



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**ESTUDO DO POTENCIAL CATALÍTICO DE MATERIAIS
PRESENTES EM BATERIAS DE ÍON-LÍTIO DESCARTADAS
PARA REAÇÃO DE EVOLUÇÃO DE HIDROGÊNIO**

THOMAZ HENRIQUE BOFF SILVEIRA

Florianópolis
Julho/2026

THOMAZ HENRIQUE BOFF SILVEIRA

**ESTUDO DO POTENCIAL CATALÍTICO DE MATERIAIS
PRESENTES EM BATERIAS DE ÍON-LÍTIO DESCARTADAS
PARA REAÇÃO DE EVOLUÇÃO DE HIDROGÊNIO**

Trabalho de Conclusão de Curso
submetido ao curso de Química do
Centro de Ciências Físicas e
Matemáticas da Universidade Federal de
Santa Catarina como requisito parcial
para a obtenção do título de Bacharel em
Química.

Orientador: Prof. Dr. Luis Henrique da Silveira Lacerda

Florianópolis
Julho/2026

AGRADECIMENTOS

Antes de tudo, gostaria de agradecer a meus pais, Fabiana e Leônidas, que sempre acreditaram em mim e fizeram de tudo para meu bem. Também a meus parentes de Caxias do Sul, que representam meus principais laços familiares: a meu avô Jacemino; à minha avó Lourdes; a meus tios, Joseane e Andrigo; a meus primos Pedro e Mariana; e aos cães da família Nina, Margot e Suarez.

Além disso, não poderia deixar de agradecer a todos meus amigos que estiveram comigo durante essa jornada. Aos amigos de escola da “Pasárgada” Pedro, Lorenzo, Arthur, Laura, Fred, Cauã, Victor, Enzo, João Victor, João Krauss e João Farias (e a todos seus cônjuges!). Aos amigos que fiz durante a graduação, principalmente Giovanna, Willard, Julia, Georgia e Antônio. Por fim, aos outros tantos amigos que a vida me proporcionou em diferentes contextos, em especial Rafael, João Miguel, Beatrice, Kauê, entre tantos outros.

Em sequência, agradeço profundamente aos amigos que fiz em ambientes profissionais durante a graduação. Aos colegas dos ambientes em que fiz iniciação científica: no Laboratório de Biossensores e no Grupo de Estrutura Eletrônica Molecular e Materiais, em especial Dudu, Marie, Jéssica e tantos outros. Aos amigos dos ambientes em que ministrei aulas de química: no Einstein Floripa Pré-Vestibulares e na Escola Estadual Leonor de Barros. Além deles, agradeço imensamente aos orientadores que tive ao longo do curso: Luan, Edinho, João, Prof.^a Iolanda da Cruz Vieira e Prof. Luis Henrique da Silveira Lacerda. Obrigado, principalmente, por acreditarem em mim e tanto me ensinarem. Finalmente, aos demais professores que tanto me inspiraram durante a graduação. Com certeza foi um privilégio conhecer profissionais tão competentes ao longo de minha trajetória.

Obrigado aos órgãos de fomento que tanto colaboraram nessa jornada, em especial o CNPq. Agradeço também ao Laboratório Nacional de Computação Científica (LNCC/MCTI, Brasil) pelo fornecimento de recursos de HPC no supercomputador SDumont, o que contribuiu para os resultados de pesquisa relatados neste trabalho. Este trabalho também utilizou recursos do Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho em São Paulo (CENAPAD-SP).

E por último à Júlia, minha namorada. Eu te amo!

Vocês dão sentido ao fardo da existência. A todos, muito obrigado!

No hay amor más grande que el que da la vida por sus amigos
(Numa Turcatti)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	9
2. REVISÃO DA LITERATURA	11
2.1 Resíduos eletrônicos.....	11
2.2 Baterias de íon-lítio	12
2.2.1 Desenvolvimento e avanços	14
2.2.2 Funcionamento	15
2.2.3 Materiais empregados.....	17
2.2.3.1 Cátodos.....	17
2.2.3.2 Ânodos.....	22
2.2.4 Desafios	23
2.3 Reações de interesse.....	24
2.4 Química do estado sólido.....	26
2.5 Química computacional.....	30
3. OBJETIVOS	32
3.1 Objetivo geral.....	32
3.2 Objetivos específicos	32
4. MATERIAL E MÉTODOS	33
4.1 Parâmetros gerais	33
4.2 Estudo do <i>bulk</i>.....	33
4.3 Estudo da superfície.....	34
4.4 Modelos de Adsorção.....	36
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
5.1 <i>Bulk</i>	38
5.2 Superfícies.....	41
5.2.1 Propriedades estruturais, energias de superfície e magnetismo	41
5.2.2 Propriedades eletrônicas	47
5.2.3 Propriedades morfológicas	53
5.3 Reação de evolução de hidrogênio.....	56
6. CONCLUSÃO.....	61
REFERÊNCIAS	63

LISTA DE FIGURAS

Figura 01. Densidades energéticas e de potência de diferentes dispositivos de armazenamento de energia	13
Figura 02. Comparação das densidades energéticas relativas ao volume e à massa de diferentes tipos de baterias	15
Figura 03. Representação do funcionamento de uma bateria secundária de íon-lítio	16
Figura 04. Célula unitária expandida do LiCoO_2 com estrutura R-3m (O3)	18
Figura 05. Diagrama de fases proposto para o Li_xCoO_2 de acordo com a quantidade de lítio presente na estrutura cristalina	19
Figura 06. Estruturas cristalinas das fases (a) H1-3 e (b) O1 do Li_xCoO_2 enfatizando o empilhamento de camadas observado em cada polimorfo	20
Figura 07. Configuração eletrônica esperada para sítios de cobalto com diferentes geometrias nas superfícies do LiCoO_2 . Ordenamentos magnéticos (a) LS, (b) IS e (c) HS	21
Figura 08. (a) Célula unitária expandida e (b) supercélula (3 x 3 x 3) do LiC_6	22
Figura 09. (a) Consumo global de lítio por setor de aplicação e (b) distribuição das reservas mundiais por país	23
Figura 10. Sistemas cristalinos existentes para células unitárias	26
Figura 11. Células unitárias de Bravais. P, C, I e F referem-se, respectivamente, a células unitárias simples (primitivas), de base centrada, de corpo centrado e de face centrada	27
Figura 12. EB (esquerda) e DOS (direita) para o LiCoO_2 obtida a partir de abordagens computacionais baseadas na DFT empregando um funcional B3LYP	29
Figura 13. Modelo genérico de superfície desenvolvido	35
Figura 14. Curva de energia vs. volume para o LiCoO_2 obtida a partir da equação de estado proposta por Birch-Murnaghan	39
Figura 15. Estrutura de bandas e densidade dos estados projetada para os materiais LiCoO_2 e LiC_6	41
Figura 16. Modelos de superfícies relaxadas para LiCoO_2 . Os modelos apresentados são supercélulas 3 x 3, empregadas para facilitar a visualização e representar visualmente o ambiente de coordenação de cada átomo	43
Figura 17. Proposta de configuração eletrônica dos átomos de cobalto expostos na direção de superfície (10-5). As esferas azul e vermelha representam os átomos de cobalto e de oxigênio, respectivamente	46

Figura 18. Estrutura de bandas e densidade dos estados projetada para as superfícies (001), (101) e (012) do LiCoO_2 obtidos. As áreas com fundo branco referem-se ao canal alfa de spin enquanto o canal beta é representado na região azul	48
Figura 19. Estrutura de bandas e densidade dos estados projetada para as superfícies (104), (10-5) e (107) do LiCoO_2 obtidos. As áreas com fundo branco referem-se ao canal alfa de spin enquanto o canal beta é representado na região azul	49
Figura 20. Estrutura de bandas e densidade dos estados projetada para as superfícies (110) e (018) do LiCoO_2 obtidos. As áreas com fundo branco referem-se ao canal alfa de spin enquanto o canal beta é representado na região azul	50
Figura 21. Potenciais de borda das bandas de valência (azul) e de condução (vermelho) para o <i>bulk</i> e superfícies do LiCoO_2 em relação a um eletrodo padrão de hidrogênio (NHE)	53
Figura 22. Árvore morfológica obtida através do modelo de Wulff-Gibbs para o LiCoO_2	54
Figura 23. Comparações entre morfologias teóricas e aquelas obtidas experimentalmente para o LiCoO_2	55
Figura 24. Visualização estrutural da adsorção de um átomo de hidrogênio na direção de superfície (104) do LiCoO_2	56
Figura 25. Análise da depleção de cargas após a adsorção de um átomo de hidrogênio na direção de superfície (104) do LiCoO_2 . As regiões branca e preta representam o acúmulo e a perda de densidade eletrônica, respectivamente	57
Figura 26. Visualização estrutural da adsorção de um segundo átomo de hidrogênio na direção de superfície (104) do LiCoO_2	58
Figura 27. Análise da depleção de cargas após a adsorção de um segundo átomo de hidrogênio na direção de superfície (104) do LiCoO_2 . As regiões branca e preta representam o acúmulo e a perda de densidade eletrônica, respectivamente	59
Figura 28. Formação da molécula de H_2 mediante interação dos hidrogênios previamente adsorvidos na direção de superfície (104) do LiCoO_2	59
Figura 29. Análise da depleção de cargas após a formação de H_2 mediante a adsorção de dois átomos de hidrogênio na direção de superfície (104) do LiCoO_2 . As regiões brancas representam o acúmulo de densidade eletrônica, enquanto as regiões pretas, a perda	60
Figura 30. Perfil termodinâmico da REH catalisada pelo LiCoO_2	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 01. Principais materiais empregados no desenvolvimento dos tipos diferentes componentes de baterias íon-lítio e suas porcentagens em massa	17
Tabela 02. Descrição da estrutura cristalina assumida pelo Li_xCoO_2 em função da quantidade de Li. R1 a R4 referem-se a regimes eletrônicos distintos do material	19
Tabela 03. Parâmetros de rede calculados para os materiais LiCoO_2 e LiC_6	38
Tabela 04. Comprimentos de ligação calculados para LiCoO_2 e LiC_6	38
Tabela 05. Young, Shear e <i>bulk modulus</i> calculados para LiCoO_2 e LiC_6	39
Tabela 06. Permissividades elétricas para LiCoO_2 e LiC_6	40
Tabela 07. Composição química, empilhamento de camadas (Z), números de coordenação (NC) e graus de distorção (Δ) dos sítios de cobalto expostos para as terminações superior e inferior das diferentes superfícies investigadas para o LiCoO_2 ; momento dipolo macroscópico para cada superfície (μ)	42
Tabela 08. Energias de superfície (γ) calculadas para as diferentes direções de superfície do LiCoO_2 e comparação de energia entre os diferentes ordenamentos magnéticos calculados ...	45
Tabela 09. <i>Band gap</i> e tipo de transição eletrônica observada para o <i>bulk</i> e superfícies do LiCoO_2	51
Tabela 10. Massas efetivas dos portadores de carga para o <i>bulk</i> e superfícies do LiCoO_2	51

RESUMO

O crescimento acelerado da produção de resíduos eletrônicos e da demanda por sistemas de armazenamento de energia torna indispensável o desenvolvimento de estratégias que promovam o reaproveitamento de materiais provenientes de baterias de íon-lítio. Nesse contexto, este trabalho teve como objetivo investigar, por meio de métodos de química computacional baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT), as propriedades estruturais, mecânicas, dielétricas, eletrônicas, magnéticas e superficiais do LiCoO_2 e do LiC_6 , bem como avaliar o potencial do LiCoO_2 reaproveitado para atuar na reação de evolução de hidrogênio. Inicialmente, foram caracterizadas as fases bulk dos materiais, obtendo-se parâmetros estruturais em excelente concordância com dados experimentais, além da confirmação da elevada estabilidade mecânica e do comportamento semicondutor do LiCoO_2 e metálico do LiC_6 . Posteriormente, modelos para as diferentes superfícies do LiCoO_2 foram construídos, relaxados e analisados quanto às suas energias de superfície, propriedades eletrônicas, morfologia e ordenamento magnético. Os resultados demonstraram que a redução da coordenação dos átomos de cobalto modifica significativamente as propriedades eletrônicas e magnéticas das superfícies, reproduzindo comportamentos já descritos na literatura e permitindo a caracterização de novas direções cristalográficas. A análise morfológica, realizada pelo modelo de Wulff-Gibbs, apresentou boa concordância com morfologias experimentalmente observadas para nanopartículas de LiCoO_2 . Por fim, foram investigadas as etapas de adsorção de prótons (conforme mecanismo de Volmer) sobre a direção de superfície (104), considerada uma das mais estáveis do material. As energias de adsorção e os valores de energia livre de Gibbs obtidos indicaram que as etapas avaliadas são termodinamicamente favoráveis, evidenciando o potencial do LiCoO_2 para catalisar a reação de evolução de hidrogênio. De maneira geral, os resultados demonstram que a metodologia empregada foi capaz de descrever de forma consistente as propriedades fundamentais dos materiais estudados, ampliando a compreensão sobre a relação entre estrutura, magnetismo e reatividade superficial do LiCoO_2 . Além disso, o trabalho evidencia que materiais provenientes de baterias de íon-lítio podem ser reaproveitados em aplicações de maior valor agregado, contribuindo para a economia circular, a mitigação dos impactos ambientais associados aos resíduos eletrônicos e o desenvolvimento de tecnologias voltadas à produção de energia limpa.

Palavras-chave: LiC_6 ; LiCoO_2 ; teoria do funcional da densidade; REH; reciclagem de resíduos eletrônico.

1. INTRODUÇÃO

Desde o final do século XVIII, com o início da Revolução Industrial, os combustíveis fósseis tornaram-se as principais fontes energéticas do mundo. Atualmente, matrizes como carvão mineral, petróleo e gás natural ainda constituem a parcela majoritária das fontes de energia globais. Entretanto, esses recursos, além de finitos na natureza, estão relacionados a diversas problemáticas ambientais devido à emissão de gases poluentes. Esses gases liberados estão associados a impactos no meio ambiente, tais como o a destruição da camada de ozônio, as mudanças climáticas e o aquecimento global, o que torna incessante a busca por novas matrizes energéticas limpas e renováveis¹.

Nesse contexto, a produção de hidrogênio desponta como uma das alternativas mais promissoras para complementar a matriz energética baseada em fontes renováveis. Considerado um combustível limpo, o hidrogênio apresenta elevada densidade energética e sua utilização em células a combustível resulta na formação de água como único produto, sem emissão direta de gases de efeito estufa. Entre as diferentes rotas de obtenção desse elemento, destaca-se a eletrólise da água, processo cuja eficiência depende diretamente da Reação de Evolução de Hidrogênio (REH). Entretanto, a cinética dessa reação ainda representa um desafio tecnológico, exigindo o desenvolvimento de materiais catalíticos eficientes, estáveis e de baixo custo^{2,3}.

Além de novas alternativas para geração de energia, tornaram-se primordiais os dispositivos de armazenamento energético, capazes de estocar energia de forma eficiente ao utilizarem-na sob demanda. T tamanha necessidade dá-se pelo desenvolvimento acelerado de novas tecnologias, principalmente dispositivos eletrônicos portáteis, carros elétricos e outros itens cada vez mais presentes em sociedade. Nesse cenário destacam-se as baterias, que armazenam a energia elétrica produzida por uma fonte externa em forma de energia eletroquímica⁴. Atualmente, as baterias de íon-lítio são as mais utilizadas no mundo, baseando-se na oxidação do lítio e na transferência de seus íons dentro do dispositivo. Pelo desenvolvimento dessa tecnologia, os pesquisadores John Goodenough, Stanley Whittingham e Akira Yoshino foram laureados com o Prêmio Nobel de Química de 2019. Embora seja uma tecnologia consolidada no mercado, pesquisadores ao redor do mundo têm se voltado ao estudo da composição química de seus cátodos e ânodos com objetivo de aprimorar os dispositivos atuais em termos de eficiência, preço e redução de prejuízos ao meio ambiente após o término de sua vida útil⁵.

Haja vista o desenvolvimento acelerado de tecnologias, a produção mundial de resíduos eletrônicos também cresceu exponencialmente. Considera-se resíduo eletrônico qualquer

material descartado proveniente de equipamentos elétricos ou eletrônicos. As baterias de íon-lítio, portanto, constituem uma parcela significativa de todo o resíduo eletrônico, estimando-se um montante de 464 mil toneladas descartadas mundialmente em 2025^{6,7}. Com o aumento da demanda por carros elétricos e novos dispositivos portáteis, projeta-se um aumento anual de 25% do descarte dessas baterias desde 2020⁷. Por isso, é extremamente relevante pesquisar-se novas alternativas para a reciclagem desses materiais.

A partir disso, o presente trabalho consiste em uma investigação teórico-computacional, baseada na teoria do funcional da densidade (DFT), das propriedades estruturais, eletrônicas, magnéticas, fotocatalíticas e reatividade de materiais componentes de cátodos (LiCoO_2) e ânodos (LiC_6) de baterias íon-lítio, visando a seu reaproveitamento. Dessa forma, tendo em vista a busca por novos eletrocatalisadores capazes de processar a REH, este trabalho avalia a aplicabilidade dos materiais propostos como catalisadores à reação de interesse.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Resíduos eletrônicos

O termo “resíduo eletrônico”, ou “lixo eletrônico”, abrange dispositivos elétricos ou eletrônicos descartados sem a intenção de reutilizá-los. Durante a pandemia de Sars-Cov-2, esses aparelhos tornaram-se ainda mais importantes para a sociedade, aumentando de forma exponencial sua demanda e, conseqüentemente, seu descarte. Durante o ano de 2022, estimou-se que, em todo o mundo, 62 milhões de toneladas de lixo eletrônico foram produzidas, o que representa um aumento de 16% em relação a 2019^{8,9}. Como comparação, esse valor equivale, em massa, a 10 milhões de carros populares.

De forma geral, apenas 17% do lixo eletrônico é devidamente coletado e reciclado. O baixo valor deve-se, principalmente, à falta de conscientização e infraestrutura, à presença de substâncias tóxicas e a desafios econômicos e logísticos que garantam a viabilidade do processo. O baixo reaproveitamento dá-se, sobretudo, pela dificuldade de se desmontar e separar componentes desses resíduos, já que são constituídos por matrizes de alta complexidade¹⁰. Alguns materiais presentes em resíduos eletrônicos são cabos, circuitos, metais, plásticos, telas e baterias, sendo potencialmente tóxicos ao meio ambiente⁹.

Nesse cenário, o Brasil é o maior produtor de resíduos eletrônicos na América do Sul. Embora não haja monitoramento governamental, estipulou-se que, em 2022, 11,4 kg de lixo eletrônico foram produzidos por habitante no país (totalizando 2,4 milhões de toneladas), o que corresponde a 4% de todo o montante gerado no mundo e 55% no continente. Isso representa um aumento de 58% em relação a 2016, demonstrando o impacto da pandemia de Sars-Cov-2 para essa realidade¹¹⁻¹³. Assim, contabilizando-se todo o continente americano, apenas os Estados Unidos estão à frente do Brasil nessa estatística, visto que produziram 7,2 milhões de toneladas naquele ano¹³. Dos montantes produzidos, avalia-se que apenas 2% dos resíduos eletrônicos sejam reciclados no Brasil, e se não há coleta pelo mercado informal, são descartados incorretamente em aterros sanitários¹¹.

Em consonância com o aumento do uso de dispositivos eletrônicos, a demanda por baterias de íon-lítio também cresceu exponencialmente. Estima-se que, em 2025, elas compuseram um mercado avaliado em 95 bilhões de dólares, com margem para crescimento anual de 16%⁶. Considera-se, na literatura científica, esses números são alavancados pela crescente demanda por veículos elétricos, dispositivos portáteis e outros sistemas que requerem

o uso de baterias, tendo o consumo de lítio, por exemplo, mais que duplicado na última década¹⁴.

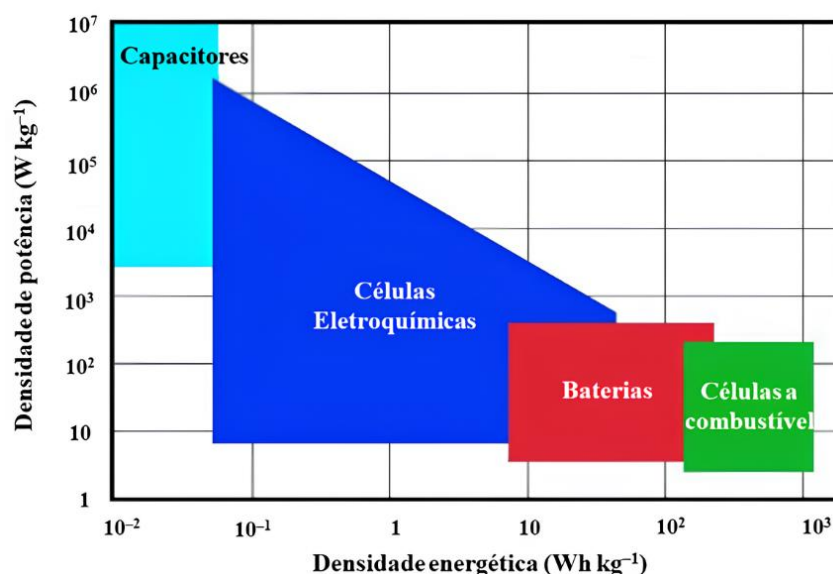
Com isso exposto, o descarte dessas baterias também cresceu exponencialmente. Acredita-se que, em 2025, 464 mil toneladas de baterias de íon-lítio tenham sido descartadas em todo o mundo, o que corresponde a um aumento de 85,6% em relação a 2020^{6,7}. Entretanto, desse montante, apenas 5% delas são recicladas corretamente. Seu mercado de reciclagem é estipulado, hoje, em 1,7 bilhões de dólares, com expectativa de crescimento para os próximos dez anos. Além disso, até 2040, espera-se gerar mais de 8 milhões de toneladas de baterias descartadas. Majoritariamente, quando encerram sua vida útil, esses dispositivos são descartados em aterros sanitários ou estocados, desperdiçando recursos naturais finitos e contaminando o meio ambiente⁷.

2.2 Baterias de íon-lítio

Tecnologias capazes de gerar energia dependem, principalmente, dos sistemas de armazenamento energético disponíveis. De forma geral, isso se dá devido à necessidade de se utilizar energia de forma ininterrupta, operando a frequências constantes⁴. Muitas das fontes renováveis são não-despacháveis, ou seja, não podem gerar energia sob demanda. Esse tipo de fonte opera apenas sob condições específicas, dependendo de fatores externos como intensidade do vento e incidência solar, por exemplo, e por isso é necessário estocar a energia produzida¹⁵.

Nesse cenário, as baterias figuram como o tipo de dispositivo de armazenamento de energia mais empregado, principalmente, em virtude de sua densidade energética superior a outros sistemas (Figura 01)^{4,15}. Enquanto capacitores são utilizados para armazenamento de potência elétrica, fornecendo voltagens variáveis e irregulares aos dispositivos de interesse, as células a combustível são, em geral, não recarregáveis. Isso torna as baterias extremamente necessárias às novas tecnologias, que exigem a estocagem de energia para atuarem isoladas de fontes específicas¹⁶. Assim, as baterias armazenam energia eficientemente e utilizam-na apenas quando necessário, apresentando voltagens de saída constantes e podendo ser recarregáveis⁴.

