

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO PAULO – UNIFESP  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS AMBIENTAIS, QUÍMICAS E FARMACÊUTICAS

GABRIEL BATISTA DA COSTA

**DINÂMICA MOLECULAR DE ELETRÓLITO PARA BATERIAS DE  
SÓDIO CONFINADOS ENTRE ELETRODOS**

Diadema, 2022

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO PAULO – UNIFESP  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS AMBIENTAIS, QUÍMICAS E FARMACÊUTICAS

GABRIEL BATISTA DA COSTA

**DINÂMICA MOLECULAR DE ELETRÓLITO PARA BATERIAS DE  
SÓDIO CONFINADOS ENTRE ELETRODOS**

Trabalho de conclusão da unidade curricular  
Projetos Dirigidos em Química, como  
requisito parcial para a obtenção do grau de  
Bacharel em Química.

Prof. Dr. LEONARDO JOSÉ AMARAL DE  
SIQUEIRA

Orientador

GUILHERME FERREIRA LEMOS PEREIRA

Co-orientador

Diadema, 2022

**Dados Internacionais da Catalogação na Publicação (CIP)**

Costa, Gabriel Batista da  
Dinâmica molecular de eletrólito para baterias de sódio confinados entre eletrodos / Gabriel Batista da Costa. -- Diadema, 2022.  
43 f.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) - Universidade Federal de São Paulo - Campus Diadema, 2022.

Orientador: Leonardo José Amaral de Siqueira  
Coorientador: Guilherme Ferreira Lemos Pereira

1. Líquido iônico. 2. Dinâmica molecular. 3. Baterias de sódio. 4. Eletrólitos. 5. Eletrodo. I. Título.

Dedico este trabalho especialmente aos meus avós falecidos, Franca e José. Dedico também a minha Família.

## **AGRADECIMENTOS**

Eu agradeço primeiramente a minha família, Adriana (Mãe), Humberto (Pai), Vitor (Irmão) e cachorros (Pingo e Luke). Foram fundamentais, acreditaram nos meus sonhos e me deram todo o tipo de suporte possível.

Sou muito grato aos amigos que conheci durante a graduação. Desde amigos da minha turma, república e os que conheci ao longo da graduação, porque com eles eu aprendi muito, vivi muitas coisas boas e graças a todos, essa jornada foi ainda melhor.

Todos os educadores que passaram na minha vida também possuem uma grande contribuição, pois sem eles isso não seria possível. Em especial agradeço ao Leonardo, meu orientador, e Guilherme, meu co-orientador. Sem contar também as instituições de ensino que frequentei e a FAPESP pelo suporte prestado (2019/18125-0).

## RESUMO

Em função dos fatores ambientais, novas fontes de energia, capazes de substituir os combustíveis fósseis, estão sendo amplamente estudadas ao redor do mundo. Sendo assim, as baterias e supercapacitores, que são dispositivos de armazenamento de energia, também tem sido amplamente estudado. Sendo assim, é importante a busca por novas medidas, aliadas à compreensão, em nível molecular, desses dispositivos. No projeto, foram realizadas simulações por Dinâmica Molecular de eletrólitos para baterias com o potencial constante entre os eletrodos. Como uma alternativa às baterias de íon lítio o trabalho propõe um estudo para baterias de íon sódio, que quando comparados o íon lítio possuem uma maior disponibilidade e, conseqüentemente, um custo menor. Neste estudo, é explorado um sistema composto pelo líquido iônico [EMIM-B(CN)<sub>4</sub>], que vem da mistura entre cátion 1-etil-3-metilimidazólio ([EMIM]<sup>+</sup>) e o ânion tetracianoborato ([B(CN)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>), e suas misturas com Na[B(CN)<sub>4</sub>] e PEO<sub>6</sub>. É estudado o comportamento da mistura do líquido iônico [EMIM-B(CN)<sub>4</sub>] com Na[B(CN)<sub>4</sub>] e PEO<sub>6</sub> na interface com eletrodo em diferentes voltagens, 0 V e 4 V.

