsorbed graphene sheets. *Chem Phys Lett.* 2013;564:69–72.
 167. Chase MW. NIST-JANAF Thermochemical Tables [Internet]. 1998. Disponível em: <https://janaf.nist.gov/>

APÊNDICE A – Propriedades de átomos, íons e *clusters* de Li

Tabela A1. Comprimentos de ligação Li-Li em Å para os *clusters*.

$\text{Li}_n^{0/+}$	Átomos	6-31G(d,p)			Def2-SVP			Def2-TZVP			Ref.
		B3LYP	B97-D	SVWN	B3LYP	B97-D	SVWN	B3LYP	B97-D	SVWN	
Li ₂	1-2	2,72	2,71	2,73	2,75	2,74	2,76	2,72	2,69	2,71	2,67
Li ₃	1-2	2,79	2,76	2,79	2,81	2,79	2,79	2,79	2,76	2,77	2,73
	1-3	3,38	3,37	3,30	3,36	3,38	3,38	3,41	3,45	3,29	3,20
	2-3	2,79	2,76	2,79	2,81	2,79	2,79	2,79	2,76	2,77	2,73
Li ₄	1-2	3,04	3,03	3,03	3,07	3,06	3,04	3,04	3,03	3,01	3,04
	1-3	3,04	3,03	3,03	3,07	3,06	3,04	3,04	3,03	3,01	3,04
	2-3	2,61	2,56	2,63	2,62	2,57	2,63	2,61	2,55	2,60	2,61
	2-4	3,04	3,03	3,03	3,07	3,06	3,04	3,04	3,03	3,01	3,04
	3-4	3,04	3,03	3,03	3,07	3,06	3,04	3,04	3,03	3,01	3,04
Li ₂ ⁺	1-2	3,11	3,22	3,13	3,18	3,31	3,18	3,20	3,35	3,20	3,11
Li ₃ ⁺	1-2	2,97	2,96	2,98	3,01	3,01	3,01	2,99	2,98	2,98	2,95
	1-3	2,97	2,96	2,98	3,01	3,01	3,01	2,99	2,98	2,97	2,95
	2-3	2,97	2,96	2,98	3,01	3,01	3,01	2,99	2,98	2,98	2,95
Li ₄ ⁺	1-2	3,13	3,12	3,12	3,16	3,16	3,14	3,15	3,15	3,12	2,72
	1-3	3,13	3,12	3,12	3,16	3,16	3,14	3,15	3,15	3,12	2,72
	2-3	2,74	2,68	2,75	2,76	2,71	2,76	2,77	2,71	2,75	2,54
	2-4	3,13	3,12	3,12	3,16	3,16	3,14	3,15	3,15	3,12	2,72
	3-4	3,13	3,12	3,12	3,16	3,16	3,14	3,15	3,15	3,12	2,72

OBS.: As cores verde, amarelo e vermelho indicam um erro relativo < 5%, entre 5 e 10% e > 10%, respectivamente, em relação a valores experimentais (43,44,47,64) (Li₂⁺, Li₂₋₃) e teóricos (44) (Li₃₋₄⁺ e Li₄).

Tabela A2. Parâmetros termodinâmicos calculados para os compostos de Li. Entropia padrão a 298,15 K (S^0) em J.mol⁻¹.K⁻¹, energia de atomização (ΣD_0) em hartree, entalpias de formação a 0 e 298,15 K ($\Delta_f H$) e energia livre de Gibbs de formação a 298,15 K ($\Delta_f G$) em kJ.mol⁻¹.

$\text{Li}_n^{0/+}$	S^0	ΣD_0	$\Delta_f H$ (0K)	$\Delta_f H$ (298K)	$\Delta_f G$
B3LYP/6-31G(d,p)					
Li ₁	138,808	0,000	157,725	159,321	159,321
Li ₂	197,234	0,032	232,711	231,109	213,690
Li ₃	227,049	-0,015	512,640	674,613	648,304
Li ₄	299,173	0,087	402,487	394,524	346,711
Li ₁ ⁺	133,043	-0,206	699,734	701,328	703,047
Li ₂ ⁺	207,489	-0,161	737,938	737,221	716,744
Li ₃ ⁺	261,659	-0,105	747,829	742,875	706,247
Li ₄ ⁺	317,193	-0,078	836,691	830,942	777,756