Figura 01. Densidades energéticas e de potência de diferentes dispositivos de armazenamento de energia.



Fonte: adaptado de Libich *et al.* (2018)¹⁵

A primeira bateria foi desenvolvida por Alessandro Volta, em 1800, reconhecida como a tecnologia pioneira a gerar corrente elétrica contínua. Inicialmente, não foram projetadas para serem recarregáveis, sendo conhecidas como baterias primárias. O funcionamento delas consiste, basicamente, no consumo total de seus reagentes através de reações irreversíveis, inutilizando-as após o uso. Embora tenham sido os primeiros dispositivos desse tipo desenvolvidos, ainda são empregadas em aparelhos simples como relógios, lanternas e rádios, feitas para serem descartadas quando sua energia esgota. Como exemplos desse tipo de baterias estão as células de Daniell (1836) e as de Leclanché (1866), baterias de zinco-carbono, alcalinas, entre outras¹⁶.

Posteriormente foram desenvolvidas as baterias secundárias, que são recarregáveis. Ao contrário das primárias, essas baterias são fundamentadas em reações reversíveis, permitindo, durante o processo de recarga, a restauração da atividade dos materiais que as compõem. Para isso, aplica-se entre seus polos uma diferença de potencial maior que a voltagem da bateria, gerando uma corrente elétrica oposta ao sentido de descarga^{16,17}. As primeiras baterias desse tipo foram as de chumbo-ácido (1859), níquel-cádmio (1899) e níquel-hidreto metálico (década de 1980), que, presentemente, dividem espaço na indústria com as baterias de íon-lítio (1977), consideradas as mais promissoras do ramo⁴. As baterias secundárias estão na vanguarda da tecnologia, principalmente pelas altas taxas de conversão energética e densidades de carga. Além disso, apresentam flexibilidade em suas configurações energéticas, podendo ser

empregadas em dispositivos diversos como veículos elétricos, aparelhos celulares, computadores, entre outros¹⁷.

2.2.1 Desenvolvimento e avanços

Nesse contexto, materiais baseados em lítio fomentam as principais pesquisas relacionadas ao desenvolvimento de baterias. Desde sua descoberta, em 1817, percebeu-se o potencial desse metal alcalino de atuar como ânodo, já que apresenta baixo potencial de redução, alta capacidade específica e baixa densidade. Em 1958, descobriu-se que o lítio pode promover transporte iônico sem reagir com eletrólitos orgânicos, aumentando-se o interesse sobre o metal. Baterias primárias de lítio, com ânodo metálico do elemento, começaram a ser comercializadas na década de 1970, empregando MnO_2 e CuO ¹⁸ como cátodos.

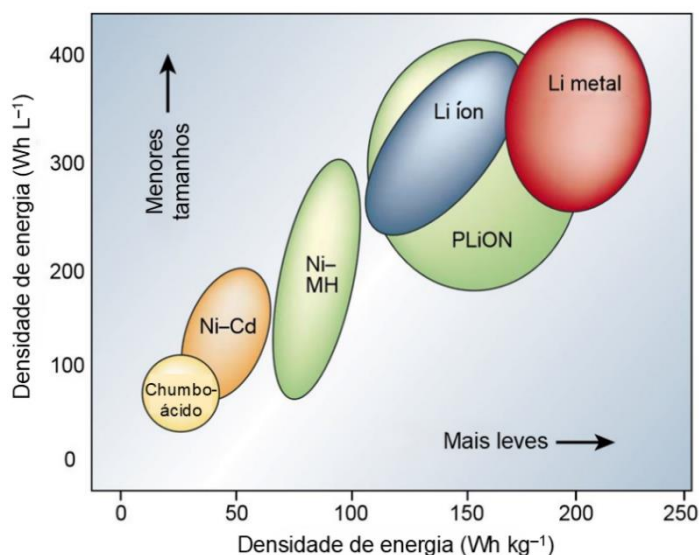
Com o desenvolvimento de novas tecnologias, a química de intercalação de íons, estudada desde 1841, voltou ao interesse de pesquisadores na área de baterias na década de 1960. Algumas exigências aos materiais empregados neste ramo são a cristalinidade, a presença de vacâncias na rede cristalina e a reversibilidade entre intercalação e remoção dos íons na estrutura¹⁸. A ideia de intercalar íons Li^+ entre cátodo e ânodo foi proposta por Armand na década de 1970. Antes disso, parte do ânodo de lítio metálico desfazia-se durante a descarga, reconfigurando-se durante o carregamento¹⁸. Isso gerava problemas ao sistema como reações entre lítio e eletrólito, queda do ciclo de vida útil e formação de dendritos anódicos inflamáveis. Inclusive, por medidas de segurança, a comercialização de baterias contendo esses ânodos foi descontinuada^{16,19}. Armand, por conta do movimento cíclico do lítio nesse sistema, cunhou a proposta “bateria cadeira de balanço”, que evoluiu às baterias de íon-lítio hoje existentes¹⁸.

De tal modo, impulsionado pelo maior entendimento sobre a intercalação do lítio em diferentes materiais, baterias secundárias do metal passaram a ser desenvolvidas^{18,19}. Em 1976, Stanley Whittingham desenvolveu a primeira bateria secundária de íon-lítio, composta por um ânodo de lítio metálico e um cátodo de TiS_2 . A partir de 1980, o grupo de pesquisa de John Goodenough passou a utilizar dióxidos de metais de transição como cátodos, obtendo sucesso com o material lamelar LiCoO_2 . Esse sólido dispensa a utilização de um ânodo de lítio metálico como era comumente empregado. Utilizando-se ânodos carbonáceos, cujas aplicabilidades foram testadas por Akira Yoshino em 1987, essa bateria passou a ser comercializada em 1991 pela empresa Sony^{19,20}.

Em comparação a outras tecnologias, as baterias propostas apresentam incremento de custo-benefício quanto à densidade energética, ao volume e à massa (Figura 02)²⁰. Além disso,

é notável a rapidez com que esses dispositivos descarregam suas cargas acumuladas, promovendo altos valores de corrente elétrica em curtos espaços de tempo. Também, destaca-se a quantidade de ciclos de carga e descarga que podem ser realizados sem comprometer a eficiência energética da bateria²¹. A segurança do emprego dessa classe de baterias foi demonstrada por Akira Yoshino, garantindo a comercialização desses dispositivos. Em reconhecimento a sua contribuição, Yoshino foi laureado, junto a John Goodenough e Rachid Yazami, com um prêmio pelo desenvolvimento de tecnologias ambientalmente seguras. Finalmente, em virtude da relevância das baterias secundárias de íon-lítio, além do impacto científico dos conhecimentos produzidos, o Prêmio Nobel de Química de 2019 foi conferido aos pesquisadores Stanley Whittingham, John Goodenough e Akira Yoshino²⁰.

Figura 02. Comparação das densidades energéticas relativas ao volume e à massa de diferentes tipos de baterias.



Fonte: adaptado de Deng (2015)²⁰

2.2.2 Funcionamento

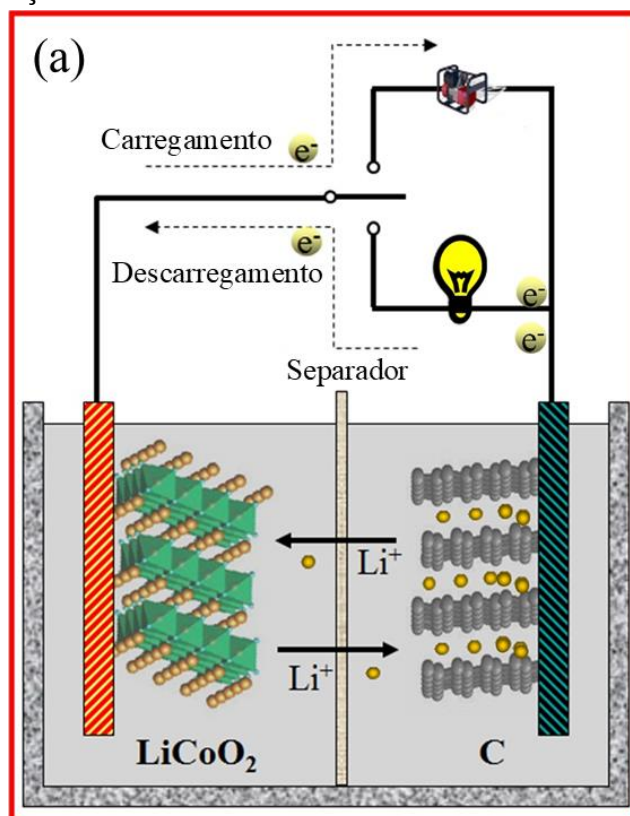
O funcionamento dessas baterias consiste na conversão entre energias química e elétrica, sendo constituídas por quatro componentes principais: cátodo (polo positivo), ânodo (polo negativo), eletrólito e separador. Durante a descarga, o lítio presente no ânodo é oxidado, gerando uma corrente elétrica no circuito externo ao qual a bateria está conectada. Os íons Li^+ migram, via eletrólito, até o cátodo, onde são intercalados. A corrente elétrica, utilizada externamente para realizar trabalho, também é direcionada ao cátodo, reduzindo-o.

Considerando-se um ânodo de grafite (C_6) e um cátodo de $LiCoO_2$, por exemplo, as semirreações que ocorrem durante a descarga (sentido direto) são apresentadas nas Equações 01 a 03^{16,20}. A bateria carregada, portanto, contém uma quantidade inicial x de lítio presente no ânodo de grafite, oxidada e transportada ao cátodo pelo eletrólito líquido¹⁶. Vale ressaltar que nem todo o lítio presente na bateria participa do processo, sendo a parcela não envolvida essencial para garantir a integridade estrutural dos materiais empregados e a reversibilidade do sistema²². Por essa razão que, durante a descarga, a composição do cátodo é representada por $Li_{1-x}CoO_2$. Ao longo da recarga, por sua vez, ocorre o processo contrário (sentido inverso).

Ânodo	$Li_xC_6 \rightleftharpoons x Li^+ + x e^- + C_6$	Equação 01
Cátodo	$x Li^+ + x e^- + Li_{1-x}CoO_2 \rightleftharpoons LiCoO_2$	Equação 02
Reação Global	$Li_xC_6 + Li_{1-x}CoO_2 \rightleftharpoons C_6 + LiCoO_2$	Equação 03

Por fim, a diferença de potencial entre as reações eletroquímicas que ocorrem no cátodo e no ânodo equivale à voltagem da bateria¹⁶. A Figura 03 apresenta uma representação esquemática do funcionamento de uma bateria de íon-lítio moderna.

Figura 03. Representação do funcionamento de uma bateria secundária de íon-lítio.



Fonte: Adaptado de Deng (2015)²⁰

2.2.3 Materiais empregados

De modo geral, a composição química dos componentes de uma bateria de íon-lítio varia pouco, exceto pelo cátodo e ânodo, que podem ser modificados de acordo com a necessidade específica de aplicação. O eletrólito, geralmente uma solução orgânica de algum sal de lítio, realiza o transporte iônico entre os polos positivo e negativo da bateria; enquanto o separador impede o contato entre eles, prevenindo, portanto, possíveis curtos-circuitos. Componentes como caixa, folhas, coletores e pasta não apresentam significativa importância quanto ao desempenho da bateria, apenas quanto ao volume ocupado e sua massa final. A Tabela 01 compila os materiais mais comumente empregados, bem como seus percentuais mássicos no dispositivo.

Tabela 01. Principais materiais empregados no desenvolvimento dos tipos diferentes componentes de baterias íon-lítio e suas porcentagens em massa.

Componente da bateria	% (m/m)	Materiais empregados
Caixa	~ 25	Plásticos, aços
Cátodo	~ 27	LiCoO ₂ , Li(Mn _x Co _y Ni _z)O ₂ , LiMn ₂ O ₄ , LiNiO ₂ , LiFePO ₄ , Li(Al _x Co _y Ni _z)O ₂
Ânodo	~ 17	Grafite, Li ₄ Ti ₅ O ₁₂
Folhas e coletores	~ 13	Cobre, alumínio
Eletrólito	~ 10	Soluções de LiPF ₆ , LiBF ₄ , LiClO ₄ e LiSO ₂ dissolvidos em carbonatos de propileno, etileno ou dimetilsulfóxido
Separador	~ 4	Polipropileno microporoso
Pasta	~ 4	Fluoreto de polivinilideno

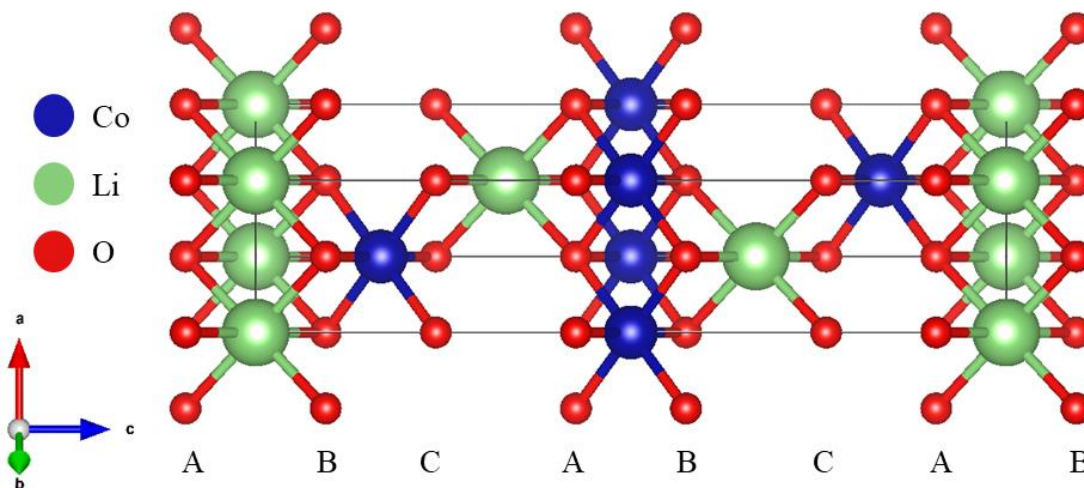
Fonte: adaptado de Yanamandra *et al.* (2022)⁵

2.2.3.1 Cátodos

Desde o início da comercialização de baterias íon-lítio, em 1991, o LiCoO₂ configura o material mais empregado como cátodo em baterias de íon-lítio. Hoje em dia, está presente, majoritariamente, em dispositivos portáteis como aparelhos celulares^{22,23}. Sua estrutura cristalina apresenta um arranjo lamelar do tipo α -NaFeO₂, com grupo espacial R-3m (166). Além disso, é comum referir-se a essa estrutura como sendo do tipo O3, em que O indica que os átomos de lítio ocupam sítios octaédricos (ligando-se a seis átomos de oxigênio); e 3 refere-

se ao empilhamento *AB CA BC* dos átomos de oxigênio na estrutura^{22,24}, como elucidado na Figura 04.

Figura 04. Célula unitária expandida do LiCoO_2 com estrutura $R\bar{3}m$ (O3).



Fonte: o autor (2026)

A diferença de raio iônico e de carga entre os íons Co^{3+} e Li^+ torna a ordenação catiônica da estrutura bem definida, o que é fundamental para difusão e condutividade iônica bidimensional do lítio nas camadas interlamelares¹⁹. Como principais características desse cátodo estão os altos valores de capacidade teórica e real, densidades mássica, volumétrica e energética, voltagem de operação, entre outros²².

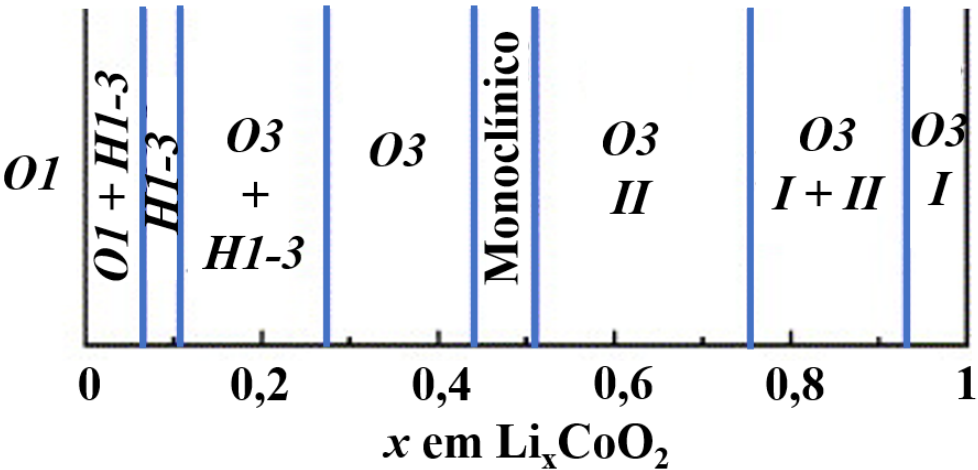
Materiais utilizados em cátodos seguem, geralmente, os mesmos princípios do LiCoO_2 , apostando-se na intercalação de íons Li^+ nas estruturas. Em sua classe (de óxidos metálicos lamelares) desenvolveram-se cátodos como LiNiO_2 , LiMnO_2 , $\text{LiMn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}_2$ (NMC) e $\text{LiAl}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}_2$ (NCA). Também foram criadas novas categorias, como sólidos baseados em estruturas do tipo espinélio, com destaque ao LiMn_2O_4 ; e do tipo olivinas, principalmente o LiFePO_4 . Cada um apresenta suas particularidades, dividindo o mercado de baterias de íon-lítio com o LiCoO_2 ¹⁶.

Conforme mencionado anteriormente, nas baterias íon-lítio, a estrutura do LiCoO_2 é comumente representada como Li_xCoO_2 . Isso acontece porque, à medida que se varia a quantidade de lítio nas camadas interlamelares ($0 \leq x \leq 1$), o material passa por transições de fase conhecidas. Inclusive, é por isso que, para o funcionamento de baterias, o valor de x deve ser maior que 0,5, já que abaixo dessa condição pode haver desprendimento irreversível de O_2 da estrutura. Em um cenário em que há remoção de lítio do material (partindo-se de $x = 1$), por exemplo, o Co^{3+} (configuração eletrônica d^6) passa a ser oxidado. Assim, elétrons presentes em

seus orbitais t_{2g} (totalmente preenchidos) começam a ser removidos. Entretanto, há uma sobreposição energética entre esses orbitais e a banda do oxigênio composta por seus orbitais 2p. A remoção dos elétrons, dessa forma, não está localizada sob orbitais t_{2g} puros do cobalto, e sim da sobreposição, o que contribui para a oxidação do oxigênio e, conseqüentemente, para a formação de espécies oxidadas do elemento, como radicais O^- ou sua liberação na forma de O_2 ^{19,22}.

Sabendo-se disso, alguns estudos propuseram diagramas de fases para o Li_xCoO_2 . Em geral, quando $0,5 < x \leq 1$, o material mantém sua estrutura característica R-3m, apenas sofrendo alterações do seu perfil magnético e, possivelmente, distorções monoclinicas nesse intervalo (Figura 05 e Tabela 02)^{25,26}. As transições de fase, assim, estão mais associadas a distorções existentes nas estruturas frente a um modelo R-3m ideal, além de possíveis mudanças quanto aos regimes eletrônicos do material.

Figura 05. Diagrama de fases proposto para o Li_xCoO_2 de acordo com a quantidade de lítio presente na estrutura cristalina.



Fonte: adaptado de Chen; Dahn (2004)²⁵

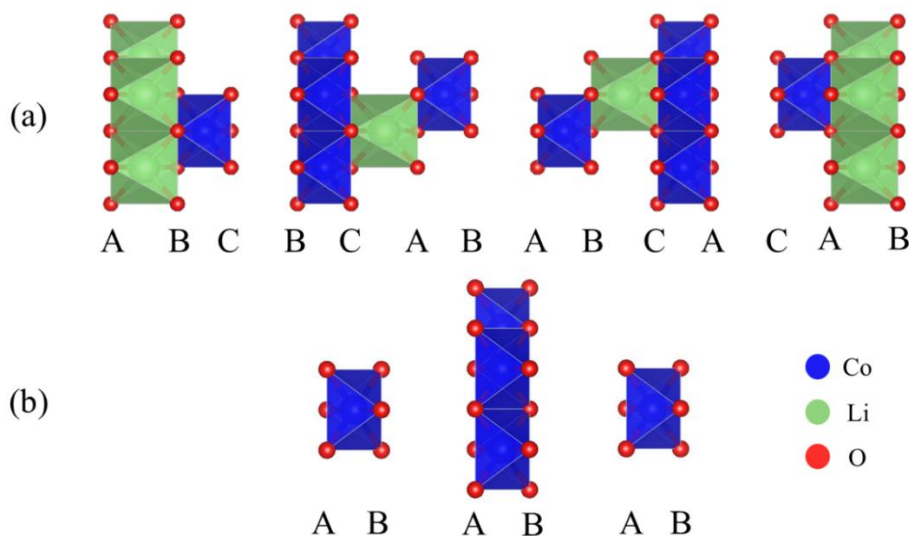
Tabela 02. Descrição da estrutura cristalina assumida pelo Li_xCoO_2 em função da quantidade de Li. R1 a R4 referem-se a regimes eletrônicos distintos do material.

x em Li_xCoO_2	Tipo de estrutura	Grupo espacial	a / Å	b / Å	c / Å
0	O1	P-3m1	2,820	2,820	4,238
0,12	H1-3	R-3m	2,821	2,821	27,13
0,35	O3-R ₄	R-3m	2,809	2,809	14,44
0,40	O3-R ₃	R-3m	2,810	2,810	14,44
0,50	O3-M	P2/m	4,866	2,810	5,058
0,70	O3-R ₂	R-3m	2,812	2,812	14,28
1,00	O3-R ₁	R-3m	2,814	2,814	14,05

Fonte: adaptado de Motohashi *et al.* (2009)²⁶

Portanto, percebe-se que, na faixa de interesse para baterias de íon-lítio, o grupamento R-3m, com empilhamento O3, é o mais representativo. As fases H1-3 e O1 (Figura 06) são presentes apenas em processos de remoção intensa de lítio da estrutura. A primeira representa um empilhamento híbrido entre O3 e O1, como se houvesse remoções específicas de camadas de lítio da estrutura O3 (alternando-se camadas de Li e vacâncias). O arranjo O1, por sua vez, equivale à remoção total de lítio da estrutura²⁵.

Figura 06. Estruturas cristalinas das fases (a) H1-3 e (b) O1 do Li_xCoO_2 enfatizando o empilhamento de camadas observado em cada polimorfo.



Em relação a sua estrutura eletrônica, resultados recentes indicam o LiCoO_2 como um material um semiconductor, apresentando um *band gap* (diferença de energia entre as bandas de condução e de valência) diretamente associado à diferença de energia entre os orbitais t_{2g} e e_g dos átomos de cobalto. Experimentalmente, são reportados valores de 2,1 e 2,7 eV²⁷.