Palavras-chave: Líquido iônico, Dinâmica molecular, Baterias de sódio, Eletrólitos, Eletrodo.

## ABSTRACT

Due to environmental factors, new energy sources capable of replacing fossil fuels are being widely studied around the world. Therefore, batteries and supercapacitors, which are energy storage devices, has been extensively studied. Therefore, it is important to search for new measures, combined with the understanding, at a molecular level, of these devices. In this work, Molecular Dynamics simulations of electrolytes for batteries with constant potential between the electrodes were performed. As an alternative to lithium ion batteries, this work proposes a study of sodium ion batteries, which, when compared to lithium ion, have greater availability and, consequently, a lower cost. In this study, a system composed of the ionic liquid [EMIM-B(CN)<sub>4</sub>] is explored, which comes from the mixture between 1-ethyl-3-methylimidazolium cation ([EMIM]<sup>+</sup>) and the tetracyanoborate anion ([B(CN)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>), and their mixtures with Na[B(CN)<sub>4</sub>] and PEO<sub>6</sub>. The behavior of the mixture of the ionic liquid [EMIM-B(CN)<sub>4</sub>] with Na[B(CN)<sub>4</sub>] and PEO<sub>6</sub> at the electrode interface at different voltages, 0 V and 4 V, is studied.

Keywords: Ionic Liquid, Molecular Dynamics, Sodium Batteries, Electrolytes, Electrode.

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
1.1	Dispositivos e sistemas de armazenamento de energia	1
1.1.1	Baterias	1
1.1.2	Supercapacitores	3
1.1.3	Células de combustível	4
1.1.4	Armazenamento termoquímico	4
1.2	Eletrólitos	4
1.2.1	Eletrólitos orgânicos	6
1.2.2	Líquidos iônicos	7
1.2.3	Eletrólitos aquosos	9
1.3	Eletrodo	9
1.4	Dinâmica molecular	11
<b>2</b>	<b>Objetivos</b>	<b>15</b>
<b>3</b>	<b>Detalhes computacionais</b>	<b>16</b>
<b>4</b>	<b>Resultados e discussão</b>	<b>18</b>
4.1	Comportamento na interface com o eletrodo	18
<b>5</b>	<b>Conclusão</b>	<b>25</b>
	<b>Referências</b>	<b>26</b>



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Elementos que definem uma bateria.....	2
Figura 2 - Número de publicações sobre baterias de íon sódio nos últimos 10 anos. As informações foram retiradas do Web of Science com a palavra chave "Sodium ion battery".....	3
Figura 3 - Porcentagem de artigos publicados entre 2015 e 2020. Pesquisa realizada no portal Web of Science, utilizando as seguintes palavras-chaves: "organic electrolyte*", "solid electrolyte*", "aqueous electrolyte*", "ionic liquid*".....	5
Figura 4 - Estrutura dos cátions e ânions comumente usados em Líquidos Iônicos para Baterias de Ion sódio.....	8
Figura 5 – Ilustração da estrutura do "Hard carbon": (i) fragmentos individuais; (ii) estrutura construída a partir dos fragmentos. <sup>45</sup> .....	10
Figura 6 – Representação do carbono grafitizável e não grafitizável. <sup>48</sup> .....	10
Figura 7 - Potencial de Lennard-Jones. <sup>52</sup> .....	13
Figura 8 - Visão bidimensional de um sistema, mostrando a utilização de condições periódicas de contorno. ....	14
Figura 9 - Estrutura dos íons que formam o líquido iônico [EMIM] <sup>+</sup> , [B(CN) <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> e PEO <sub>6</sub> . ....	16
Figura 10 - Eletrólitos confinados entre os eletrodos. ....	16
Figura 11 - Gráfico de densidade e potencial de força média para o sistema com 0,3 de fração molar do Na <sup>+</sup> e 0 V. ....	18
Figura 12 - Gráfico do número de sódios coordenados aos átomo de nitrogênio do [B(CN <sub>4</sub> )] <sup>-</sup> para o sistema com 0,3 de fração molar do Na <sup>+</sup> e 0 V. ....	20
Figura 13 - Gráfico do número de sódios coordenados aos átomos de oxigênio do PEO <sub>6</sub> para o sistema com 0,3 de fração molar do Na <sup>+</sup> e 0 V. ....	21