B3LYP/Def2-SVP					
Li ₁	138,808	0,000	157,725	159,321	159,321
Li ₂	197,585	0,033	229,622	228,102	210,578
Li ₃	272,705	0,052	337,613	334,048	294,127
Li ₄	299,524	0,091	391,137	383,259	335,341
Li ₁ ⁺	133,043	-0,204	692,097	693,691	695,410
Li ₂ ⁺	208,012	-0,158	731,083	730,414	709,781
Li ₃ ⁺	262,178	-0,101	737,884	733,014	696,231
Li ₄ ⁺	318,055	-0,074	824,758	819,093	765,650
B3LYP/Def2-TZVP					
Li ₁	138,808	0,000	157,725	159,321	159,321
Li ₂	197,301	0,031	232,817	231,263	213,824
Li ₃	273,169	0,048	347,014	343,538	303,478
Li ₄	299,947	0,086	405,216	397,487	349,444
Li ₁ ⁺	133,043	-0,207	700,559	702,153	703,872
Li ₂ ⁺	208,593	-0,164	745,802	745,282	724,475
Li ₃ ⁺	262,588	-0,107	753,594	748,900	711,995
Li ₄ ⁺	319,528	-0,082	845,774	840,484	786,603
B97-D/6-31G(d,p)					
Li ₁	138,808	0,000	157,725	159,316	159,316
Li ₂	197,594	0,044	200,114	198,725	181,199
Li ₃	273,178	0,066	298,903	295,474	255,412
Li ₄	301,148	0,113	333,261	325,965	277,564
Li ₁ ⁺	133,043	-0,196	671,764	673,360	675,079
Li ₂ ⁺	208,744	-0,152	715,429	714,918	694,066
Li ₃ ⁺	262,835	-0,083	690,806	686,264	649,286
Li ₄ ⁺	316,511	-0,052	766,499	760,831	707,849
B97-D/Def2-SVP					
Li ₁	138,808	0,000	157,725	159,321	159,321
Li ₂	198,029	0,045	196,348	195,067	177,410
Li ₃	273,173	0,068	293,753	290,388	250,327
Li ₄	301,495	0,118	321,474	314,257	265,752
Li ₁ ⁺	133,043	-0,193	663,823	665,417	667,136
Li ₂ ⁺	209,326	-0,149	705,739	705,267	684,242
Li ₃ ⁺	263,341	-0,079	679,972	675,488	638,359
Li ₄ ⁺	317,658	-0,047	754,389	748,839	695,516
B97-D/Def2-TZVP					
Li ₁	138,808	0,000	157,725	159,314	159,314
Li ₂	197,681	0,044	200,795	199,503	181,950
Li ₃	274,512	0,064	305,068	301,910	261,450

Li ₄	301,620	0,112	337,409	330,268	281,726
Li ₁ ⁺	133,043	-0,196	672,743	674,340	676,059
Li ₂ ⁺	210,087	-0,156	724,482	724,165	702,913
Li ₃ ⁺	263,621	-0,085	697,228	692,883	655,670
Li ₄ ⁺	319,227	-0,056	778,502	773,357	719,565
SVWN/6-31G(d,p)					
Li ₁	138,808	0,000	157,725	159,319	159,319
Li ₂	197,430	0,036	220,918	219,377	201,899
Li ₃	272,332	0,061	312,676	309,053	269,242
Li ₄	299,164	0,107	350,932	342,935	295,125
Li ₁ ⁺	133,043	-0,215	723,328	724,922	726,641
Li ₂ ⁺	207,614	-0,170	760,841	760,132	739,618
Li ₃ ⁺	261,646	-0,108	756,694	751,725	715,100
Li ₄ ⁺	316,980	-0,075	828,992	822,967	769,845
SVWN/Def2-SVP					
Li ₁	138,808	0,000	157,725	159,319	159,319
Li ₂	197,631	0,037	218,127	216,612	199,074
Li ₃	273,173	0,336	-410,184	-1129,345	-1169,406
Li ₄	299,189	0,111	339,061	331,024	283,207
Li ₁ ⁺	133,043	-0,212	715,538	717,132	718,851
Li ₂ ⁺	207,974	-0,167	752,978	752,292	731,671
Li ₃ ⁺	263,341	0,189	-23,965	-798,112	-835,241
Li ₄ ⁺	318,340	-0,070	815,578	809,595	756,067
SVWN/Def2-TZVP					
Li ₁	138,808	0,000	157,725	159,321	159,321
Li ₂	197,234	0,037	219,505	217,951	200,531
Li ₃	272,123	0,061	312,609	308,976	269,228
Li ₄	299,148	0,107	349,829	341,880	294,075
Li ₁ ⁺	133,043	-0,216	725,025	726,621	728,340
Li ₂ ⁺	208,568	-0,173	768,420	767,893	747,094
Li ₃ ⁺	262,186	-0,110	761,105	756,324	719,539
Li ₄ ⁺	319,181	-0,078	836,033	830,394	776,616

OBS.: As cores verde, amarelo e vermelho indicam um erro relativo < 5%, entre 5 e 10% e > 10%, respectivamente, em relação aos valores da Tabela A1 (ANEXO A) tomados das referências (68,108–110,167).