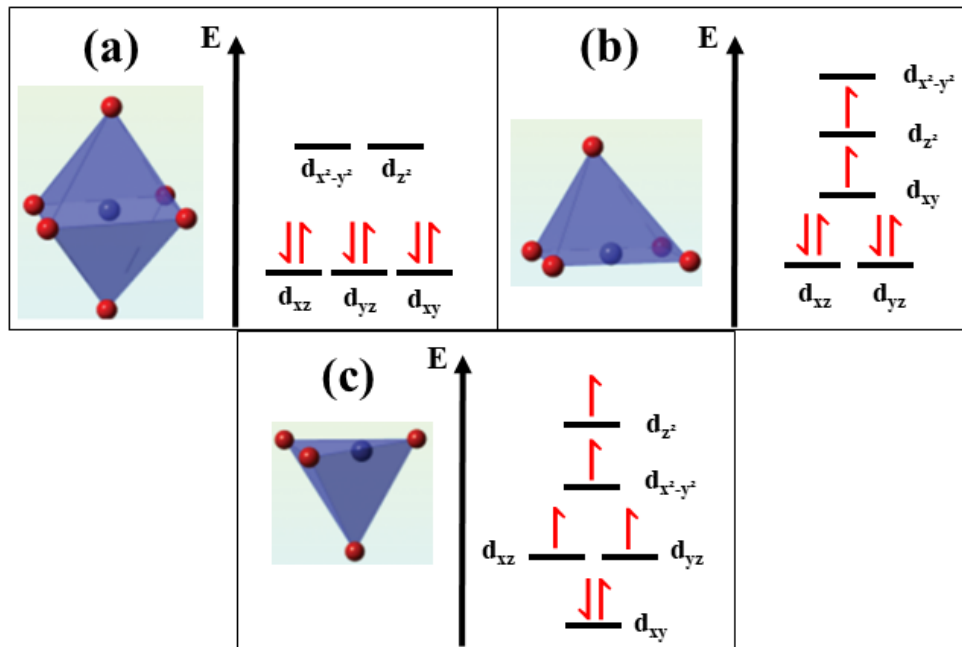
Uma vez que sua aplicação se dá majoritariamente na forma de cátodo, as superfícies desse material foram amplamente discutidas ao longo dos anos²⁸. Para exemplificar, em busca de suprir as novas demandas energéticas, muitos trabalhos desenvolveram eletrodos contendo cátodos miniaturizados, utilizando micro e nanopartículas de LiCoO_2 . Em geral, os materiais particulados apresentam terminações predominantes com índice *hkl* (001) e (104). As superfícies obtidas nesse caso, não possuem sítios de Co expostos, resultando em *clusters* $[\text{CoO}_6]$ similares aos observados par ao material na fase *bulk*, não apresentando propriedades superficiais relevantes²⁹.

Em contrapartida, as direções de superfície mais reportadas na literatura científica são aquelas de índices *hkl* (104), (012), (018) e (110), que apresentam propriedades superficiais

significativas devido ao menor número de coordenação do centro metálico. Inicialmente, percebeu-se que, à medida que nanomateriais de LiCoO_2 com dimensões menores que 50 nm eram sintetizados, sua susceptibilidade magnética aumentava consideravelmente. Alguns autores atribuíram esse comportamento à possível presença de Co^{2+} nessas superfícies, o que não foi comprovado experimentalmente. Postulou-se, então, que o cobalto dessas terminações assume ordenamentos magnéticos específicos devido a existências de ligações faltantes, que são originadas pelas vacâncias de oxigênio circunvizinhas do sítio metálico.

Na estrutura do *bulk* (e na direção de superfície (001)), mantém-se um estado denominado “*low spin*” (LS), no qual os elétrons estão completamente emparelhados. Nas direções de superfícies em que o centro metálico apresenta número de coordenação igual a 5 ((104) e (012)), propõe-se um ordenamento chamado de “*intermediate spin*” (IS). Por fim, para superfícies com *clusters* $[\text{CoO}_4]$ expostos (superfície (110)), propõe-se um ordenamento “*high spin*” (HS)^{29–31}. Isso se dá, principalmente, por conta das geometrias assumidas pelos sítios metálicos: octaédrica, piramidal de base quadrada e tetraédrica distorcida, respectivamente (Figura 07).

Figura 07. Configuração eletrônica esperada para sítios de cobalto com diferentes geometrias nas superfícies do LiCoO_2 . Ordenamentos magnéticos (a) LS, (b) IS e (c) HS.



Fonte: adaptado de Qian *et al.*²⁹

Ao longo dos anos, abordagens experimentais e computacionais foram empregadas para determinar os estados magnéticos fundamentais das principais superfícies o LiCoO_2 . Os

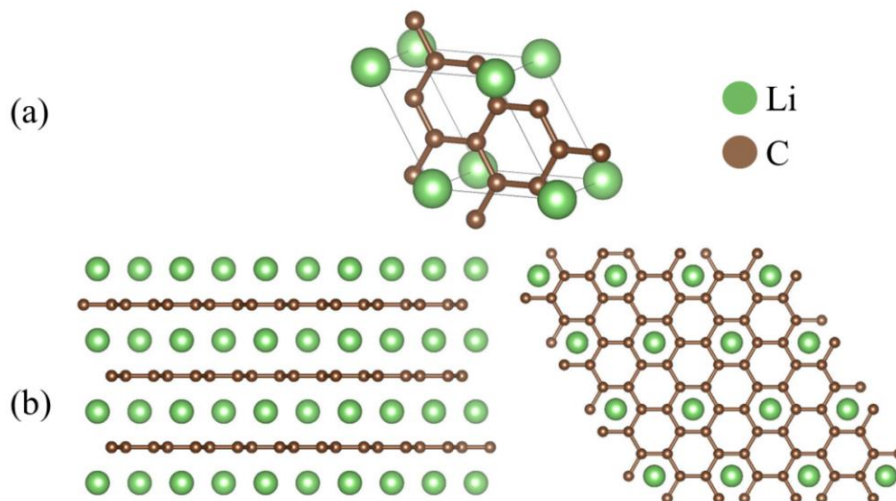
resultados reportados indicam a presença de elétrons desemparelhados para esses sistemas, estando de acordo com as previsões feitas para os estados IS e HS^{29–31}.

2.2.3.2 Ânodos

Os materiais empregados como ânodos em baterias de íon-lítio, por sua vez, também evoluíram ao longo do tempo. Como citado, o lítio metálico compunha a maioria dos ânodos utilizados inicialmente. Nessas baterias, entretanto, havia perda significativa de capacidade energética, principalmente por conta do crescimento de dendritos na superfície do ânodo. Essas falhas, muitas vezes, perfuravam o separador e cresciam até o cátodo, promovendo um curto-circuito interno.

Atualmente, os ânodos mais utilizados são carbonáceos, com destaque ao LiC_6 (Figura 08), que apresenta estrutura $P6/mmm$ (grupo espacial 191). Nessa estrutura, assim como nos cátodos, também é possível intercalar íons de lítio sem mudança do perfil cristalino, com acréscimo máximo de 10,4% do volume em relação ao grafite original. O material apresenta propriedades relevantes como excelente transporte iônico, alta estabilidade mecânica e baixo potencial de intercalação e remoção do lítio (0,2 V vs. Li/Li^+). Isso é crucial, uma vez que os eletrólitos comumente empregados degradam a partir de 0,8 V (vs. Li/Li^+), além de que isso permite atingir uma grande diferença de potencial entre cátodo e ânodo e, conseqüentemente, altos valores de voltagem das baterias. Por fim, uma de suas principais características é sua condutividade metálica, alcançada devido ao preenchimento de orbitais π^* do grafeno pelos elétrons 2s dos átomos de lítio^{32,33}.

Figura 08. (a) Célula unitária expandida e (b) supercélula (3 x 3 x 3) do LiC_6 .

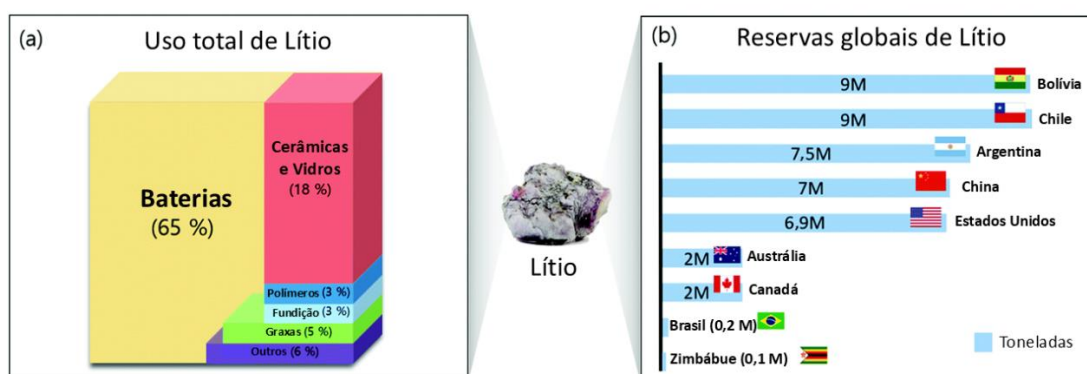


Fonte: o autor (2026)

2.2.4 Desafios

Por mais que significativos avanços quanto ao armazenamento de energia tenham sido alcançados, sabe-se que essa tecnologia carrega diversas problemáticas ainda não resolvidas. As reservas de lítio, por exemplo, não são distribuídas de forma uniforme no mundo, sendo um elemento limitado. Sua extração é realizada a partir de quatro principais compostos, encontrados em salmouras, minerais e argilas, com reserva global estimada em 86 milhões de toneladas^{5,14}. Além disso, para produzir uma tonelada de lítio são necessárias 250 toneladas de minerais, 750 toneladas de salmoura e 1900 toneladas de água, o que evidencia o impacto ambiental de sua extração. Em nível de comparação, para produzir a mesma quantidade de lítio, seriam necessárias apenas 28 toneladas de baterias recicladas³⁴. A Figura 09 compila informações a respeito das reservas naturais e da utilização do lítio na indústria.

Figura 09. (a) Consumo global de lítio por setor de aplicação e (b) distribuição das reservas mundiais por país.



Fonte: adaptado de Bae; Kim (2021)¹⁴

Atualmente, estima-se que menos de 1% do lítio utilizado é reciclado, o que é insustentável à indústria de baterias de íon-lítio^{5,14}. Ademais, os cátodos utilizados nesses dispositivos empregam metais potencialmente tóxicos ao meio ambiente, como níquel, cobalto e manganês, além de eletrólitos líquidos potencialmente inflamáveis. O cobalto, por exemplo, também apresenta restrições quanto a sua distribuição, com 70% de toda produção concentrada na República Democrática do Congo^{7,34}. Por esses motivos, cada vez mais estudos buscam promover a reciclagem e o reaproveitamento desses materiais, apontando possíveis aplicações que justifiquem financeiramente o seu reuso, incentivando assim a indústria global.

O Brasil, nesse cenário, também não promove, significativamente, a reciclagem dessas baterias, contando com apenas três ou quatro empresas atuando no ramo em território nacional.

Além disso, a legislação do país é desatualizada frente ao assunto, tratando apenas sobre logística reversa e obrigações referentes a baterias descartadas de chumbo-ácido. Essas leis não podem ser, simplesmente, estendidas às baterias de íon-lítio, e a problemática requer legislações específicas a essa realidade em âmbito nacional^{12,21}.

A reciclagem das baterias de íon-lítio se dá, de forma geral, a partir de dois principais processos consolidados na indústria: pirometalurgia e hidrometalurgia. Antes de tudo, realiza-se um pré-tratamento visando separar seus componentes e descarregar as células, diminuindo o volume do material tratado. Para isso, empregam-se técnicas específicas ao processo que será adotado posteriormente^{16,21}. A pirometalurgia utiliza altas temperaturas para fundir metais de interesse, reduzindo cobre, cobalto, ferro e níquel a suas formas elementares; enquanto alumínio, lítio e manganês formam sólidos impuros a serem extraídos. Esse processo, assim, não é capaz de reciclar lítio de forma economicamente viável. A hidrometalurgia, por sua vez, utiliza soluções aquosas ácidas (H_2SO_4 , HCl , HNO_3) e agentes redutores (H_2O_2) para lixiviar os metais das estruturas. Após isso, realizam-se reações de precipitação, manipulando-se o pH da solução para obter os produtos de interesse^{16,34}. Dentre algumas desvantagens desses processos estão a geração de resíduos tóxicos, necessidade de purificação posterior e altos custos^{16,21}.

Nessa perspectiva, o presente trabalho tem como foco o estudo de materiais relacionados a baterias de íon-lítio, potencialmente presentes em lixo eletrônico, de modo a revelar possíveis aplicações tecnológicas como emprego no desenvolvimento de eletrocatalisadores, células a combustível e fotocatalisadores para a degradação de contaminantes emergentes, entre outros. Contribui-se, portanto, com a busca por novos catalisadores eficientes economicamente, amigáveis ao meio ambiente e sustentáveis, reaproveitando-se, para isso, materiais presentes em lixo eletrônico.

2.3 Reações de interesse

Conforme mencionado, este trabalho avalia, visando seu reaproveitamento em diferentes finalidades, o potencial tecnológico dos materiais empregados em baterias íon-lítio. Voltando-se à geração de energia renovável, diversas estratégias químicas são empregadas visando promover a produção através de fontes limpas. Atualmente, a principal metodologia química estudada para tal propósito é a quebra eletrocatalítica ou fotocatalítica da molécula de água, responsável por gerar os gases oxigênio e hidrogênio. A reação é composta por duas semirreações de oxirredução: a anódica, chamada reação de evolução de oxigênio (REO); e a

catódica, chamada reação de evolução de hidrogênio (REH)¹. Em especial, a REH é altamente valorizada pela produção de gás hidrogênio, considerado um dos combustíveis limpos mais promissores dentre as principais matrizes energéticas renováveis.

Meio Alcalino	Ânodo	$4 \text{ OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O} + 4 \text{ e}^-$	Equação 04
	Cátodo	$4 \text{ H}_2\text{O} + 4 \text{ e}^- \rightarrow 4 \text{ OH}^- + 2 \text{ H}_2$	Equação 05
Meio Ácido	Ânodo	$2 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4 \text{ H}^+ + 4 \text{ e}^-$	Equação 06
	Cátodo	$4 \text{ H}^+ + 4 \text{ e}^- \rightarrow 2 \text{ H}_2$	Equação 07
Reação Global		$2 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 2 \text{ H}_2$	Equação 08

Entretanto, a quebra eletrocatalítica da água requer a aplicação de potenciais elétricos elevados, além de ser onerosa por conta dos eletrodos necessários para processar as semirreações. Assim como a REO, a REH requer eletrodos de alto custo econômico e escassos para que apresente máxima eficiência, como os de platina, rutênio e paládio. Por isso, cientistas dedicam-se ao desenvolvimento de novos eletrocatalisadores capazes de processar essa reação. Em 2007, por exemplo, resultados significativos foram alcançados utilizando-se MoS_2 , principalmente por conta de sua estrutura bidimensional e pela presença de elementos negativamente carregados, favorecendo a aproximação de prótons em relação a catalisadores metálicos neutros^{2,3}.

Como consenso, sabe-se que a REO é facilitada em meios alcalinos, enquanto a REH, em meios ácidos. Para a evolução de hidrogênio isso se dá porque o potencial de redução do íon H^+ é maior que o da molécula de água³. Em geral, o mecanismo da REH inicia-se pela adsorção desse íon na superfície do eletrocatalisador, recebendo um elétron da superfície adsorvente (M) para formar um átomo de hidrogênio adsorvido. Essa etapa, chamada reação de Volmer, é seguida de duas possíveis etapas: a reação de Tafel, em que esse átomo reage com outro átomo de hidrogênio próximo a ele gerado de forma análoga; ou a reação de Heyrovsky, em que um íon H^+ , também com recepção de elétron oriundo do adsorvente, reage com o átomo formado anteriormente. Em ambos os casos, forma-se a molécula de H_2 como produto final da reação^{2,35}.

Reação de Volmer	$\text{H}^+ + \text{M} + \text{e}^- \rightarrow \text{MH}$	Equação 09
Reação de Tafel	$2 \text{ MH} \rightarrow 2 \text{ M} + \text{H}_2$	Equação 10
Reação de Heyrovsky	$\text{MH} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{M} + \text{H}_2$	Equação 11

O presente trabalho, por sua vez, avalia a possibilidade de processar a reação de Volmer em superfícies dos materiais LiCoO_2 , visando reaproveitá-los quando descartados como lixo eletrônico.

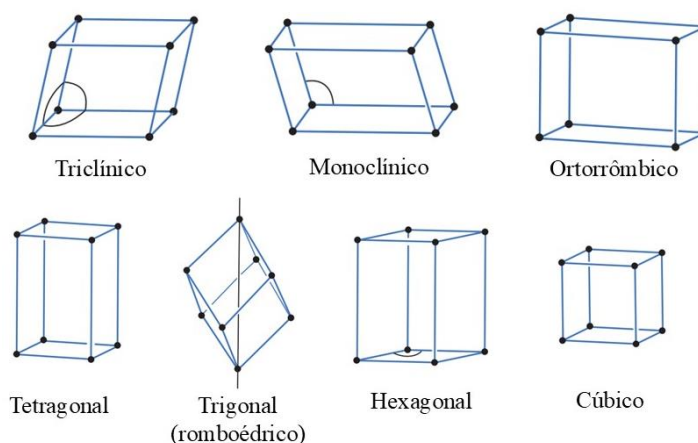
2.4 Química do estado sólido

Atualmente, materiais do estado sólido são amplamente empregados em dispositivos eletrônicos e processos industriais. De tal modo, o desenvolvimento de novos materiais é uma área extremamente promissora, sendo a principal responsável pela proposta de novos aparatos ou aprimoramento das tecnologias já disponíveis.

Dentre as diversas classificações em estado sólido, a mais abrangente refere-se ao grau de simetria propagado ao longo da estrutura de um material. Sólidos amorfos não apresentam ao decorrer de suas estruturas e, por esse motivo, modelos utilizados para interpretar esses sólidos requerem um grande número de átomos para descrevê-los adequadamente; quase-cristais, por sua vez, apresentam simetria de curto e médio-alcance; enquanto sólidos cristalinos apresentam elevado grau de simetria, sendo caracterizados por um arranjo periódico de seus átomos. Para esse tipo de sólidos, a simetria pode ser descrita translacionalmente a partir da repetição de um conjunto mínimo de átomos: a célula unitária^{36,37}.

As células unitárias enquadram-se em sete possíveis sistemas cristalinos, os quais apresentam parâmetros de rede característicos, sendo esses os tamanhos dos vetores de rede (a , b e c) e os ângulos (α , β e γ). Em ordem crescente de simetria, os sistemas existentes são: triclinico, monoclinico, ortorrômbico, trigonal (romboédrico), hexagonal, tetragonal e cúbico (Figura 10)³⁶.

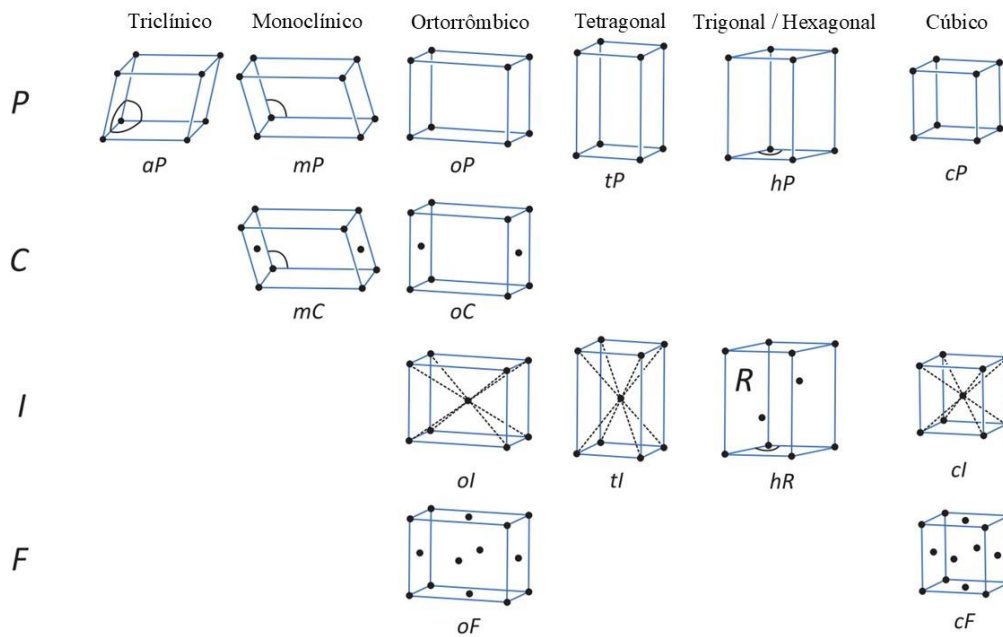
Figura 10. Sistemas cristalinos existentes para células unitárias.



Fonte: adaptado de Hoffmann (2023)³⁶.

De acordo com o arranjo dos seus átomos, as células unitárias são classificadas em quatro tipos distintos: simples, de corpo centrado, de face centrada ou de base centrada. A combinação entre os sete sistemas cristalinos e os quatro tipos de centralização da célula unitária dá origem às quatorze redes de Bravais (Figura 11). A partir destas, de acordo com as possíveis operações de simetria que podem ser aplicadas às células unitárias, obtém-se os duzentos e trinta grupos espaciais existentes^{36,37}.

Figura 11. Células unitárias de Bravais. P, C, I e F referem-se, respectivamente, a células unitárias simples (primitivas), de base centrada, de corpo centrado e de face centrada.



Fonte: adaptado de Hoffmann (2023)³⁶.

Em virtude do grande número de átomos que constituem o material, a estrutura eletrônica dos sólidos é bastante complexa. Surge, nesse contexto, a Teoria de Bandas, capaz de descrever o comportamento dos níveis eletrônicos em função da periodicidade dos sólidos. A descrição fornecida por tal teoria indica que os níveis eletrônicos de um sólido são descritos por estados contínuos de energia, chamadas de bandas de valência (BV) e de condução (BC). A BV inclui os estados menos energéticos e, por esse motivo, são parcialmente ou inteiramente ocupados por elétrons. A BC, em contrapartida, refere-se a estados de maior energia sem ocupação eletrônica. A teoria de bandas se faz necessária devido à inexistência da localização de orbitais (observada em sistemas moleculares) e, principalmente, à necessidade de reproduzir adequadamente o efeito da periodicidade sobre a estrutura eletrônica, fatores que impedem a

descrição da estrutura eletrônica a partir da Teoria do Orbital Molecular^{36,37}. Pode-se estabelecer então, de modo simplificado, que a teoria das bandas é um resultado da descrição mecânico-quântica dos níveis de energia em um sólido a partir do teorema de Bloch que reproduz a periodicidade a partir de operações translacionais usando o número quântico k .