Figura 14 - Gráfico de densidade e potencial de força média para o sistema com 0,3 de fração molar do Na<sup>+</sup> e 4 V. ....22

Figura 15 - Gráfico do número de sódios coordenados aos átomo de nitrogênio do [B(CN<sub>4</sub>)]<sup>-</sup> para o sistema com 0,3 de fração molar do Na<sup>+</sup> e 4 V. ....23

Figura 16 - Gráfico do número de sódios coordenados aos átomos de oxigênio do PEO<sub>6</sub> para o sistema com 0,3 de fração molar do Na<sup>+</sup> e 0 V. ....24

## **LISTA DE TABELAS**

Tabela 1 - Quantidade de cátions e ânions utilizados nas simulações. ....16

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

NaClO<sub>4</sub>: Perclorato de sódio

NaPF<sub>6</sub>: Hexafluorofosfato de sódio

NaBH<sub>4</sub>: Borohidreto de sódio

NaFSI: bis-(fluorosulfonil)imida de sódio

NaTFSI: bis-(trifluorometanosulfonil)imida de sódio

NaCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>: Trifluorometanossulfonato de sódio

LI ou LIs: Líquido(s) iônico(s)

[EMIM]<sup>+</sup>: cátion 1-etil-3-metilimidazólio

[B(CN)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>: ânion tetracianoborato

PEO<sub>6</sub>: óxido de polietileno

TFSI: ânion bis-(trifluorometanosulfonil)imida

FSI: ânion bis-(fluorosulfonil)imida

FSA: ânion bis-(fluorosulfonil)amida

EMIM-TFSI: bis-(trifluormetilsulfonil)imida 1-etil-3-metilimidazólio

BMIM-TFSI: bis-(trifluormetilsulfonil)imida 1-butil-3-metilimidazólio

PYR<sub>14</sub>TFSI: bis-(trifluorometanosulfonil)imida de N-butil-N-metilpirrolidínio

PYR<sub>13</sub>FSA: bis-(fluorosulfonil)amida de N-metil-N-propilpirrolidínio

TiO<sub>2</sub>: Rutilo

Nb: Nióbio

NaNO<sub>3</sub>: Nitrato de sódio

Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: Sulfato de sódio

C: Coulomb

PMF: Potencial de força média

## **1 Introdução**

Nos dias de hoje há uma crescente exigência, por parte da sociedade, que a energia seja oriunda de fontes renováveis. O que a realidade nos traz é que na atualidade, grande parte da energia gerada no mundo tem origens de fontes não renováveis, ou seja, fósseis e nucleares e espera-se que isso continue no futuro próximo. Há uma grande preocupação com os problemas ambientais que nos assolam, como os recursos limitados e a capacidade de suprir a energia com uma demanda sempre crescente. Isso fez com que o interesse em produtos renováveis e fontes de energia sustentáveis, tais como, eletroquímica, células fotovoltaicas e energia eólica aumentasse. Houve o desenvolvimento e aprimoramento de tecnologias de armazenamento de energia e materiais apropriados para dispositivos de alto desempenho.<sup>1,2</sup>

### **1.1 Dispositivos e sistemas de armazenamento de energia**

Os dispositivos e sistemas de armazenamento de energia são um dos temas centrais dessa demanda de recursos eficientes, ambientalmente amigáveis e seguros. A escolha destes dispositivos e sistemas está fortemente conectada com o tipo de aplicação e as características operacionais desejadas, como potência, energia, peso, volume, tempo de resposta e tempo operacional. Os dispositivos são divididos em algumas categorias: elétricos, químicos, mecânicos e térmicos.<sup>3</sup> Neste estudo, nós iremos abordar principalmente a primeira e segunda categorias, que é onde estão as baterias.