APÊNDICE B – Interações entre átomos, íons e *clusters* de Li com modelos de grafeno

Tabela B1. Variações das energias de adsorção em kcal.mol⁻¹ para os sistemas de mapeamentos Li⁺-Grafenos. Cálculos no nível B97-D/6-31G(d,p).

Sistemas	$\Delta_{ads}E_t$	$\Delta_{ads}G$	$\Delta_{ads}H$
Li ⁺ #PG10 (1)	-64,35 (-52,46)	-55,12 (-44,52)	-63,15 (-51,82)
Li ⁺ #PG10 (2)	-64,98 (-53,66)	-55,39 (-45,04)	-63,69 (-52,84)
Li ⁺ #SWG12 (3)	-68,46 (-57,32)	-59,25 (-48,71)	-67,14 (-56,52)
Li ⁺ #SWG12 (4)	-67,91 (-54,62)	-58,90 (-46,47)	-66,80 (-54,01)
Li ⁺ #SWG12 (5)	-66,68 (-54,94)	-57,63 (-46,45)	-65,45 (-54,20)
Li ⁺ #SWG12 (6)	-63,35 (-53,30)	-54,90 (-45,03)	-62,33 (-52,67)

OBS.: Entre parênteses, valores calculados com o nível B3LYP/6-31G(d,p).

Tabela B2. Variações das energias de adsorção em kcal.mol⁻¹ para os sistemas Li-Grafenos. Cálculos no nível B97-D/6-31G(d,p).

Sistemas	$\Delta_{ads}E_t$	$\Delta_{ads}G$	$\Delta_{ads}H$
Li#PG10 (1)	-34,40	-27,45	-35,27
Li#PG10 (2)	-36,18	-28,76	-36,92
Li#SWG12 (3)	-48,96	-41,51	-49,26
Li#SWG12 (4)	-53,35	-45,65	-53,51
Li#SWG12 (5)	-48,86	-41,42	-49,10
Li#SWG12 (6)	-49,31	-42,17	-49,48

Tabela B3. Intensidade das bandas G e D para os sistemas Li-Grafeno. Cálculos no nível B97-D/6-31G(d,p).

Sistema	I _G	I _D
Li#PG10 (1)	317.74	32.65
Li#PG10 (2)	758.89	40.81
Li#SWG12 (3)	1902.41	678.70
Li#SWG12 (4)	6706.29	3154.77
Li#SWG12 (5)	6137.12	3135.41
Li#SWG12 (6)	10419.80	4777.67

Tabela B4. Parâmetros energéticos e termodinâmicos de adsorção em kcal.mol⁻¹ para os sistemas Li₂^{0/+}-Grafenos. Cálculos no nível B97-D/6-31G(d,p).

Sistema	$\Delta_{ads}E_t$	$\Delta_{ads}G$	$\Delta_{ads}H$
Li ₂ #PG10	-22,56 (-7,36)	-13,16	-21,84
Li ₂ #PG12	-26,13 (-10,22)	-16,63	-25,31
Li ₂ #PG15	-30,68 (-14,82)	-22,29	-29,32
Li ₂ #SWG8	-24,96 (-8,78)	-15,74	-24,15
Li ₂ #SWG12	NC (-12,93)	NC	NC
Li ₂ #SWG15	-55,18 (-16,45)	-45,32	-55,30
Li ₂ ⁺ #PG10	-46,95 (-37,14)	-35,83	-45,14
Li ₂ ⁺ #PG12	-48,33 (-38,81)	-37,57	-46,56
Li ₂ ⁺ #PG15	-52,65 (-43,39)	-40,91	-49,80
Li ₂ ⁺ #SWG8	-45,36 (-36,37)	-35,20	-43,62
Li ₂ ⁺ #SWG12	-49,18 (-39,68)	-38,92	-47,46
Li ₂ ⁺ #SWG15	-53,52 (-45,06)	-42,59	-51,66

OBS.: Valores entre parênteses calculados no nível B3LYP/6-31G(d,p). NC = Não Convergiu.