A diferença de energia entre a BV e a BC é chamada de *band gap* e, a partir dessa, pode-se conhecer diferentes propriedades de materiais, bem como a sua condutividade elétrica e sua interação com a radiação eletromagnética. Sólidos com valores de *band gap* maiores que 4 eV são considerados isolantes; entre 0,3 e 4 eV, semicondutores; e abaixo de 0,3 eV, condutores. Portanto, a condução elétrica baseia-se no custo energético necessário para ocupação da BC por elétrons oriundos da BV. Quando excitados à BC, dão origem a uma quase-partícula denominada “buraco”, que apresenta uma carga positiva, em módulo, igual a carga de um elétron³⁶.

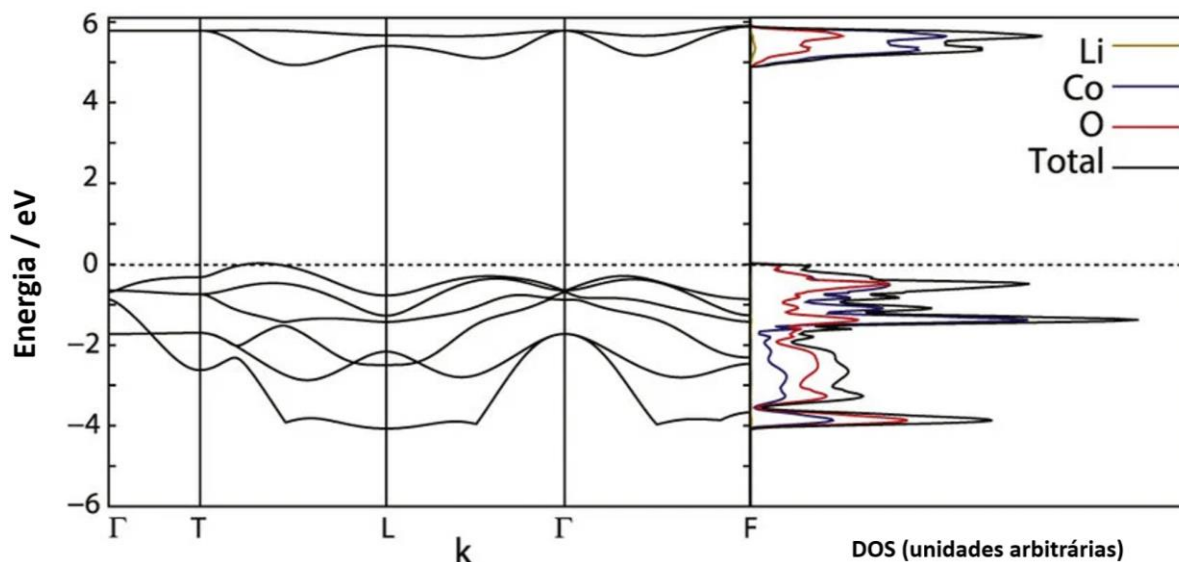
Elétrons e buracos são conhecidos como portadores de carga do material. Uma vez que se formam, obrigatoriamente em conjunto, são conhecidos como pares elétron-buraco ou éxcitons. A tendência natural, no entanto, é que se recombinem em femtossegundos (10^{-15} s). A recombinação, entretanto, pode ocorrer mais lentamente, com tempo suficiente para que a energia de interação entre elétron e buraco seja superada, possibilitando a mobilidade dos portadores de carga ao longo da estrutura cristalina. Quando isso ocorre, os éxcitons passam a se chamar pólarons, o que pode facilitar a interação entre os portadores de carga e espécies adsorvidas na superfície do material. Isso pode ser benéfico, principalmente, a reações fotocatalíticas e eletrocatalíticas em superfície. Em geral, sabe-se que a razão entre as massas efetivas de elétron e buraco indica a taxa de recombinação dos elétrons e buracos. Valores entre 0,5 e 1,5 representam materiais em que a recombinação é rápida, impedindo uma separação de cargas eficiente ao longo da estrutura^{36,37}.

Ainda sobre a estrutura eletrônica dos sólidos, uma das análises mais relevantes a ser realizada é a densidade dos estados projetada (DOS). A partir dela, é possível mensurar a distribuição dos orbitais cristalinos ao longo de uma dada faixa de energia. Resumidamente, o DOS, assemelha-se a um diagrama de orbitais moleculares aplicado a sólidos, mas o elevado número de átomos presentes no cristal promove o desdobramento dos níveis eletrônicos discretos, resultando na formação de bandas de energia³⁷.

Outra análise relevante para sólidos é a avaliação da sua estrutura de bandas (EB), que demonstra a variação dos níveis de energia ao longo dos pontos k . Os pontos k característicos de cada material descrevem o espaço recíproco utilizado para descrever a periodicidade da estrutura eletrônica dos sólidos. Tais pontos são chamados de pontos de alta simetria da Zona

de Brillouin.³⁷. A Figura 12 exemplifica análises de EB e DOS para um material do estado sólido.

Figura 12. EB (esquerda) e DOS (direita) para o LiCoO_2 obtida a partir de abordagens computacionais baseadas na DFT empregando um funcional B3LYP.



Fonte: adaptado de Mattila e Karttunen³⁸

A análise de DOS e EB permitem a predição de diferentes características importantes de um sistema, como o valor e o tipo de band gap (direto quando a excitação eletrônica acontece ao longo de um mesmo ponto k ou indireto, quando envolve pontos k diferentes), as contribuições específicas de cada elemento para os níveis de energia do material e o cálculo das massas efetivas dos portadores de carga.

Além das propriedades eletrônicas, a partir das células unitárias dos materiais cristalinos, pode-se prever uma série de propriedades mecânicas e dielétricas dos sólidos. Quanto às primeiras, destacam-se análises que determinam a resistência mecânica do material frente a aplicações de pressão de diferentes formas: o Young *modulus*, que avalia a aplicação linear em duas extremidades do sólido; o Shear *modulus*, que mensura a resistência frente a pressões paralelas às superfícies; e o bulk *modulus*, que identifica a alteração de volume da estrutura cristalina frente à aplicação de uma pressão isostática (aplicada igualmente sobre todas as direções do sólido)³⁹.

As propriedades dielétricas, por sua vez, consistem na habilidade de um material armazenar carga quando submetido a um campo elétrico, conforme mensurado pela permissividade dielétrica (ϵ). Outra característica importante também avaliada no presente

trabalho é a polarizabilidade (α), que determina o quanto o campo elétrico interno do material (dipolos) pode ser controlado por campos elétricos externos³⁹.

2.5 Química computacional

As abordagens computacionais oferecem, em tempo relativamente curto, informações relevantes sobre sistemas químicos em nível atômico, o que, majoritariamente, não é possível a partir de técnicas experimentais. Atualmente, diversos tipos de abordagens computacionais são empregados para o estudo de materiais sólidos, como métodos semiempíricos, dinâmica molecular e, principalmente, a DFT. Essa última se destaca pela excelente relação entre precisão dos resultados, baixo custo computacional e tempo de cálculo⁴⁰⁻⁴².

A DFT se baseia na variação de densidade eletrônica ao longo de um sistema químico. Isso reduz drasticamente o custo computacional em relação a outras metodologias, como o método Hartree-Fock, por exemplo, na qual o número de variáveis de um sistema é igual a $4n$ (sendo n o número de elétrons). Em cálculos baseados na DFT, as únicas três variáveis de interesse são referentes ao espaço tridimensional em que aquele sistema está inserido. Um dos entraves desse tipo de abordagem, entretanto, é que não se conhecem funções analíticas que descrevam a interação entre elétrons, descrita matematicamente pelo termo de troca-correlação. Por esse motivo, o termo de troca-correlação é representado de forma aproximada pelos chamados funcionais de troca-correlação, sendo sua escolha fundamental para a representatividade do sistema estudado⁴⁰⁻⁴².

Os primeiros funcionais de troca-correlação desenvolvidos partiam de um modelo de “gás de elétrons”, os quais consideram a homogeneização da densidade eletrônica. Isso, entretanto, não é representativo para a maioria dos sistemas, o que culmina na minimização de energia frente a um sistema real. Posteriormente, desenvolveram-se os funcionais não-locais, baseados em um gradiente de carga. Uma terceira classe de funcionais foi desenvolvida propondo a comparação entre sistemas com elétrons não interagentes e sistemas em que estas interações existem a partir de conexões adiabáticas. Por mais que apresentem maior custo computacional comparado a outros tipos de funcionais, essa classe de funcional caracteristicamente oferece melhores resultados na predição das propriedades dos sistemas investigados⁴⁰⁻⁴². Essa última classe de funcionais recebe o nome de funcional híbrido.

Atualmente, diversos trabalhos utilizam abordagens DFT para o estudo de materiais cristalinos, oferecendo uma descrição de diferentes características e propriedades dos materiais, algo que, muitas vezes, é inviável ou muito oneroso através de metodologias experimentais³⁹.

Por isso, cada vez mais *softwares* são desenvolvidos especificamente ao estudo de materiais, diferenciando-se daqueles destinados a sistemas moleculares, apresentando equilíbrio satisfatório entre exatidão e custo computacional⁴³. de Bona e coautores⁴⁴, por exemplo, analisaram o potencial biocida e fotocatalítico de superfícies do AgNbO_3 , identificando a estabilidade termodinâmica de cada arranjo superficial, seus band gaps, e a sua capacidade de geração de espécies reativas de oxigênio (EROs).

Em consonância a esse estudo, Lipsky e coautores⁴⁵ realizaram simulações de reações em superfícies previamente relaxadas, descrevendo a geração de EROs a partir da adsorção ou coadsorção de moléculas de H_2O e O_2 . Ribeiro *et al.*⁴⁶, por sua vez, investigaram como controlar as propriedades magnéticas de materiais multiferróicos ATiO_3 ($\text{A} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ni}$), focando-se na descrição completa do magnetismo superficial das estruturas. Isso posto, percebe-se a representatividade de abordagens computacionais para estudo de materiais avançados e sua aplicabilidade em processos de interesse ou dispositivos tecnológicos.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

O presente trabalho tem como objetivo principal investigar a aplicabilidade tecnológica de materiais encontrados em resíduos eletrônicos de baterias íon-lítio no desenvolvimento de eletrocatalisadores, células a combustível e fotocatalisadores para degradação de contaminantes emergentes, por meio de uma abordagem teórico-computacional.

3.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos desse trabalho são:

- Modelar e caracterizar as propriedades estruturais, eletrônicas, reativas e fotocatalíticas de *bulk* do LiC_6 e do LiCoO_2 ;
- Modelar e caracterizar as propriedades estruturais, eletrônicas, reativas e fotocatalíticas das superfícies do LiCoO_2 ;
- Descrever o comportamento magnético não usual das superfícies do LiCoO_2 ;
- Simular a adsorção de prótons na superfície dos materiais LiC_6 e LiCoO_2 e avaliar a viabilidade do uso desses materiais em processos de geração de energia limpa;
- Delimitar o potencial tecnológico dos materiais investigados.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Parâmetros gerais

As simulações computacionais realizadas neste trabalho empregaram o *software* CRYSTAL em sua versão mais recente, o CRYSTAL23⁴³. Esse pacote de simulação foi disponibilizado pelo professor orientador deste projeto, que possui a licença comercial necessária para sua utilização.

A etapa inicial consistiu na escolha adequada de conjuntos de base e funcionais de troca-correlação a serem empregados para a descrição dos sistemas de interesse. Isso garante que as previsões para as propriedades dos materiais investigados sejam representativas dos modelos propostos. Os critérios de seleção empregados foram a exatidão na previsão dos parâmetros de rede e valores de *band gap* em relação a valores reportados na literatura científica para os materiais. Além disso, prezou-se pela minimização da energia do sistema e do custo computacional, sendo esses parâmetros relevantes para as escolhas.

Os cálculos realizados empregam a técnica do campo auto consistente (SCF, do inglês *Self-Consistent Field*). Parâmetros gerais de cálculo estabelecidos: o fator de convergência entre cada ciclo SCF foi estabelecido como 10^{-7} Hartree e a rede Mohnkhost-Pack¹¹⁸ foi definida como $8 \times 8 \times 8$, caracterizando oito pontos *k* para descrição da região de cada região de simetria da estrutura cristalina.

4.2 Estudo do *bulk*

Uma vez escolhidos os conjuntos de base e os funcionais de troca-correlação, construíram-se os modelos de *bulk* baseando-se em dados experimentais reportados na literatura científica para cada material²⁸. Cada modelo construído teve sua estrutura completamente otimizada em função de sua energia total e, a partir da estrutura obtida, pôde-se determinar suas propriedades estruturais, eletrônicas, elásticas e fotocatalíticas. As propriedades estruturais foram avaliadas em termos de parâmetros de rede, números de coordenação dos átomos constituintes, e comprimentos de ligação.

As propriedades eletrônicas foram avaliadas através de estruturas de bandas e densidades dos estados projetadas para os materiais investigados, focando-se na região de *band gap* dos materiais. A partir da análise estatística da EB, foi estimada a mobilidade dos portadores de carga usando o método das massas efetivas³⁹. As massas efetivas dos portadores

de carga (m^*) foram calculadas de acordo com a Equação 12, onde h representa a constante de Planck, E é a energia do portador de carga e k , o vetor de onda.

$$m^* = \pm \frac{h}{(d^2E/dk^2) \times 2\pi^2} \quad \text{Equação 12}$$

Para a predição dos potenciais das bandas de valência (E_{BV}) e de condução (E_{BC}), utilizaram-se as relações empíricas expressas nas Equações 13 e 14, nas quais χ representa a eletronegatividade absoluta de Mulliken; E_e , o potencial de um eletrodo de hidrogênio; e E_g , o *band gap* do material.

$$E_{BV} = \chi - E_e + \frac{E_g}{2} \quad \text{Equação 13}$$

$$E_{BC} = E_{BV} - E_g \quad \text{Equação 14}$$

4.3 Estudo da superfície

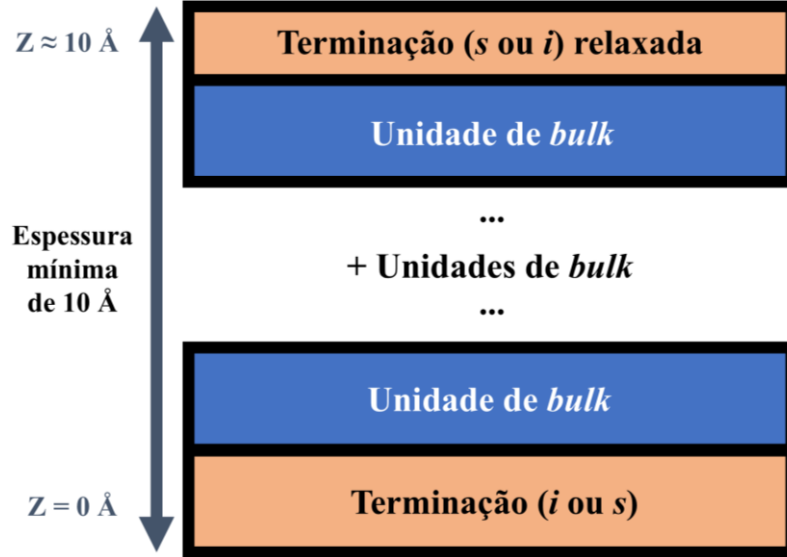
A partir da estrutura de *bulk* completamente otimizada, modelos periódicos bidimensionais foram construídos por meio de cortes paralelos aos planos (hkl). Esses modelos foram obtidos a partir do empilhamento de camadas atômicas ao longo de um eixo principal. A escolha do empilhamento de menor energia (E_{cleav}^{unrlx}) baseia-se na Equação 15, em que E_{slab}^{unrlx} e E_{bulk} referem-se às energias da superfície não relaxada e a energia do *bulk* estruturalmente otimizado, respectivamente; n é o número de unidades de *bulk* no modelo de superfície; e A , à área superficial.

$$E_{cleav}^{unrlx} = \frac{(E_{slab}^{unrlx} - n \times E_{bulk})}{(2 \times A)} \quad \text{Equação 15}$$

Para cada direção de superfície, diferentes empilhamentos de átomos são possíveis. Para o modelo que represente o empilhamento de menor energia (mais favorável termodinamicamente) será realizado um crescimento do número de camadas que compõem o modelo, mantendo-se a estequiometria do material. O crescimento de camadas é de menor custo computacional em relação a outras metodologias empregadas para minimizar o momento dipolo macroscópico resultante⁴⁴. Sobretudo, é importante ressaltar que, para todas as superfícies estudadas, o

crescimento do número de camadas foi realizado até que a convergência de energia e uma espessura mínima de aproximadamente 10 Å fosse alcançada (Figura 13), o que garante a reprodução dos comportamentos de forma realista.

Figura 13. Modelo genérico de superfície desenvolvido.



Fonte: o autor (2026)

Após o crescimento, as terminações superior e inferior foram separadamente submetidas a relaxação estrutural, de modo a representar adequadamente fenômenos de superfície observados na natureza. Em modelos simétricos (terminações superior e inferior de mesma composição) fez-se a relaxação de uma única terminação. As camadas mais internas, por sua vez, não sofrem efeito de relaxamento, representando a região do *bulk* do material. A partir da energia dos modelos relaxados (E_{slab}^{rlx}), obtém-se a energia de superfície (γ), conforme representado na Equação 16. Esse valor de energia corresponde, assim, à energia livre de Gibbs da superfície investigada, permitindo a comparação direta de estabilidade entre diferentes direções de superfície do material.

$$\gamma = \frac{(E_{slab}^{rlx} - n \times E_{bulk})}{(2 \times A)} \quad \text{Equação 16}$$

As direções de superfície estudadas foram selecionadas a partir da previsão do *software* CRYSTAL, baseada na Regra de Bravais para a contribuição de uma dada direção de superfície para formação dos cristais do material, combinada a dados experimentais de difratogramas de

raios X reportados na literatura científica. De tal modo, as direções de superfície (001), (101), (012), (104), (10–5), (107), (110) e (018) foram avaliadas para o LiCoO₂; para o LiC₆, não foram investigadas suas superfícies pela característica condutora do material. Importante destacar que o número reduzido de direções de superfície para o material carbonáceo deve-se a grande representatividade destas para representação do comportamento do material.

As propriedades estruturais dos modelos de superfície otimizados foram discutidas a partir dos comprimentos de ligação e número de coordenação dos sítios metálicos. Ademais, o grau de distorção (Δ) dos sítios metálicos foram avaliados conforme a Equação 17, em que NC representa o número de coordenação dos elementos; e d_i e $d_{\text{médio}}$ são a distância entre os átomos em uma ligação e a distância média de ligações no *cluster*, respectivamente.

$$\Delta = \frac{1}{NC} \times \sum \left\{ \frac{(d_i - d_{\text{médio}})^2}{d_{\text{médio}}} \right\} \quad \text{Equação 17}$$

Em particular, para as direções de superfície do LiCoO₂ com comportamento magnético, foram realizados cálculos DFT com camada aberta restrita (RODFT, do inglês *Restricted Open DFT*) descrevendo elétrons desemparelhados por meio de um sistema colinear de ordenamento. De modo a garantir o estado fundamental de menor energia (fundamental), todos os ordenamentos magnéticos possíveis foram calculados e comparados em termos de energia total. Tal abordagem foi adequadamente empregada para estudo de outros materiais magnéticos de estrutura complexa^{47–49}.

A descrição das propriedades eletrônicas das superfícies dos materiais foi realizada a partir das mesmas análises empregadas para estudo do *bulk*.

Por fim, a partir das energias de superfícies determinadas para o LiCoO₂, realizou-se a predição de morfologias possíveis usando o modelo termodinâmico de Wulff-Gibbs⁴⁴. De modo simplificado, diferentes formatos de nanocristais foram propostos alterando-se, arbitrariamente, as energias superficiais previamente determinadas. A partir disso, obteve-se uma árvore morfológica contendo as principais morfologias possíveis para os nanocristais do material, que consiste em um conjunto de arranjos morfológicos obtidos.

4.4 Modelos de Adsorção

Modelos de adsorção foram construídos para investigar o processo de adsorção de íons H⁺ na superfície do LiCoO₂, de modo a determinar sua possível aplicação na geração de energia

limpa. Para tanto, a adsorção de moléculas de H_3O^+ foi cuidadosamente investigada. Primeiramente, criou-se um modelo de supercélula 3 x 3 para a superfície (104) do LiCoO_2 . Em seguida, a molécula de H_3O^+ foi posicionada a 2,0 Å da superfície. O modelo obtido foi otimizado parcialmente, considerando apenas a relação das posições atômicas dos átomos constituintes da molécula. É importante destacar que os modelos com área superficial aumentada são necessários para garantir uma correta representação do processo de adsorção e evitar uma elevada concentração local de moléculas adsorvidas.

Por fim, calcularam-se as variações da energia de Gibbs (ΔG_{ads}) através da Equação 20⁵⁰, em que E_{ads} e E_{slab} são as energias do modelo depois e antes da adsorção; $E_{\text{ads}}^{\text{ZPE}}$ e $E_{\text{slab}}^{\text{ZPE}}$ são as energias do ponto zero depois e antes da adsorção; e TS_{ads} e TS_{slab} são os valores de TS depois e após a adsorção, respectivamente.

$$\Delta G_{\text{ads}} = (E_{\text{ads}} + E_{\text{ads}}^{\text{ZPE}} - TS_{\text{ads}}) - (E_{\text{slab}} + E_{\text{slab}}^{\text{ZPE}} - TS_{\text{slab}}) \quad \text{Equação 18}$$

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Bulk

Os materiais LiC_6 e LiCoO_2 na forma de *bulk* foram estudados, primeiramente, em termos de suas propriedades estruturais. Os parâmetros de rede obtidos (Tabela 03) demonstram a representatividade da metodologia computacional empregada, visto a similaridade entre valores teóricos e experimentais reportados na literatura científica. A Tabela 04, por sua vez, apresenta os comprimentos de ligação calculados para ambos os materiais, indicando a presença de sítios $[\text{CoO}_6]$ e $[\text{LiO}_6]$ sem nenhum grau de distorção na estrutura do LiCoO_2 . Quanto ao LiC_6 , sua estrutura é formada por átomos de carbono em arranjo idêntico a folhas de grafite, permanecendo tricoordenados entre si em ciclos de seis membros. Os átomos de lítio ocupam sítios interlamelares entre dois dos ciclos de seis membros de carbono, atingindo número de coordenação, portanto, igual a 12. Percebe-se que, para ambos os materiais, os comprimentos de ligação envolvendo o lítio tendem a ser os maiores, uma vez que ocupam lamelas próprias, sem a presença de outros átomos.

Tabela 03. Parâmetros de rede calculados para os materiais LiCoO_2 e LiC_6 .

LiCoO_2	$a = b / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	$\alpha = \beta / ^\circ$	$\gamma / ^\circ$
Este trabalho	2,856	14,134	90	120
Experimental ^{26,27}	2,814	14,05	90	120
LiC_6	$a = b / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	$\alpha = \beta / ^\circ$	$\gamma / ^\circ$
Este trabalho	4,321	3,652	90	120
Experimental ⁵¹	4,31	3,71	90	120

Fonte: o autor (2026)

Tabela 04. Comprimentos de ligação calculados para LiCoO_2 e LiC_6 .