#### **1.1.1 Baterias**

A eletricidade armazenada dentro das baterias em forma de energia química e o processo de conversão de energia são baseados em uma reação reversível, conhecida como reação REDOX, ou seja, uma reação de redução/oxidação.<sup>4</sup>

As baterias consistem basicamente de eletrodos positivo e negativo separados por um eletrólito (Figura 1). Durante o processo de carga, os íons são extraídos da parte positiva (cátodo), migram através do eletrólito e são inseridos na parte negativa (ânodo). No processo de descarga, acontece o

processo reverso. Paralelamente, os elétrons são lançados do ânodo e transportados através de um circuito externo, fornecendo energia. Todo processo de carga e descarga é reversível.<sup>5</sup>

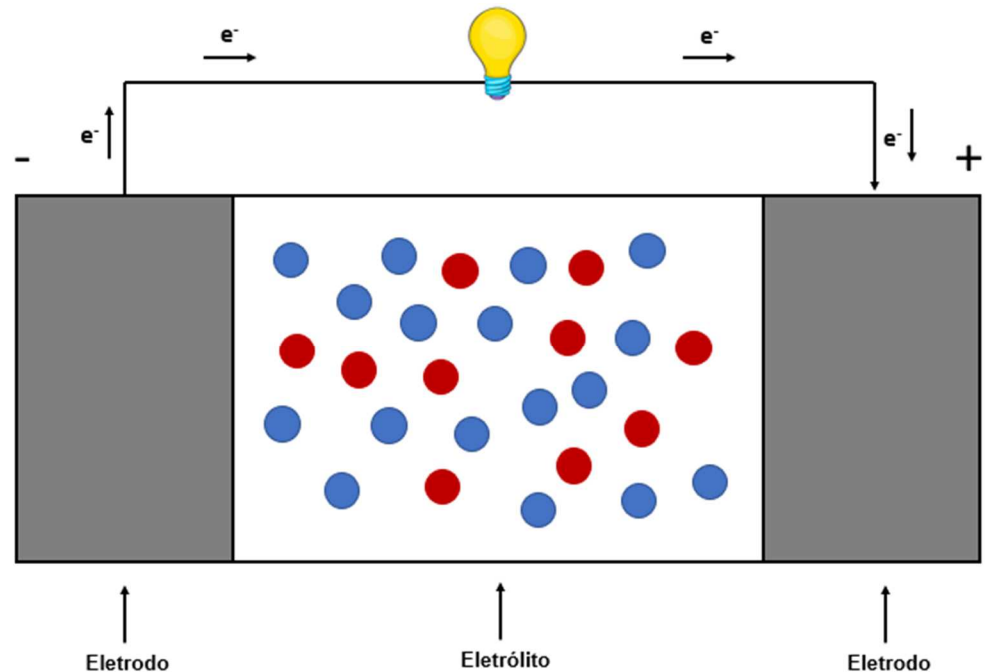


Figura 1 - Elementos que definem uma bateria.

As baterias de íon  $\text{Li}^+$  e células de combustíveis se tornaram um dos mais típicos dispositivos de armazenamento de energia.<sup>6,7</sup> Sabe-se que as fontes de Lítio são limitadas, correspondendo a cerca de 0,0017% em peso dos elementos constituintes da crosta terrestre, o que gera necessidade de buscar outras alternativas.<sup>8</sup> Diferentemente do Lítio, os elementos Sódio e Potássio são mais abundantes e representam, respectivamente, 2,36% e 2,09% em peso na natureza distribuídos pela crosta terrestre. Embora  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  proporcionem baterias com menores densidade de energia, o fato de serem mais abundantes pode acarretar no desenvolvimento de dispositivos eletroquímicos mais baratos.<sup>9,10</sup> Considerando que o sódio e o potássio possuem propriedades semelhantes às do lítio, todo o conhecimento adquirido com as baterias de lítio pode ser útil para as baterias de sódio e potássio. As baterias de íon sódio e íon lítio eram estudadas aproximadamente ao mesmo tempo, mas logo quando a Sony começou a comercializar as baterias de íon