ANEXO A – Análise termoquímica com o Gaussian

Para os cálculos de parâmetros termodinâmicos, utilizou-se da metodologia descrita por Ochterski (81). Entre esses parâmetros tem-se:

- 1) Energia de atomização (ΣD_0) de *clusters* (Equação A1).

$$\sum D_0 = \sum_n nE_t(Li) - E_t(Li_n) - E_{ZPE}(Li_n) \quad (A1)$$

onde a somatória se dá sobre o total de átomos de Li em cada *cluster* e $E_{ZPE}(Li_n)$ é a energia de ponto zero (*Zero-Point Energy*, ZPE) de cada *clusters*;

- 2) Entalpia de formação de *clusters* a 0 e 298,15 K, $\Delta_f H^0(Li_n, 0K)$ (Equação A2) e $\Delta_f H^0(Li_n, 298K)$ (Equação A3), respectivamente.

$$\Delta_f H^0(Li_n, 0K) = \sum_n n\Delta_f H^0(Li, 0K) - \sum D_0 \quad (A2)$$

$$\begin{aligned} \Delta_f H^0(Li_n, 298K) &= \Delta_f H^0(Li_n, 0K) + [H^0(Li_n, 298K) - H^0(Li_n, 0K)] \\ &\quad - \sum_n \{n[H^0(Li, 298K) - H^0(Li, 0K)]\} \end{aligned} \quad (A3a)$$

$$\begin{aligned} \Delta_f H^0(Li_n, 298K) &= \Delta_f H^0(Li_n, 0K) + [H^0(Li_n, 298K) - H^0(Li_n, 0K)] \\ &\quad - \sum_n \{n(4,6024)\} \end{aligned} \quad (A3b)$$

onde $\Delta_f H^0(Li, 0K)$ é a entalpia de formação de um átomo de Li a 0 K. De acordo com Ochterski (81), para essa variável, pode-se escolher ou valores experimentais ou uma combinação de valores teóricos e experimentais (81). No presente projeto, optou-se por escolher pelo valor experimental de $\Delta_f H^0(Li, 0K) = 157,725 \text{ kJ.mol}^{-1}$ obtido da página da *NIST-JANAF Thermochemical Tables* (167). O último termo da Equação A3a é um termo de correção para a conversão da entalpia de formação do átomo de 0 K para 298,15 K. De acordo com Ochterski (81), a diferença $H^0(Li, 298K) - H^0(Li, 0K)$ calculada pelo Gaussian geralmente não apresenta resultados compatíveis com dados experimentais. Logo, deve-se usar valores tabelados. Para o Li o valor tabelado é $H^0(Li, 298K) - H^0(Li, 0K) = 4,6024 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (81);

- 3) Energia livre de Gibbs de formação a 298,15 K, $\Delta_f G^0(Li_n, 298K)$ (Equação A4).

$$\Delta_f G^0(Li_n, 298K) = \Delta_f H^0(Li_n, 298K) - T[S^0(Li_n, 298K) - S^0(Li, 0K)] \quad (A4)$$

onde $S^0(Li_n, 298K)$ e $S^0(Li, 0K)$ são as entropias dos *clusters* e átomos de Li, respectivamente, calculados a 298,15 e 0 K e $T = 298,15$ K.

Os valores calculados neste projeto para os diferentes compostos de Li foram comparados com resultados teóricos e experimentais. Esses podem ser vistos na Tabela A1 abaixo.

Tabela A1. Valores de referência obtidos da literatura.

$Li_n^{0/+}$	ΣD_0	$S^0(298K)$	$\Delta_f H(0K)$	$\Delta_f H(298K)$	$\Delta_f G(298K)$
Li^+		133,017 ^a	677,947 ^a	685,719 ^a	648,477 ^a
Li		138,781 ^a	157,725 ^a	159,300 ^a 161,084 ^{b, d}	126,594 ^a
Li ₂	0,020 ^c 0,041 ^d	196,998 ^a	215,469 ^a	215,900 ^a 215,476 ^b 216,127 ^c 215,685 ^d	174,500 ^a
Li ₃	0,022 ^c 0,066 ^b		305,014 ^c 317,566 ^e	305,432 ^b 305,858 ^c 303,758 ^f 317,984 ^f	
Li ₄	0,031 ^c		329,699 ^e 350,619 ^e	323,226 ^c 330,118 ^e 350,619 ^e	

OBS.: ^a Ref. (167), ^b Ref. (110), ^c Ref. (108), ^d Ref. (109), ^e Ref. (68).