LiCoO_2	Quantidade de ligações	Comprimento de ligação / $\text{\AA}$
Li – O	6	2,1131
Co – O	6	1,9466
LiC_6	Quantidade de ligações	Comprimento de ligação / $\text{\AA}$
C – C	1	1,4380
C – C	2	1,4417
Li – C	12	2,3264

Fonte: o autor (2026)

A partir dos modelos de *bulk* definidos, foi possível avaliar propriedades mecânicas e dielétricas dos materiais. Os valores determinados estão presentes na Tabela 05; os valores obtidos indicam boa resistência mecânica para os sistemas investigados, principalmente para o

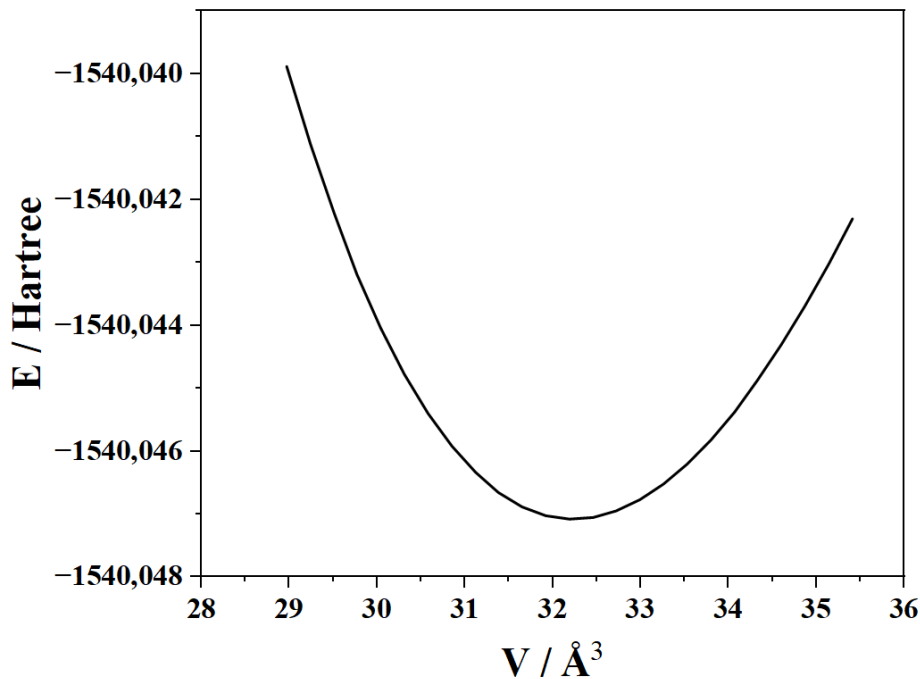
LiC₆ em virtude da alta estabilidade das camadas gráficas. Para além desses, através do cálculo de *bulk modulus* foi possível determinar a curva de estabilidade termodinâmica para o LiCoO₂ de acordo com a pressão exercida, demonstrada na Figura 14. Percebe-se que, para esse material, a compressão resulta em um aumento de energia mais significativo da energia.

Tabela 05. Young, Shear e *bulk modulus* calculados para LiCoO₂ e LiC₆.

	LiCoO ₂	LiC ₆
Young modulus / GPa	235,59	295,68
Shear modulus / GPa	104,40	212,42
Bulk modulus / GPa	156,17	74,31

Fonte: o autor (2026)

Figura 14. Curva de energia vs. volume para o LiCoO₂ obtida a partir da equação de estado proposta por Birch-Murnaghan.



Fonte: o autor (2026)

Para as propriedades dielétricas, a Tabela 06 compila as permissividades elétricas obtidas para diferentes direções. Esses valores são de suma importância para o desenvolvimento dos componentes da bateria, já que compõe seu sistema elétrico. O valor de ϵ_{xx} para o LiC₆, além de estar numericamente em conformidade com a literatura científica, demonstra que a intercalação do lítio na estrutura do grafite ($\epsilon_{xx} = 7$) aumenta a densidade e a polarizabilidade eletrônica do material, tornando-o mais sensível à presença de um campo elétrico externo⁵². Para o LiCoO₂, os valores de permissividade são similares a diversos óxidos metálicos⁵³.

Tabela 06. Permissividades elétricas para LiCoO₂ e LiC₆.

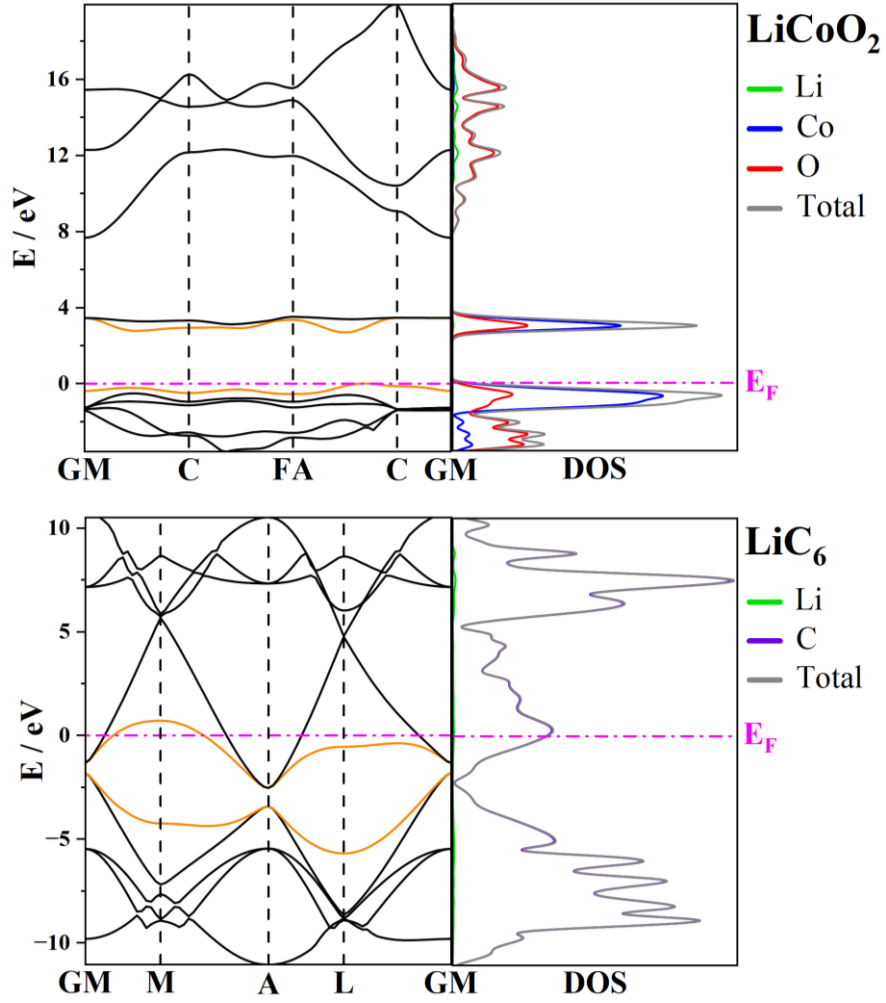
	LiCoO ₂	LiC ₆
ϵ_{xx}	6,0057	25,9563
ϵ_{zz}	3,2345	2,7372

Fonte: o autor (2026)

Quanto a suas propriedades eletrônicas, ambos materiais apresentaram seus perfis de DOS e EB coerentes com aqueles reportados na literatura científica (Figura 15), corroborando a eficiência da metodologia proposta. Para o LiCoO₂, percebe-se que os últimos níveis da BV e os primeiros estados da BC apresentam, predominantemente, contribuição dos átomos de cobalto. Esse comportamento, assim, remete ao que foi discutido previamente, sendo um análogo direto da transição eletrônica entre os orbitais t_{2g} e e_g , proveniente da quebra de degenerescência dos orbitais d do cobalto respectiva ao ambiente octaédrico no qual está inserido²⁷. Já os átomos de oxigênio contribuem para a formação de níveis menos energéticos na BV e mais energéticos na BC. Os átomos de lítio, por sua vez, não apresentam contribuição significativa em termos de densidade dos estados, característico do ambiente lamelar em que estão inseridos (de menor interação orbitalar com outros elementos) e, possivelmente, pela baixa quantidade de orbitais atômicos disponíveis.

Para o LiC₆, assim como para o LiCoO₂, os átomos de lítio são pouco influentes para as propriedades eletrônicas, tendo os átomos de carbono como principais contribuintes. Diferente do LiCoO₂, não há diferença de energia entre as bandas de valência e condução, o que é típico de um material condutor. Assim como para a estrutura convencional do grafite, sabe-se que a condutividade do LiC₆ é atribuída à presença de orbitais π desocupados dos átomos de carbono e, por isso, sua contribuição para a densidade dos estados é predominante⁵¹.

Figura 15. Estrutura de bandas e densidade dos estados projetada para os materiais LiCoO_2 e LiC_6 .



Fonte: o autor (2026)

5.2 Superfícies

5.2.1 Propriedades estruturais, energias de superfície e magnetismo

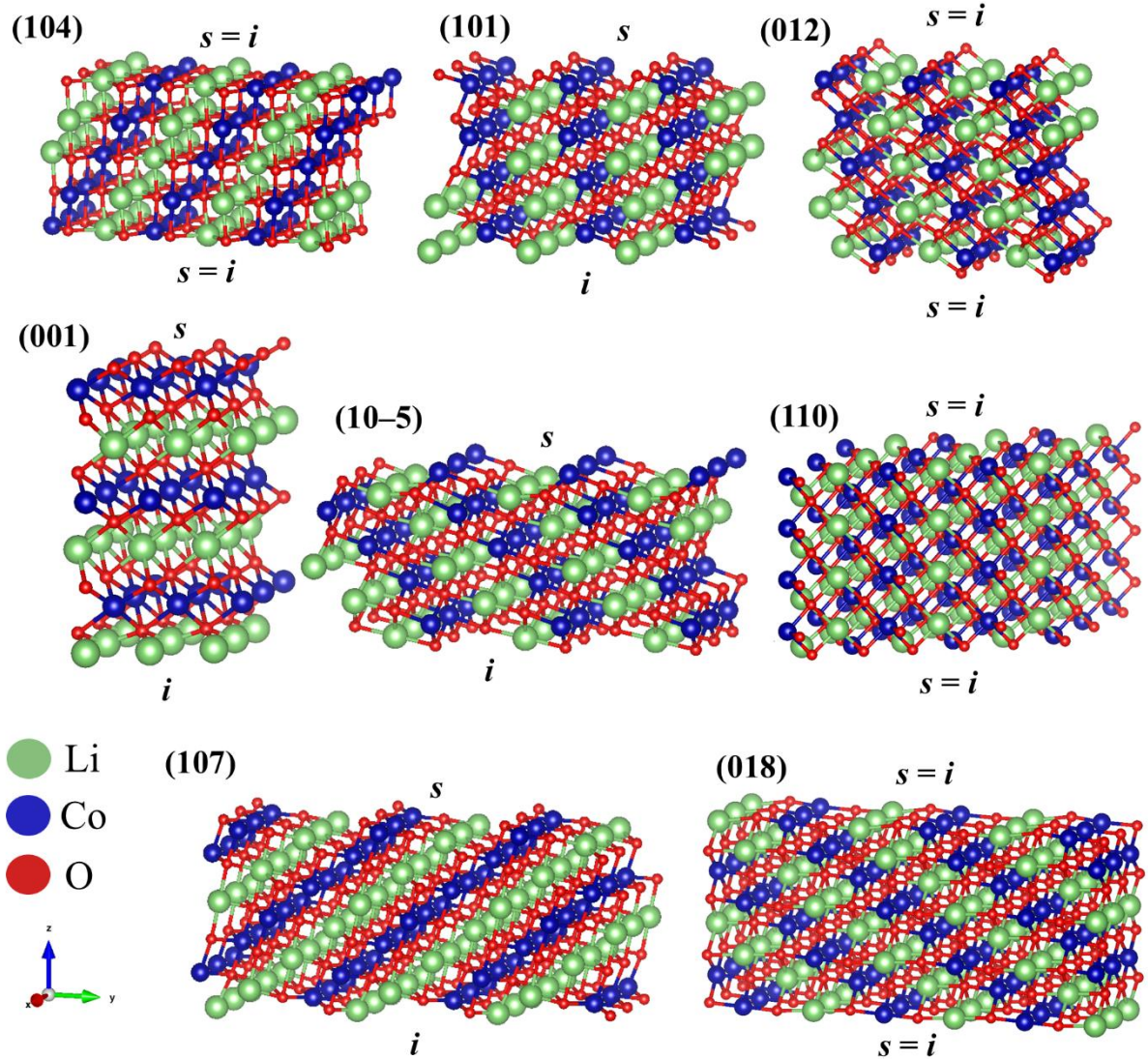
A partir das estruturas de *bulk* do material serem devidamente caracterizadas, foi possível desenvolver os modelos de superfície com espessuras mínimas de 10 Å. Com isso, realizou-se um relaxamento das terminações superior (*s*) e inferior (*i*) dos modelos (Figura 16) de forma individualizada. A Tabela 07 detalha as propriedades estruturais das superfícies investigadas a partir de suas composições químicas, número de coordenação dos sítios expostos de cobalto, seu grau de distorção em relação a um sítio perfeitamente ordenado e o momento dipolo macroscópico (μ).

Tabela 07. Composição química, empilhamento de camadas (Z), números de coordenação (NC) e graus de distorção (Δ) dos sítios de cobalto expostos para as terminações superior e inferior das diferentes superfícies investigadas para o LiCoO₂; momento dipolo macroscópico para cada superfície (μ).

Direção	Átomo	Z / Å	Direção	Átomo	Z / Å	NC	$\Delta / 10^{-4} \text{ Å}$	$\mu / \text{u.a.}$
(001) s	O	12,67	(001) i	Li	0	6	7,72 (s); 14,3 (i)	1,66
	Co	11,80		O	0,617			
	O	10,72		Co	1,890			
	Li	9,486		O	2,898			
(101) s	O	11,61	(101) i	Li	0	5 (s e i)	16,3 (s); 5,90 (i)	2,94
	Co	10,96		O	0,122			
	O	10,24		Co	0,799			
	Li	9,810		O	1,349			
(10-5) s	Co	10,52	(10-5) i	O	0	3 (s) - (i)	0,24 (s); 356,6 (i)	$3,39 \times 10^{-1}$
	O	9,969		Li	0,375			
	O	9,352		O	0,782			
	Li	9,343		Co	1,027			
(107) s	O	10,39	(107) i	Li	0	5 (s e i)	4,87 (s); 11,62 (i)	2,31
	Co	10,18		O	0,145			
	O	9,896		Co	0,430			
	Li	9,491		O	0,598			
(104) s	O	10,42	(104) i	Superfície simétrica		5	4,53	$8,64 \times 10^{-5}$
	Co	10,28						
	Li	10,24						
	O	10,17						
(012) s	O	11,50	(012) i	Superfície simétrica		5	14,37	$1,89 \times 10^{-1}$
	Co	10,58						
	Li	10,27						
	O	9,446						
(018) s	O	10,34	(018) i	Superfície simétrica		4	30,14	$1,15 \times 10^{-4}$
	Co	10,12						
	O	10,04						
	Li	10,03						
(110) s	Co e Li	9,964	(110) s	Superfície simétrica		4	8,23	$3,45 \times 10^{-6}$
	O e O	9,941						

Fonte: o autor (2026)

Figura 16. Modelos de superfícies relaxadas para LiCoO_2 . Os modelos apresentados são supercélulas 3×3 , empregadas para facilitar a visualização e representar visualmente o ambiente de coordenação de cada átomo.



Fonte: o autor (2026)

Primeiramente, conforme os valores de μ das superfícies investigadas, elas podem ser classificadas como polares ((001), (101), (10-5), (107) e (012)) ou apolares ((104), (018), e (110)) dentro do modelo de Tasker⁵⁴. Isso está refletido nos elementos químicos presentes nas superfícies: em direções que apresentem lítio, cobalto e oxigênio nas proporções estequiométricas do LiCoO_2 (1:1:2, respectivamente), o valor de μ tende a ser pequeno, já que não há um acúmulo de cargas na superfície. Por outro lado, superfícies que apresentam outras proporções tendem a apresentar altos valores de μ , uma vez que não há um balanço de cargas naquela direção. Com a Tabela 07 e a Figura 16 é possível visualizar mais facilmente as composições químicas de cada superfície. A direção de superfície (001), por exemplo, apresenta

uma terminação carregada positivamente (*i*) por conta da exclusividade de átomos de lítio; e outra, carregada negativamente, já que só apresenta átomos de oxigênio (*s*). Isso eleva, portanto, o valor de μ do modelo. Vale ressaltar que as direções de superfície (001), (101), (10-5) e (107) apresentam empilhamento não simétrico e, por isso, as terminações superior e inferior são quimicamente distintas; as demais superfícies avaliadas possuem empilhamento simétrico.

As composições das direções de superfícies (001), (104), (012), (110) e (018) estiveram em conformidade com o reportado na literatura científica, enquanto as outras não estão reportadas. Vale ressaltar que, para as direções de superfície (001), (101), (107) e (10-5), as terminações superiores (*s*) e inferiores (*i*) são distintas quimicamente entre si, apresentando empilhamentos de átomos distintos, o que não ocorre para as demais.

Em relação às geometrias assumidas pelos átomos de cobalto nas direções de superfície estudadas, percebeu-se que a geometria previamente reportada para as direções (012) e (104) é a mesma para as direções (101) e (107), comportamento também obtido entre as direções (110) e (018). Embora os sítios apresentem a mesma geometria, a análise dos graus de distorção demonstra que a posição ocupada pelo metal no poliedro formado varia de superfície para superfície.

É importante ressaltar que o LiCoO_2 é um material diamagnético. No entanto, como visto anteriormente, resultados experimentais e computacionais demonstraram, ao longo dos anos, a existência de propriedades magnéticas originadas de características específicas da superfície do material. Mais especificamente, o comportamento ferromagnético foi reportado para as direções (104), (012) e (110), sendo atribuído à existência de sítios não octaédricos de cobalto. De tal modo, o presente trabalho investigou o comportamento magnético das superfícies investigadas, assumindo as possíveis configurações eletrônicas propostas. São elas o *high spin* (HS) e o *intermediate spin* (IS), em que se considera a presença de 4 ou 2 elétrons desemparelhados para o cobalto, respectivamente, por conta de sua geometria assumida na superfície. Para as direções (104) e (012), o cobalto assume geometria piramidal de base quadrada, a qual se propôs o estado IS; enquanto que para a direção (110), tetraédrica distorcida, a qual se atribuiu um possível estado HS (Figura 07).

Para a direção (10-5) superior, entretanto, o centro metálico assumiu uma geometria trigonal piramidal, o que é relativamente incomum. Portanto, não há consenso na literatura científica quanto ao desdobramento do campo cristalino para os orbitais d de centros metálicos que assumem essa geometria. Alguns estudos assumem que o orbital d_z^2 estabelece níveis de energia próprios próximos aos orbitais degenerados d_{xy} e $d_{x^2-y^2}$; enquanto d_{xz} e d_{yz} seriam os mais estáveis⁵⁵. Frente a isso, as energias de superfícies (γ) obtidas para diferentes

configurações eletrônicas possíveis para o cobalto, considerando dois ou quatro elétrons desemparelhados (análogas aos estados IS e HS, respectivamente) foram comparadas. Tanto para superfícies com magnetismo reportado, quanto para superfícies investigadas pela primeira vez, os modelos representando cada configuração eletrônica possível do cobalto exposto foram relaxados, comparando-se o ganho energético ($\gamma_{LS} - \gamma_{XS}$) obtido (Tabela 08). Outra informação crucial a respeito das superfícies investigadas reside na necessidade de se comparar o efeito da relaxação da terminação inferior ou superior para as superfícies assimétricas, uma vez que apenas uma destas é observada na natureza.

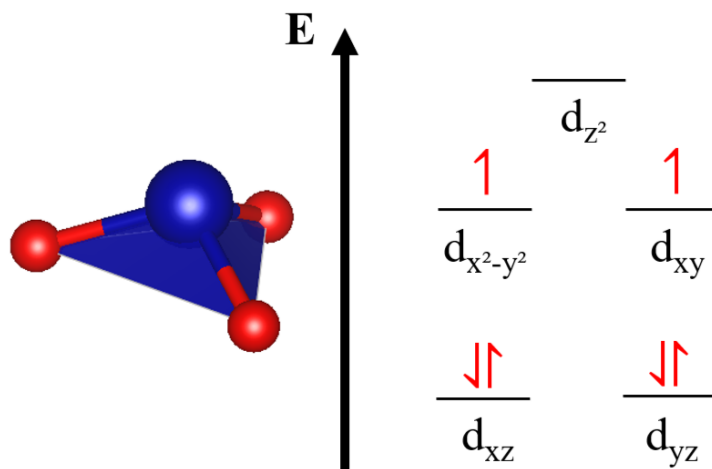
Tabela 08. Energias de superfície (γ) calculadas para as diferentes direções de superfície do LiCoO₂ e comparação de energia entre os diferentes ordenamentos magnéticos calculados.

Direções	XS	$\gamma_{LS} / \text{J } \text{\AA}^{-2}$	$\gamma_{XS} / \text{J } \text{\AA}^{-2}$	$(\gamma_{LS} - \gamma_{XS}) / \text{mJ } \text{\AA}^{-2}$
(001) <i>s</i>	-	6,731	-	-
(001) <i>i</i>		4,379	-	-
(101) <i>s</i>	IS	3,476	3,248	227,446
(101) <i>i</i>		3,164	2,896	267,427
(10-5) <i>s</i>	IS*	4,661	3,899	762,569
(10-5) <i>i</i>	-	4,743	-	-
(107) <i>s</i>	IS	2,415	2,344	70,811
(107) <i>i</i>		2,202	1,904	297,571
(104)	IS	1,438	1,366	71,641
(012)	IS	3,045	2,972	73,533
(110)	HS	2,918	2,308	537,910
(018)	HS	3,103	2,327	776,219

Fonte: o autor (2026)

Conforme reportado na literatura científica, os resultados obtidos para as direções de superfície (104), (012) e (110) indicam que os átomos de cobaltos expostos superficialmente são responsáveis pelo surgimento do magnetismo não usual para o material, indicados por diferenças de energia sutis (na ordem de $\text{mJ } \text{\AA}^{-2}$). Esse fenômeno também ocorreu para as direções (101), (107), (018) e (10-5). Sobre a última, o estado menos energético mostrou-se aquele com dois elétrons desemparelhados. Propõe-se, dessa forma, que a quebra de degenerescência dos orbitais d do centro metálico, nesse caso, seja semelhante ao representado na Figura 17. O desdobramento proposto para os orbitais d foi proposto a partir de dados reportados para o Fe com coordenação pirâmide trigonal combinados aos dados de DOS obtidos no presente trabalho.

Figura 17. Proposta de configuração eletrônica dos átomos de cobalto expostos na direção de superfície (10–5). As esferas azul e vermelha representam os átomos de cobalto e de oxigênio, respectivamente.



Fonte: o autor (2026)

Vale ressaltar que até mesmo os estados magnéticos IS e HS são, ainda, propostas não totalmente assertivas^{29,30}. Sabe-se apenas, por medidas experimentais e teóricas, que os átomos de cobalto nessas superfícies apresentam elétrons desemparelhados, não havendo ainda uma resposta definitiva. De mesmo modo, os resultados aqui reportados propõem a origem do magnetismo não usual em uma superfície ainda não avaliada em detalhes na literatura, assumindo os mesmos princípios. Para tanto, estudaram-se possíveis estados magnéticos nessa superfície através de uma metodologia que, apresentando resultados coerentes com o reportado na literatura científica para outras direções de superfície, foi utilizada para determinar se é mais estável, energeticamente, haver ou não elétrons desemparelhados em sua estrutura eletrônica.

Uma vez cuidadosamente definidos os estados magnéticos de cada superfície, pode-se avaliar o comportamento das suas energias de superfície. Percebe-se que em geral, a direção (001) é tida como uma das mais estáveis energeticamente, tanto em resultados experimentais quanto computacionais, comportamento que não foi obtido neste trabalho. Isso se dá porque essa direção apresenta momento dipolar macroscópico extremamente alto, o que eleva consideravelmente a energia necessária para ser formada. Entretanto, o momento dipolo não é, experimentalmente, tão significativo para a obtenção do corte, uma vez que o excesso de cargas geradas na superfície pode ser compensado pelo ambiente químico ao qual o sólido está inserido. A divergência do esperado por outros resultados computacionais se deve a aspectos fundamentais na construção de modelos, visto que outros estudos adicionam camadas de átomos para diminuir o momento de dipolo e, assim, obter uma superfície mais estável energeticamente. Outra abordagem bastante observada na literatura consiste na aplicação de

uma correção, na forma de campo elétrico externo, para minimizar o momento dipolo. No presente trabalho, nenhum tipo de correção é considerado, visto que estas podem levar a propriedades diferentes do observado experimentalmente.

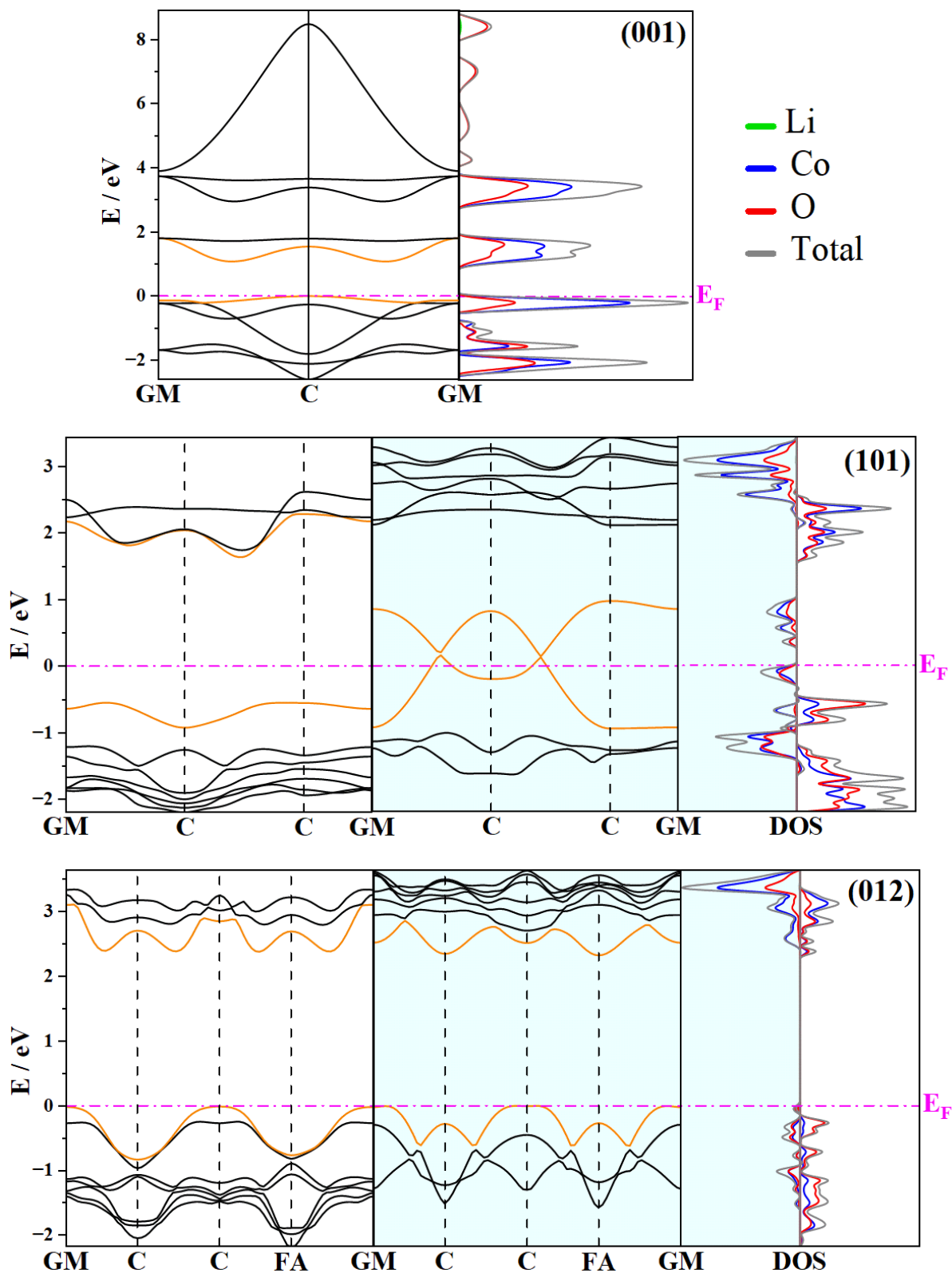
Em suma, as direções de superfície seguiram a seguinte ordem de energia: $(104) < (107) i < (110) < (018) < (101) i < (012) < (10-5) s < (001) i$. A baixa energia das direções (104) , (110) e (018) deve-se, principalmente, a seus baixos valores de μ , comportamento contrário que acontece para as direções (012) , $(10-5) s$ e $(001) i$. As direções $(101) i$ e $(107) i$, entretanto, apresentaram maior contribuição dos graus de distorção atribuídos, baixando seus valores de energia superficial.

5.2.2 Propriedades eletrônicas

As propriedades eletrônicas das superfícies também foram estudadas a partir da DOS projetada e EB. Por conta da presença de elétrons desemparelhados nos átomos de cobalto para a maioria das superfícies investigadas, o que confere um ordenamento ferromagnético, observam-se diferentes estruturas eletrônicas nos canais de *spin* alfa e beta. Os resultados obtidos são apresentados na Figuras 18 a 20. A superfície (001) , assim como o *bulk*, apresenta átomos de cobalto como principais responsáveis pela formação dos níveis mais energéticos da BV e dos menos energéticos da BC. Os átomos de oxigênio e lítio, também, mantiveram suas contribuições semelhantes à fase *bulk*. O comportamento similar observado para o DOS se deve a conservação da coordenação dos sítios de cobalto após a formação da superfície. No entanto, é notável que os octaedros, perfeitamente ordenados encontrados no *bulk* do material, apresentam graus significativos de distorção na direção de superfície (001) , o que impacta a estrutura de bandas do material. Para a superfície, a curvatura das bandas é menos pronunciada.

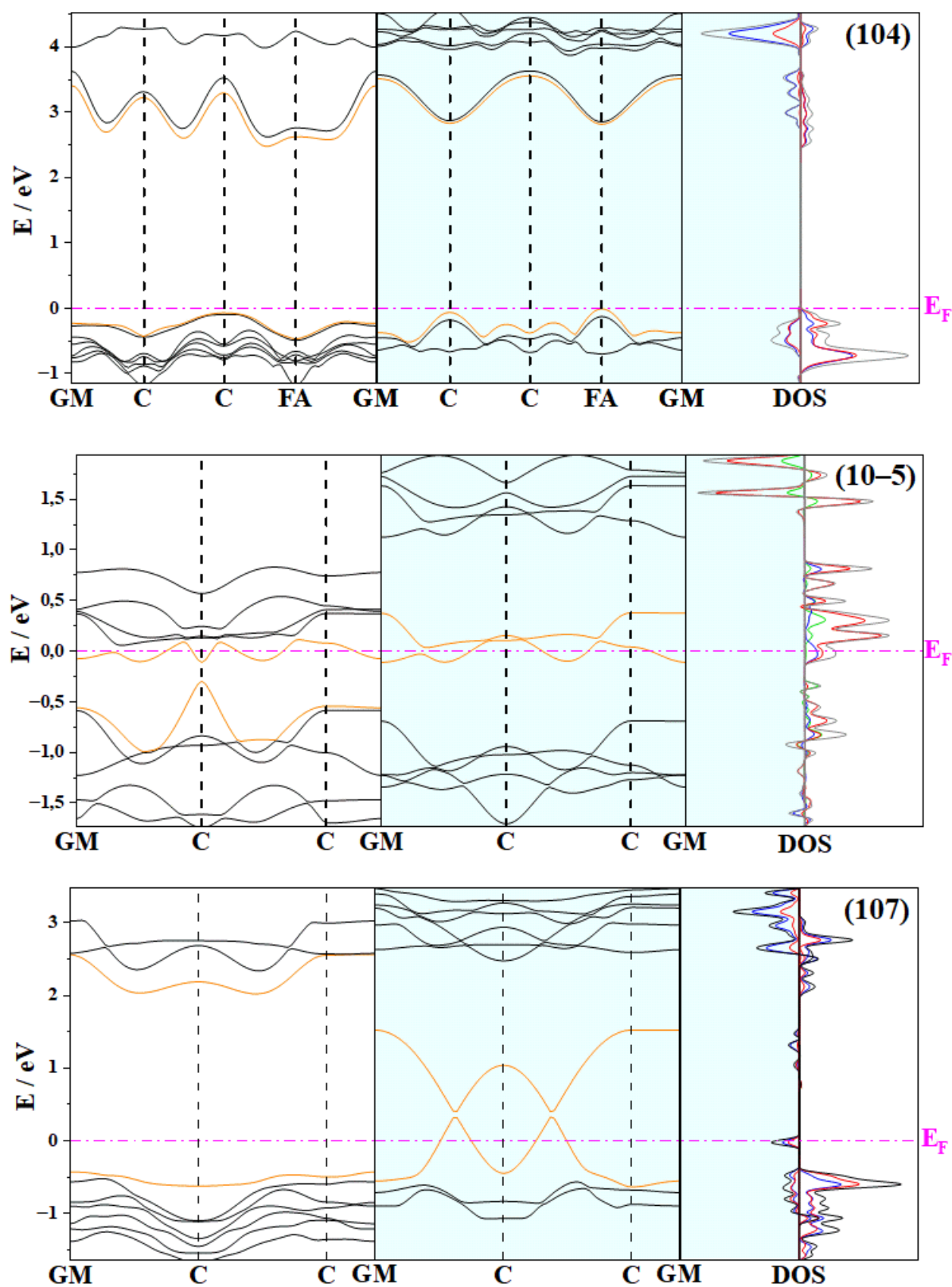
Algumas superfícies, por sua vez, apresentaram influência mais expressivas dos átomos de oxigênio nas bandas mais energéticas da BV e menos energéticas da BC (região do *band gap*), como no caso das direções (101) , (104) , (012) , $(10-5)$ e (107) . Evidencia-se, assim, que a alteração da coordenação do cobalto na superfície altera o perfil eletrônico do material em relação à fase *bulk*. Esse é um dos exemplos de como as superfícies podem apresentar propriedades distintas em relação à essa fase, o que é de extremo interesse aos cientistas de materiais.

Figura 18. Estrutura de bandas e densidade dos estados projetada para as superfícies (001), (101) e (012) do LiCoO_2 obtidos. As áreas com fundo branco referem-se ao canal alfa de *spin* enquanto o canal beta é representado na região azul.



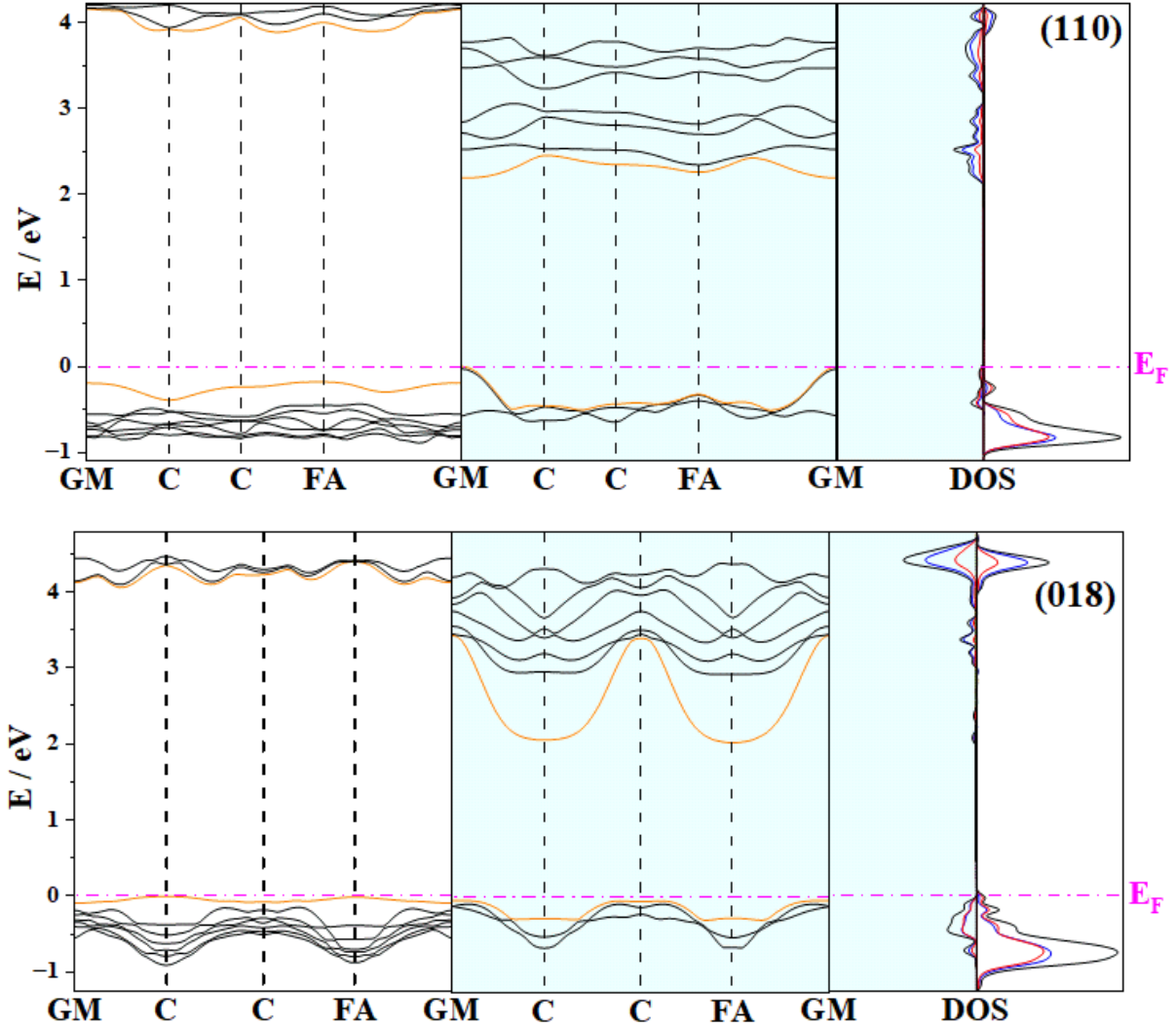
Fonte: o autor (2026)

Figura 19. Estrutura de bandas e densidade dos estados projetada para as superfícies (104), (10-5) e (107) do LiCoO_2 obtidos. As áreas com fundo branco referem-se ao canal alfa de *spin* enquanto o canal beta é representado na região azul.



Fonte: o autor (2026)

Figura 20. Estrutura de bandas e densidade dos estados projetada para as superfícies (001), (110) e (018) do LiCoO_2 obtidos. As áreas com fundo branco referem-se ao canal alfa de *spin* enquanto o canal beta é representado na região azul.



Fonte: o autor (2026)

Sobretudo, a maioria das superfícies exibe comportamento semicondutor, evidenciado pelo perfil encontrado para os níveis eletrônicos. A Tabela 09 sumariza aspectos eletrônicos importantes para as superfícies do LiCoO_2 . Pensando-se que o LiCoO_2 , em sua fase *bulk*, apresenta esse tipo de comportamento, o comportamento observado é bastante positivo. Isso porque as técnicas experimentais empregadas para determinar o valor de *band gap* não fazem medidas exclusivamente para a fase *bulk*. O valor determinado, muitas vezes, está relacionado às superfícies expostas no material³⁶. A direção (104), tida como uma das menos energéticas, apresentou valores muito similares aos da fase *bulk*, assim como as superfícies (012), e (101), (107), (110) e (018) para, ao menos, uma direção de *spin*.

Tabela 09. *Band gap* e tipo de transição eletrônica observada para o *bulk* e superfícies do LiCoO₂.

Modelo	Tipo	<i>Band gap</i> / eV	Tipo de <i>gap</i>
<i>Bulk</i>	semicondutor	2,59	
(001)	semicondutor	1,08	indireto
(101) α	semicondutor	2,18	indireto
(101) β	condutor	0,00	-
(012) α	semicondutor	2,38	indireto
(012) β	semicondutor	2,33	indireto
(10-5) α	condutor	0,18	direto
(10-5) β	condutor	0,00	-
(104) α	semicondutor	2,54	indireto
(104) β	semicondutor	2,82	direto
(107) α	semicondutor	2,45	indireto
(107) β	condutor	0,00	-
(110) α	isolante	4,07	indireto
(110) β	semicondutor	2,19	indireto
(018) α	isolante	4,05	indireto
(018) β	semicondutor	2,03	indireto

Fonte: o autor (2026)

Uma análise adicional da estrutura de bandas oferece informações importantes sobre as massas efetivas dos elétrons (m_h^*) e dos buracos (m_e^*) dessas direções (Tabela 10). Estipula-se, na literatura científica, que valores entre 0,5 e 1,5 para a razão entre a massa efetiva dos elétrons e dos buracos (m_h^*/m_e^*) são encontrados para materiais que recombinaem seus portadores de carga rapidamente, não sendo capazes de promover reações em superfície de forma eficiente⁴⁴. Dentre os quinze modelos de *bulk* e superfícies propostos, todas as superfícies apresentaram valores fora desse intervalo para, pelo menos, um dos canais de *spin*. De tal modo, espera-se que os portadores de carga do material tenham sua recombinação levemente desacelerada, possibilitando sua interação com espécies adsorvidas em superfície. Por conseguinte, demonstra-se o potencial fotocatalisador e eletrocatalisador dos materiais investigados e que, atualmente, são majoritariamente empregados como catodos em baterias de íon-lítio.

Tabela 10. Massas efetivas dos portadores de carga para o *bulk* e superfícies do LiCoO₂.

Modelo	Massas efetivas		
	m_h^*/m_o	m_e^*/m_o	m_h^*/m_e^*
<i>Bulk</i>	0,5110	0,2360	2,1655
(001)	2,0285	0,2983	6,8007
(101) α	0,7105	0,1963	3,6190

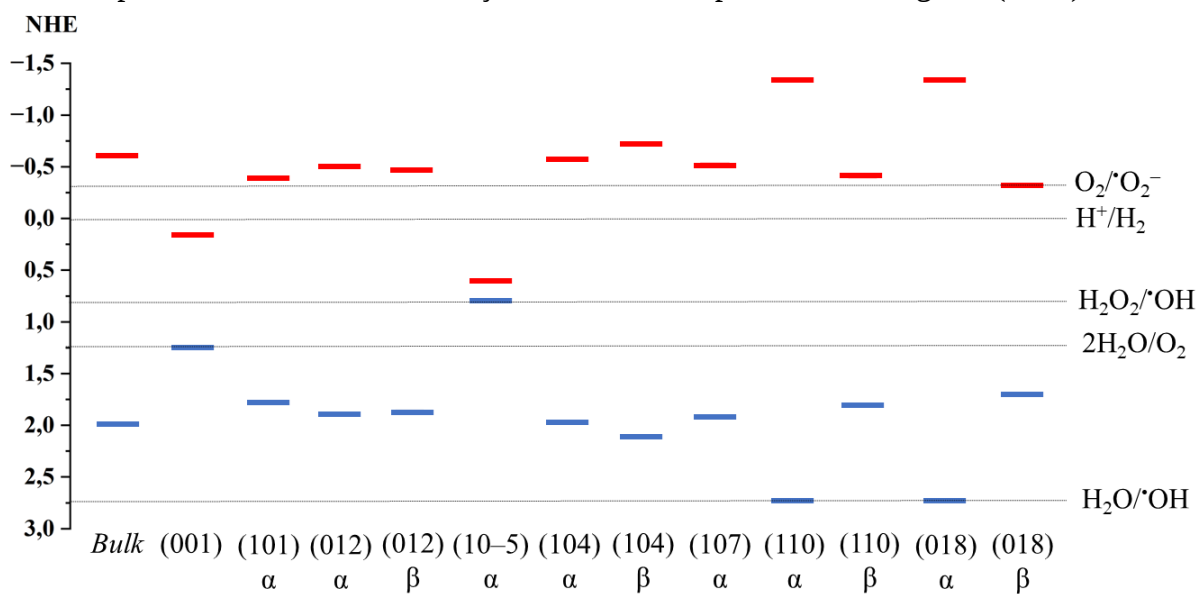
(101) β	0,0534	0,0452	1,1817
(012) α	2,3380	0,2618	8,9318
(012) β	3,6881	0,4888	7,5447
(10-5) α	0,5508	0,0675	8,1552
(10-5) β	0,6238	0,3175	1,9651
(104) α	2,9763	0,3608	8,2486
(104) β	0,3764	0,5103	0,7377
(107) α	3,2966	0,4654	7,0830
(107) β	0,0364	0,0381	0,9562
(110) α	12,880	0,8336	15,4518
(110) β	0,3108	3,5994	0,08636
(018) α	6,7273	0,3893	17,2785
(018) β	1,7060	1,6968	1,0054

Fonte: o autor (2026)

Nessa perspectiva, outra análise que pode ser realizada, a partir das propriedades eletrônicas, reside na avaliação dos potenciais de borda das bandas de valência e de condução para os semicondutores. Com isso, é possível estimar se uma superfície apresenta potencial suficiente para processar reações químicas de interesse. Muitas dessas reações, por exemplo, podem gerar espécies reativas de oxigênio nas superfícies dos materiais, o que pode ser de interesse para a aplicação como biocidas ou na degradação de poluentes. Neste trabalho, enfocase na reação de redução do íon hidrônio em uma superfície adsorvente (REH), fundamental para a geração de gás hidrogênio. Em geral, espera-se que uma reação química pode ser processada quando seu potencial de oxirredução se encontra no intervalo entre os potenciais das bandas de valência e de condução do material investigado.

Como demonstrado na Figura 21, apenas as direções (001) e (10-5) não são capazes de processar a reação de formação de superóxido (O_2^-) a partir de O_2 , enquanto que apenas as direções (110) α e (018) α são capazes de processar a reação de formação de $\text{OH}^\bullet$ a partir de água. De forma geral, a maioria das superfícies é capaz de gerar H_2 a partir de do íon hidrônio, o que é extremamente benéfico pensando-se na REH de interesse. É possível, portanto, que essas direções atuem como novos eletrocatalisadores para esse tipo de reação, o que é muito requisitado. Ademais, a capacidade de gerar diferentes espécies reativas também sugere o potencial biocida e fotocatalisador de reações de degradação de poluentes das superfícies avaliadas, haja visto o papel crucial dessas espécies em tais processos.

Figura 21. Potenciais de borda das bandas de valência (azul) e de condução (vermelho) para o *bulk* e superfícies do LiCoO₂ em relação a um eletrodo padrão de hidrogênio (NHE).



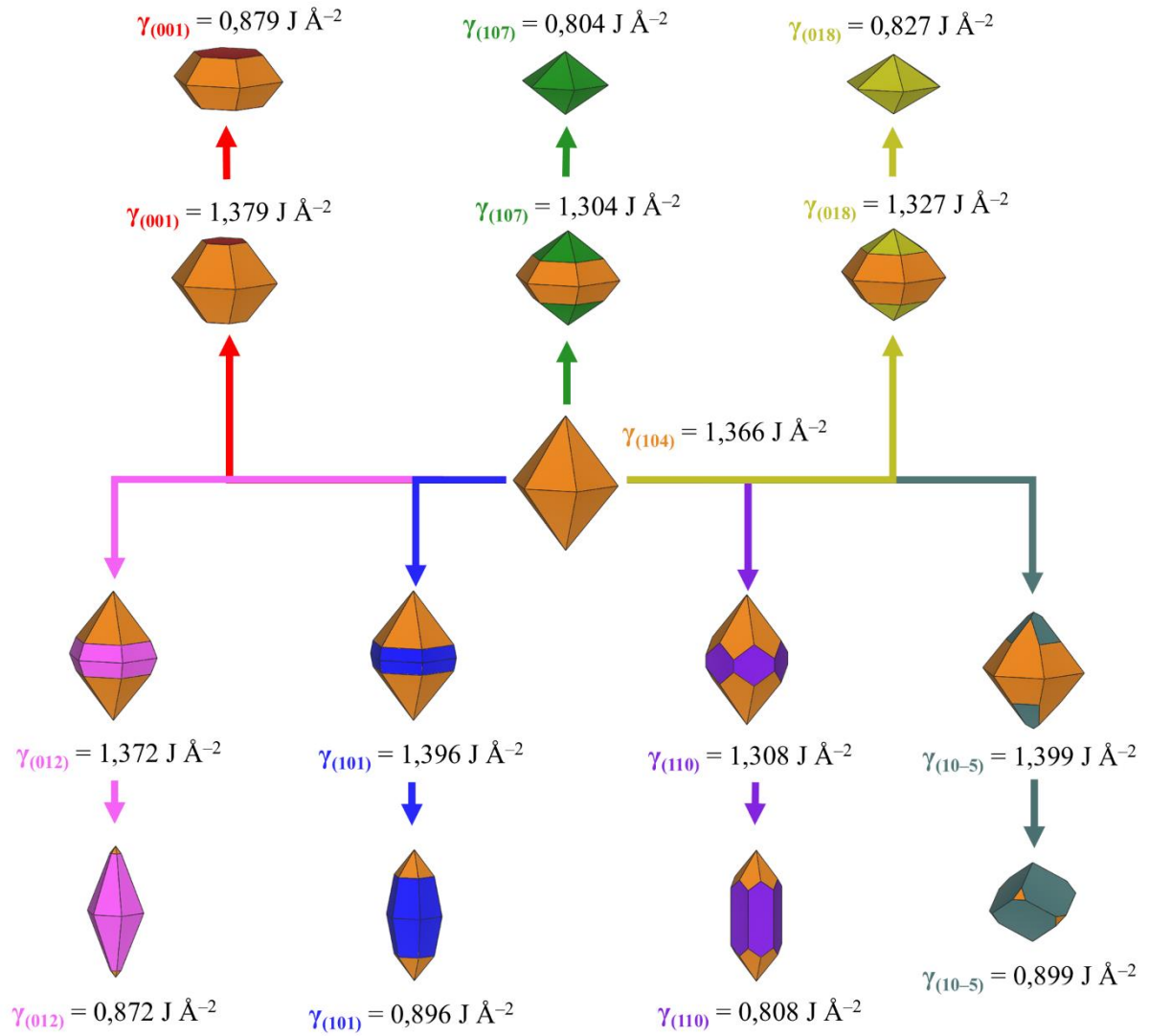
Fonte: o autor (2026)

5.2.3 Propriedades morfológicas

Muitas vezes, é possível elaborar rotas sintéticas que priorizem, em termos de área, algumas superfícies em detrimento de outras. Isso é fundamental na área de química de materiais e permite que a síntese seja guiada de acordo com as propriedades desejadas. De tal modo, a previsão das morfologias possíveis para um material possibilita que esse controle de propriedades seja mais facilmente adquirido.

Para tanto, fez-se uma análise cuidadosa das propriedades morfológicas do material através das energias obtidas para cada direção de superfície empregando o modelo termodinâmico de Wulff-Gibbs. Esse modelo relaciona a área superficial exposta por uma direção de superfície a sua energia. Para construir a árvore morfológica, portanto, é necessário alterar os valores de energia arbitrariamente. Isso é totalmente plausível, uma vez que fatores como síntese, ambiente químico, reconstruções e rearranjos superficiais, por exemplo, podem alterar a energia de direções específicas, favorecendo seu aparecimento na morfologia. Essa prática, portanto, permite que sejam identificadas morfologias distintas para o material, potencialmente já elucidadas pela literatura científica³⁶ ou ainda não reportadas.

Figura 22. Árvore morfológica obtida através do modelo de Wulff-Gibbs para o LiCoO_2 .

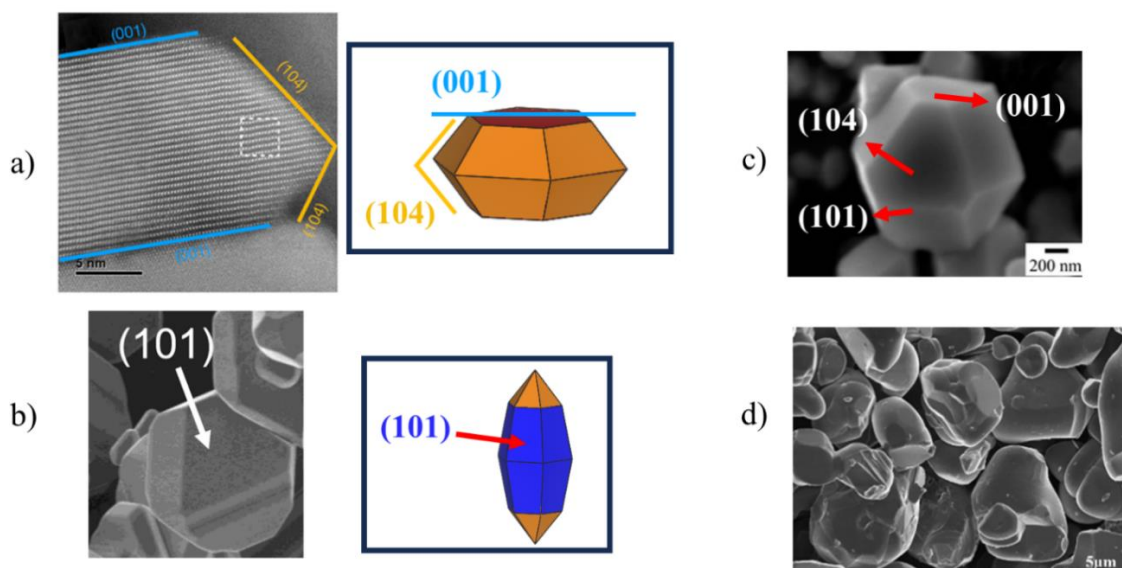


Fonte: o autor (2026)

Em geral, a prevalência termodinâmica da direção (104) é amplamente reportada na literatura científica^{29,30}. Como visto anteriormente, ela apresenta graus de distorção do centro metálico e momentos dipolares resultantes baixos, o que diminui a sua energia em relação às demais. A direção (001), também, é frequentemente associada a um achatamento nas terminações das nanopartículas. Nesse caso, ressalta-se que, mesmo obtendo-se um alto valor de energia para essa direção com a metodologia empregada neste trabalho, a direção (001) é amplamente pesquisada e reportada na literatura científica, o que demonstra como o abaixamento arbitrário é uma solução eficiente para determinar morfologias potencialmente existentes. Por fim, à direção (012), geralmente, atribui-se uma contribuição lateralizada, assim como obtido na árvore morfológica³⁰.

Com a árvore morfológica obtida, é possível comparar algumas estruturas obtidas com morfologias experimentalmente obtidas e determinadas através de técnicas microscópicas, principalmente pela microscopia eletrônica de varredura. Para o LiCoO_2 , não são muitos estudos que atribuem direções de superfícies específicas a nanopartículas obtidas, mas percebe-se a prevalência das direções (001) e (104). A Figura 23 compara morfologias obtidas nesse trabalho a morfologias experimentalmente determinadas. Hong *et al.* e Teshima *et al.*^{30,56}, por exemplo, determinaram, assim como reportado neste trabalho, que a direção de superfície (001) contribui, majoritariamente, em um corte horizontal nas terminações do cristal em relação à direção (104), presente lateralmente (Figura 23 a, c). Akada *et al.*⁵⁷, por sua vez, indicaram a predominância lateral da direção de superfície (101) em um perfil trapezoidal (Figura 23 b). Ainda assim, muitos trabalhos, assim como elucidado na Figura 23 d, apresentam imagens de microscopia com partículas arredondadas⁵⁸. Esse comportamento pode ser atribuído, por exemplo, às direções de superfície ainda pouco difundidas na literatura científica, como (018), (107) e (10-5), que demonstraram, com a presença da direção (104), um arredondamento dos vértices dos poliedros encontrados.

Figura 23. Comparações entre morfologias teóricas e aquelas obtidas experimentalmente para o LiCoO_2 .



Fonte: o autor (2026)

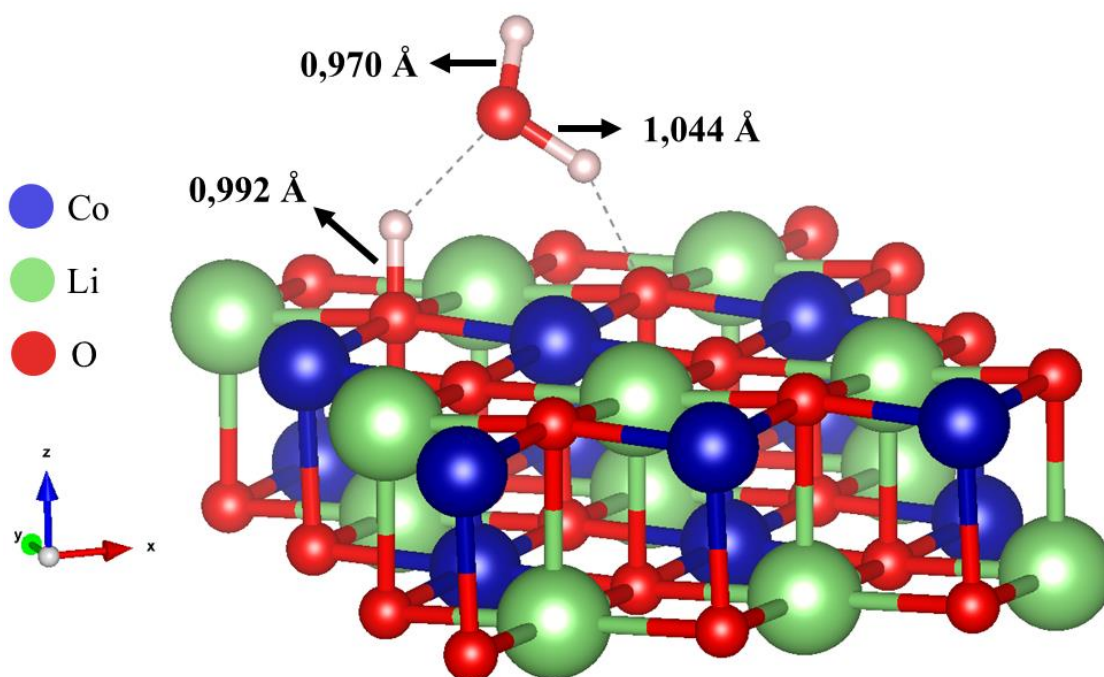
Dessa forma, para o LiCoO_2 , devido à similaridade das propriedades observadas para as superfícies investigadas, percebe-se que todas as morfologias preditas são potenciais candidatas para o desenvolvimento de eletrocatalisadores, fotocatalisadores, dispositivos eletrônicos e magnéticos.

5.3 Reação de evolução de hidrogênio

Pensando-se na aplicação do material LiCoO_2 como possível catalisador para a REH, fez-se o estudo do processo de adsorção de moléculas em sua direção superfície (104), já que foi determinada como a direção mais termodinamicamente favorável. O primeiro passo dessa reação é previsto pelo mecanismo de Volmer, que descreve a adsorção de um próton a partir da interação da superfície com moléculas de água ou de um ácido.

Para tanto, avaliou-se a adsorção de uma molécula de H_3O^+ na superfície do LiCoO_2 . Após a adsorção (Figura 24), a molécula teve um próton adsorvido pela superfície do material, ligando-se a um átomo de oxigênio. A distância de ligação estabelecida entre adsorvente e adsorvato foi de 0,992 Å, enquanto que os comprimentos de ligação na molécula de H_2O resultante foram de 1,044 Å e 0,970 Å. A diferença entre esses comprimentos de ligação dá-se pela interação de um dos hidrogênios com a superfície; no entanto, mesmo com pequenos desvios, os valores observados são característicos de uma molécula de água.

Figura 24. Visualização estrutural da adsorção de um átomo de hidrogênio na direção de superfície (104) do LiCoO_2 .

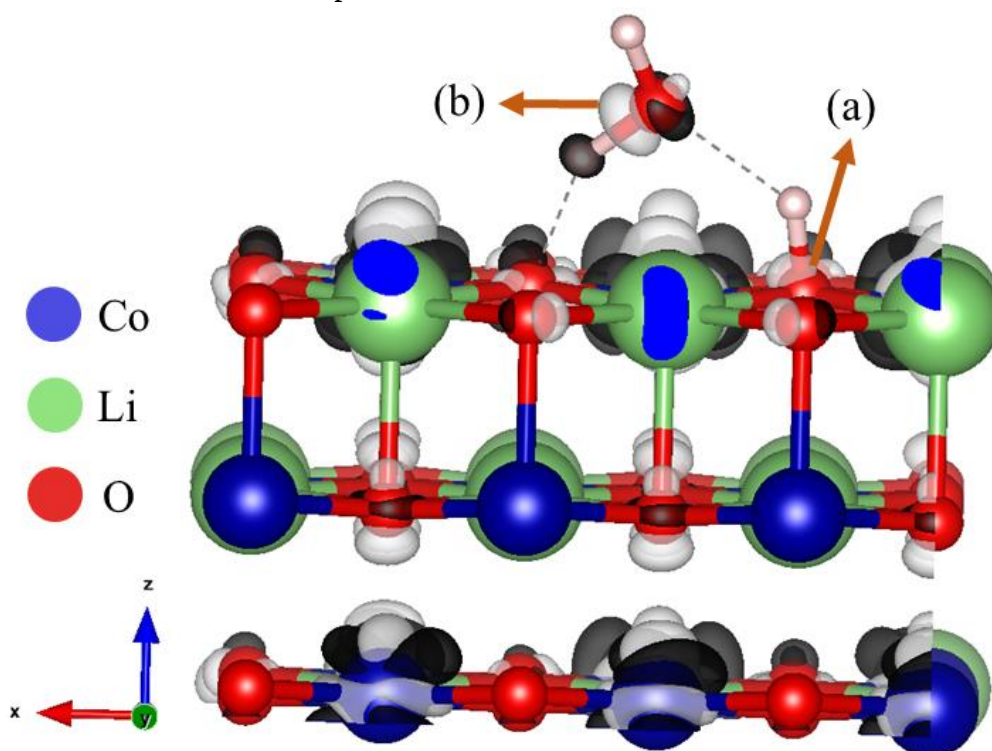


Fonte: o autor (2026)

O comportamento eletrônico dos sistemas em que houve adsorção foi avaliado a partir de depleção de carga, que demonstra como a carga dos átomos da molécula e da superfície se

redistribui após a adsorção (Figura 25). De acordo com ela, a ligação entre o adsorvente (pelo átomo de oxigênio) com o átomo de hidrogênio apresentou um acúmulo de carga (Figura 25 a), o que é indicativo do fortalecimento da ligação química. A molécula de água formada, por sua vez, apresentou um acúmulo de carga eletrônica em uma de suas ligações, justamente naquela em que o comprimento de ligação é maior. Isso se dá porque o átomo de hidrogênio dessa ligação interage com um átomo de oxigênio da superfície, deslocando a densidade eletrônica em virtude de sua eletronegatividade (Figura 25 b).

Figura 25. Análise da depleção de cargas após a adsorção de um átomo de hidrogênio na direção de superfície (104) do LiCoO_2 . As regiões branca e preta representam o acúmulo e a perda de densidade eletrônica, respectivamente.

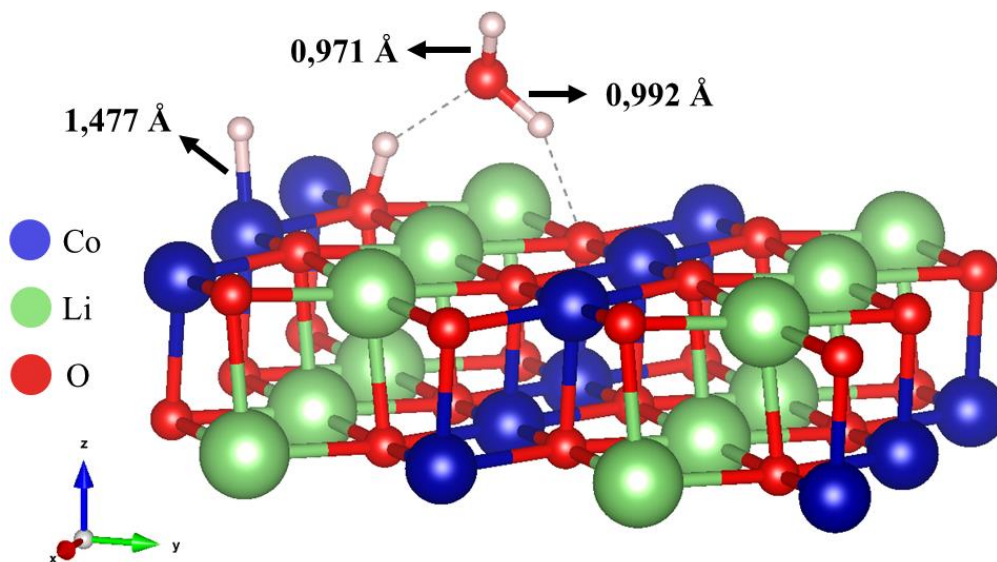


Fonte: o autor (2026)

Em seguida, tendo como ponto de partida o modelo de superfície contendo já um próton adsorvido, investigou-se a interação deste com outra molécula de H_3O^+ , assim como proposto pela reação de Volmer. Desta vez, diferentemente do primeiro modelo, a adsorção do próton deu-se em um sítio de cobalto (Figura 26). Como ambos os átomos apresentam cargas positivas, a ligação formada entre adsorvente e adsorvato apresentou comprimento de ligação de 1,477 Å, maior em relação à primeira adsorção (0,992 Å). A aproximação, assim, pode ter sido influenciada pela presença de elétrons desemparelhados no átomo de cobalto. Mesmo assim, o

comportamento sugere que o segundo próton adsorvido esteja mais fracamente ligado à superfície. A molécula de água, por sua vez, também apresentou comprimentos de ligação característicos, diferentes entre si pelas interações dos átomos com o adsorvente.

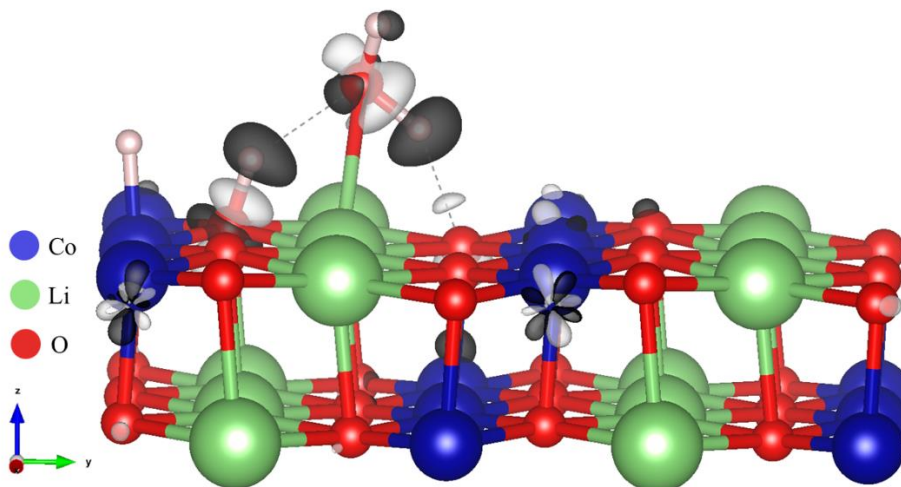
Figura 26. Visualização estrutural da adsorção de um segundo átomo de hidrogênio na direção de superfície (104) do LiCoO_2 .



Fonte: o autor (2026)

Em seguida, também foi avaliada a depleção de carga do processo (Figura 27). Percebe-se, ainda, o acúmulo de cargas na ligação entre o primeiro átomo de hidrogênio adsorvido e o átomo de oxigênio da superfície. Esse comportamento, entretanto, não esteve presente com tamanha intensidade para a ligação entre o segundo átomo de hidrogênio adsorvido e o átomo de cobalto adsorvente, corroborando com a fraqueza da interação entre os dois. Para a molécula de água formada, a situação permaneceu semelhante à anterior, com acúmulo de densidade eletrônica na região da ligação em virtude da eletronegatividade do átomo de oxigênio do adsorvente.

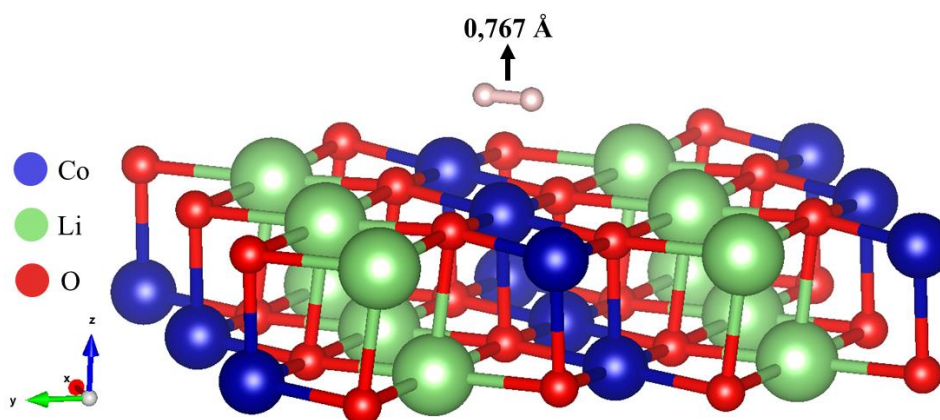
Figura 27. Análise da depleção de cargas após a adsorção de um segundo íon hidrônio na direção de superfície (104) do LiCoO_2 . As regiões brancas representam o acúmulo de densidade eletrônica, enquanto as regiões pretas, a perda.



Fonte: o autor (2026)

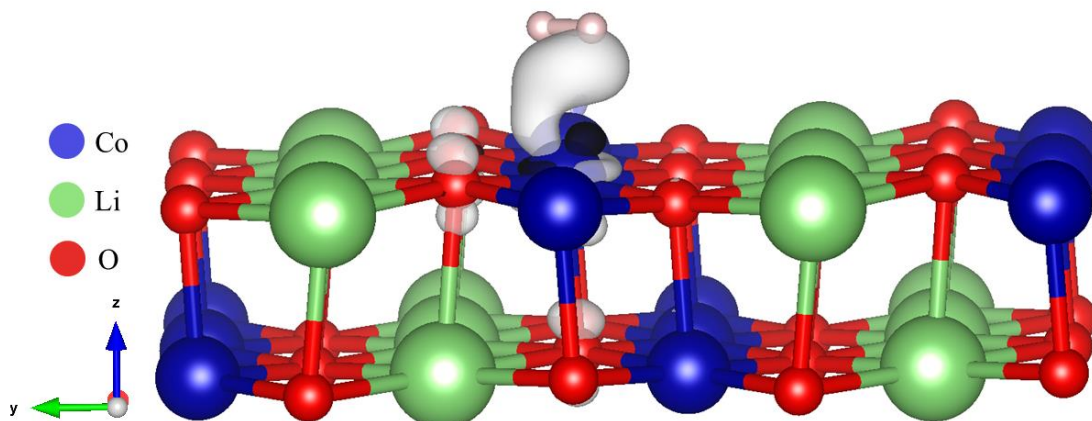
Em sequência, avaliou-se a interação entre os dois prótons adsorvidos, de modo a determinar a viabilidade de formar uma ligação entre eles e, assim, concluir a evolução de gás hidrogênio. Conforme observado (Figura 28), formou-se uma ligação de $0,767 \text{ \AA}$ entre os átomos de hidrogênio. A molécula de H_2 , dessa forma, desprende-se do adsorvente, atingindo uma distância de $1,830 \text{ \AA}$ da superfície. Isso representa a formação e a evolução de uma molécula de H_2 após a adsorção de dois prótons consecutivos. A análise de depleção de cargas (Figura 29) demonstra que a formação ocorreu, principalmente, a partir da transferência de elétrons da superfície para os prótons adsorvidos, o que permitiu a formação da ligação entre os átomos de hidrogênio.

Figura 28. Formação da molécula de H_2 mediante interação dos hidrogênios previamente adsorvidos na direção de superfície (104) do LiCoO_2 .



Fonte: o autor (2026)

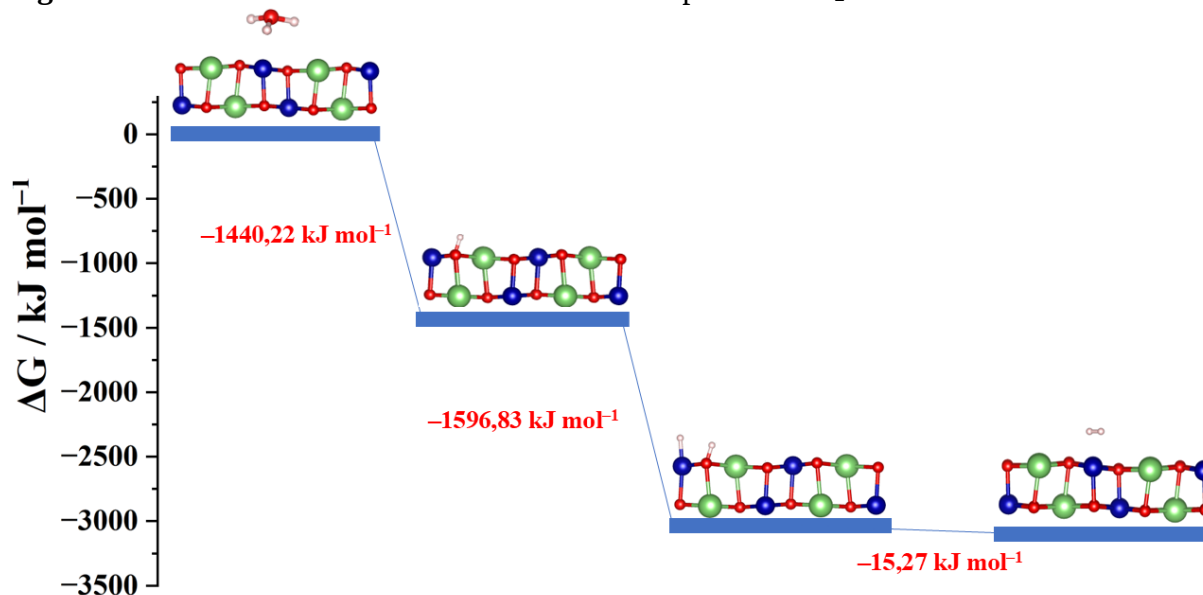
Figura 29. Análise da depleção de cargas após a formação de H_2 mediante a adsorção de dois átomos de hidrogênio na direção de superfície (104) do $LiCoO_2$. As regiões brancas representam o acúmulo de densidade eletrônica, enquanto as regiões pretas, a perda.



Fonte: o autor (2026)

Finalmente, fez-se uma análise do perfil termodinâmico do processo investigado através da Equação 18, a qual determina as variações das energias de Gibbs para o processo. O perfil termodinâmico demonstrou a espontaneidade da evolução de hidrogênio catalisada por $LiCoO_2$, visto que os valores de ΔG apresentaram valores negativos.

Figura 30. Perfil termodinâmico da REH catalisada pelo $LiCoO_2$.



Fonte: o autor (2026)

6. CONCLUSÃO

O crescente aumento da produção de resíduos eletrônicos, aliado à necessidade de desenvolvimento de tecnologias voltadas à geração e ao armazenamento de energia de forma sustentável, torna indispensável a busca por estratégias que promovam o reaproveitamento de materiais presentes em baterias de íon-lítio. Nesse contexto, o presente trabalho investigou, por meio de uma abordagem teórico-computacional, o potencial tecnológico dos materiais LiCoO_2 e LiC_6 , visando ampliar o conhecimento sobre suas propriedades fundamentais e avaliar sua aplicabilidade em processos relacionados à geração de hidrogênio e ao reaproveitamento de resíduos eletrônicos.

Para isso, empregaram-se cálculos baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT), permitindo a caracterização estrutural, eletrônica, mecânica, dielétrica e fotocatalítica dos materiais na fase *bulk*, bem como a investigação detalhada das superfícies do LiCoO_2 e da adsorção de prótons associada à reação de evolução de hidrogênio (REH).

Os resultados obtidos para os materiais na fase *bulk* demonstraram a representatividade da metodologia computacional empregada, uma vez que os parâmetros estruturais calculados apresentaram excelente concordância com valores experimentais disponíveis na literatura. O LiCoO_2 foi descrito como um semicondutor com propriedades estruturais e eletrônicas compatíveis com sua utilização como material catódico em baterias de íon-lítio, enquanto o LiC_6 manteve seu comportamento metálico característico, associado à elevada condutividade eletrônica proveniente das camadas gráficas intercaladas por lítio. Além disso, ambos os materiais apresentaram boa estabilidade mecânica e propriedades dielétricas consistentes com suas aplicações tecnológicas, confirmando a confiabilidade dos modelos desenvolvidos.

A investigação das superfícies do LiCoO_2 evidenciou que a redução da coordenação dos átomos de cobalto modifica significativamente suas propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas. As superfícies reproduziram os comportamentos magnéticos previamente reportados na literatura para diferentes ambientes de coordenação do cobalto, validando a metodologia empregada e, também, permitiram descrever novas direções cristalográficas ainda pouco exploradas sob esse ponto de vista. As alterações na coordenação dos sítios metálicos refletiram diretamente na estrutura eletrônica das superfícies, produzindo diferenças relevantes em relação ao *bulk* e demonstrando que esses sistemas apresentam propriedades próprias, fundamentais para aplicações envolvendo fenômenos superficiais. A análise morfológica baseada no modelo de Wulff-Gibbs mostrou ainda boa concordância com morfologias

experimentalmente observadas para partículas de LiCoO_2 , reforçando a consistência das energias de superfície obtidas.

Os estudos de adsorção indicaram que a direção de superfície (104) do LiCoO_2 apresenta condições favoráveis para a adsorção de prótons e para a evolução da reação de hidrogênio. As energias de adsorção e os valores de energia livre de Gibbs calculados evidenciaram a espontaneidade das etapas investigadas, indicando que o material apresenta potencial para atuar como eletrocatalisador na reação de Volmer e contribuir para a formação de hidrogênio molecular. Esses resultados reforçam que materiais originalmente empregados em baterias de íon-lítio podem adquirir novas funcionalidades após o término de sua vida útil, agregando valor tecnológico a resíduos eletrônicos e favorecendo estratégias de economia circular.

De forma geral, os objetivos propostos neste trabalho foram plenamente alcançados. A caracterização detalhada das propriedades dos materiais estudados, aliada à descrição inédita de aspectos estruturais, eletrônicos e magnéticos de diferentes superfícies do LiCoO_2 e à avaliação de sua reatividade frente à adsorção de prótons, amplia a compreensão sobre esses sistemas e demonstra seu potencial para aplicações além do armazenamento de energia. Assim, este estudo contribui para o desenvolvimento de novas estratégias de reaproveitamento de materiais provenientes de baterias de íon-lítio, incentivando soluções sustentáveis capazes de reduzir impactos ambientais, agregar valor aos resíduos eletrônicos e fomentar o desenvolvimento de novos eletrocatalisadores para processos de geração de energia limpa.

REFERÊNCIAS

1. You, B. & Sun, Y. Innovative Strategies for Electrocatalytic Water Splitting. *Acc. Chem. Res.* **51**, 1571–1580 (2018).
2. Eftekhari, A. Electrocatalysts for hydrogen evolution reaction. *Int. J. Hydrogen Energy* **42**, 11053–11077 (2017).
3. Anantharaj, S., Kundu, S. & Noda, S. Progress in nickel chalcogenide electrocatalyzed hydrogen evolution reaction. *J. Mater. Chem. A* **8**, 4174–4192 (2020).
4. Whittingham, M. S. History, evolution, and future status of energy storage. *Proc. IEEE* **100**, 1518–1534 (2012).
5. Yanamandra, K., Pinisetty, D., Daoud, A. & Gupta, N. Recycling of Li-Ion and Lead Acid Batteries: A Review. *J. Indian Inst. Sci.* **102**, 281–295 (2022).
6. Roy, J. J. *et al.* Green Recycling Methods to Treat Lithium-Ion Batteries E-Waste: A Circular Approach to Sustainability. *Adv. Mater.* **34**, 1–27 (2022).
7. Baum, Z. J., Bird, R. E., Yu, X. & Ma, J. Lithium-Ion Battery Recycling—Overview of Techniques and Trends. *ACS Energy Lett.* **7**, 712–719 (2022).
8. Erkmén, A. N., Ulber, R., Jüstel, T. & Altendorfner, M. Towards sustainable recycling of critical metals from e-waste: Bioleaching and phytomining. *Resour. Conserv. Recycl.* **215**, (2025).
9. Bhardwaj, L. K., Rath, P., Jain, H. & Choudhury, M. Exploring the effects of e-waste on soil, water quality and human health. *Discov. Civ. Eng.* **2**, (2025).
10. Shahabuddin, M. *et al.* A review of the recent development, challenges, and opportunities of electronic waste (e-waste). *Int. J. Environ. Sci. Technol.* **20**, 4513–4520 (2023).
11. Oliveira Neto, J. F. de, Souza, A. P. S., Mendonça Silva, M., Machado Santos, S. & Florencio, L. Critical barriers to material recovery from e-waste in Brazil. *J. Hazard. Mater. Adv.* **17**, 100562 (2025).
12. Dias, P., Palomero, J., Cenci, M. P., Scarazzato, T. & Bernardes, A. M. Electronic waste in Brazil: Generation, collection, recycling and the covid pandemic. *Clean. Waste Syst.* **3**, 100022 (2022).
13. Baldé, C. P. *et al.* *The Global E-Waste Monitor 2024*. (2024).
14. Bae, H. & Kim, Y. Technologies of lithium recycling from waste lithium ion batteries: A review. *Mater. Adv.* **2**, 3234–3250 (2021).
15. Libich, J., Máca, J., Vondrák, J., Čech, O. & Sedlaříková, M. Supercapacitors: Properties and applications. *J. Energy Storage* **17**, 224–227 (2018).
16. Wulandari, T., Fawcett, D., Majumder, S. B. & Poinern, G. E. J. Lithium-based batteries, history, current status, challenges, and future perspectives. *Batter. Energy* **2**, 1–53 (2023).

17. Yao, Y. *et al.* Roadmap for Next-Generation Electrochemical Energy Storage Technologies: Secondary Batteries and Supercapacitors. *ACS Nano* **19**, 30568–30687 (2025).
18. Reddy, M. V., Mauger, A., Julien, C. M., Paolella, A. & Zaghbi, K. Brief History of Early Lithium-Battery Development. *Materials (Basel)*. **13**, 1–9 (2020).
19. Manthiram, A. A reflection on lithium-ion battery cathode chemistry. *Nat. Commun.* **11**, 1–9 (2020).
20. Deng, D. Li-ion batteries: basics, progress, and challenges. *Energy Sci. Eng.* 385–418 (2015) doi:10.1002/ese3.95.
21. Furlanetto, J., Lara, M. V. C. de, Simionato, M., Nascimento, V. do & Telli, G. D. An Overview of Lithium-Ion Battery Recycling: A Comparison of Brazilian and International Scenarios. *World Electr. Veh. J.* **16**, 371 (2025).
22. Lyu, Y. *et al.* An Overview on the Advances of LiCoO₂ Cathodes for Lithium-Ion Batteries. *Adv. Energy Mater.* **11**, 1–29 (2020).
23. Liu, Q. *et al.* Approaching the capacity limit of lithium cobalt oxide in lithium ion batteries via lanthanum and aluminium doping. *Nat. Energy* **3**, 936–943 (2018).
24. Xu, C., Reeves, P. J., Jacquet, Q. & Grey, C. P. Phase Behavior during Electrochemical Cycling of Ni-Rich Cathode Materials for Li-Ion Batteries. *Adv. Energy Mater.* **11**, 2003404 (2020).
25. Chen, Z. & Dahn, J. R. Methods to obtain excellent capacity retention in LiCoO₂ cycled to 4.5 V. *Electrochim. Acta* **49**, 1079–1090 (2004).
26. Motohashi, T. *et al.* Electronic phase diagram of the layered cobalt oxide system Li_xCoO₂ (0.0 ≤ x ≤ 1.0). *Phys. Rev.* **80**, 165114 (2009).
27. Eckhardt, J. K., Risius, P. E., Czerner, M. & Heiliger, C. Ab initio description of disorder effects in layered cathode active materials by the coherent potential approximation. *J. Phys. Condens. Matter* **34**, 325501 (2022).
28. Kramer, D. & Ceder, G. Tailoring the Morphology of LiCoO₂: A First Principles Study. *Chem. Mater.* **21**, 3799–3809 (2009).
29. Qian, D. *et al.* Electronic Spin Transition in Nanosize Stoichiometric Lithium Cobalt. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 6096–6099 (2012).
30. Hong, L. *et al.* Electronic Structure of LiCoO₂ Surfaces and Effect of Al Substitution. *J. Phys. Chem.* **123**, 8851–8858 (2019).
31. Boev, A. O., Arsentev, M. Y., Fedotov, S. S., Abakumov, A. M. & Aksyonov, D. A. Origin of surface segregation in LiCoO₂: A DFT+U study. *Phys. Rev. Mater.* **8**, 1–12 (2024).
32. Asenbauer, J. *et al.* The success story of graphite as a lithium-ion anode material – fundamentals, remaining challenges, and recent developments including silicon (oxide) composites. *Sustain. Energy Fuels* **4**, 5387–5416 (2020).
33. Batra, I. P. & Samuelson, L. A Theoretical Study of the Electronic Properties of

- Intercalated Graphite. *Synth. Met.* **1**, 233–247 (1980).
34. Harper, G. *et al.* Recycling lithium-ion batteries from electric vehicles. *Nature* **575**, 75–86 (2019).
 35. Lasia, A. Hydrogen evolution reaction. in *Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Applications* (eds. Vielstich, W., Lamm, A. & Gasteiger, H. A.) vol. 2 416–440 (John Wiley & Sons, 2003).
 36. Hoffmann, F. *Solid-State Chemistry*. (2023). doi:10.1515/9783110657296-001.
 37. Woodward, P. M., Karen, P., Evans, J. S. O. & Vogt, T. Electronic Band Structure. in *Solid State Materials Chemistry* 200–242 (Cambridge University Press, 2021). doi:10.1017/9781139025348.
 38. Mattila, N. & Karttunen, A. Lattice thermal conductivity of NaCoO₂ and LiCoO₂ intercalation materials studied by hybrid density functional theory. *Mater. Res. Express* **7**, 075502 (2020).
 39. Lacerda, L. H. da S. Teoria do Funcional de Densidade aplicada a materiais multiferróicos de estrutura R3c para investigação das suas propriedades estruturais, vibracionais, elásticas, eletrônicas, ópticas, magnéticas e ferroelétricas. (Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2019).
 40. Lewars, E. G. *Computational Chemistry*. (2011). doi:10.1007/978-90-481-3862-3.
 41. Burke, K. & Burke, K. Perspective on density functional theory. *J. Chem. Phys.* **136**, 150901 (2023).
 42. Becke, A. D. Perspective: Fifty years of density-functional theory in chemical physics. *J. Chem. Phys.* **140**, 18A301 (2014).
 43. Erba, A. *et al.* CRYSTAL23: A Program for Computational Solid State Physics and Chemistry. *J. Chem. Theory Comput.* **19**, 6891–6932 (2023).
 44. Bona, D. & Henrique, L. Decoding the photocatalytic and biocide properties of tetragonal and orthorhombic AgNbO₃ surfaces. *Surfaces and Interfaces* **59**, 105979 (2025).
 45. Lipsky, F. *et al.* A Tale of Reactive Oxygen Species on the Ag₃PO₄ (110) Surface. *J. Phys. Chem.* **4**, 23235–23245 (2023).
 46. Ribeiro, R. A. P., Lacerda, L. H. S., Longo, E., Andrés, J. & Lazaro, S. R. De. Towards enhancing the magnetic properties by morphology control of ATiO₃ (A = Mn , Fe , Ni) multiferroic materials. *J. Magn. Magn. Mater.* **475**, 544–549 (2019).
 47. Lacerda, L. H. da S., Ricardo, S. & Lazaro, D. Surface and morphology investigation of FeCrO₃ material in ilmenite-, corundum- and lithium niobate- polymorphs. *Surfaces and Interfaces* **22**, 100837 (2021).
 48. Lacerda, L. H. da S. & Lazaro, S. R. De. Theoretical investigation on the surface and morphological properties of lead nickelate multiferroics: vacancy dependency. *J. Mater. Sci.* **55**, 6875–6890 (2020).
 49. Lacerda, L. H. da S. & San-miguel, M. A. Applied Surface Science DFT approaches

- unraveling the surface and morphological properties of MnMoO_4 . *Appl. Surf. Sci.* **567**, 150882 (2021).
50. Du, S. & Zhang, F. General applications of density functional theory in photocatalysis. *Chinese J. Catal.* **61**, 1–36 (2024).
 51. Kganyago, K. R. & Ngoepe, P. E. Structural and electronic properties of lithium intercalated graphite LiC_6 . *Phys. Rev.* **68**, 205111 (2003).
 52. Anniés, S., Scheurer, C. & Panosetti, C. The intrinsic electrostatic dielectric behaviour of graphite anodes in Li-ion batteries—Across the entire functional range of charge. *Electrochim. Acta* **444**, (2023).
 53. Luis, H., Lacerda, S. & Lazaro, S. R. De. Ba-DOPED ZnO MATERIALS: A DFT SIMULATION TO INVESTIGATE THE DOPING EFFECT ON FERROELECTRICITY. *Quim. Nova* **39**, 261–266 (2016).
 54. Shi-wei, G., Jie, Z., Maksimov, E. G., Zinenko, V. I. & Zamkova, N. G. The stability of ionic crystal surfaces. *J. Phys. C Solid State Phys.* **12**, 4977–4984 (1979).
 55. Cummins, C. C., Lee, J., Schrock, R. R. & Davis, W. D. Trigonal-Monopyramidal MIII Complexes of the Type $[\text{M}(\text{N}_3\text{N})]$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$; $\text{N}_3\text{N} = [(\text{tBuMe}_2\text{Si})\text{NCH}_2\text{CH}_2]_3\text{N}$). *Angew. Chemie Int. Ed.* **31**, 1501–1503 (1992).
 56. Teshima, K., Lee, S., Mizuno, Y. & Inagaki, H. Environmentally Friendly Growth of Well-Developed LiCoO_2 Crystals for Lithium-Ion Rechargeable Batteries Using a NaCl Flux. *Cryst. Growth Des.* **10**, 4471–4475 (2010).
 57. Akada, K. *et al.* Microscopic photoelectron analysis of single crystalline LiCoO_2 particles during the charge-discharge in an all solid-state lithium ion battery. *Sci. Rep.* **9**, 12452 (2019).
 58. Liang, D. D., Xiang, H. F., Liang, X., Cheng, S. & Chen, C. H. Spinel MgAl_2O_4 modification on LiCoO_2 cathode materials with the combined advantages of MgO and Al_2O_3 modifications for high-voltage lithium-ion batteries. *RSC Adv.* 6809–6817 (2017) doi:10.1039/C6RA27463C.