lítio por volta de 1990, as baterias de íon sódio foram deixadas de lado. Entretanto, com o crescimento da tecnologia e a exigência por aplicações de larga escala, como bateria com zero emissão de poluentes para veículos elétricos e armazenamento de energia,<sup>9</sup> o mercado global de baterias recarregáveis atingiu o valor de US\$ 94,6 bilhões em 2020.<sup>11</sup> Com toda essa grande crescente houve uma abertura para as baterias de íon sódio serem utilizadas novamente.<sup>9</sup> O sódio apresenta muitas vantagens nas baterias, especialmente em custo, que é um fator importante para as aplicações em dispositivos de armazenamento de energia em larga escala,<sup>5</sup> isso fez com que os estudos voltados para baterias de íon sódio crescesse nos últimos anos como é possível observar na Figura 2.

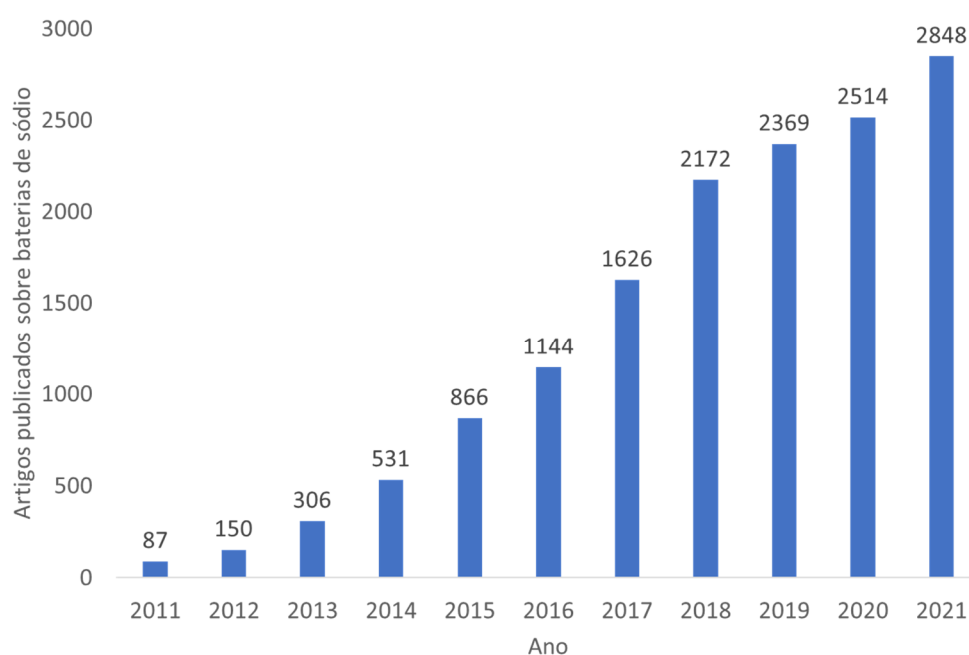


Figura 2 - Número de publicações sobre baterias de íon sódio nos últimos 10 anos. As informações foram retiradas do Web of Science com a palavra chave "Sodium ion battery".

### 1.1.2 Supercapacitores

O jeito mais simples de armazenamento de energia é por meio dos capacitores, que consiste em basicamente duas placas de condução separados por um material isolante. A capacitância de um capacitor padrão é obtida por meio da Equação 1, onde o  $\epsilon$  expressa a permissividade do material isolante,  $d$  a distância entre as placas, e  $A$  a área de cada placa. Os capacitores são

capazes de fornecer uma alta potência específica (100.000 W/kg) e ciclo de vida (50.000 ciclos), mas proporcionam baixos valores de energia específica (0,05-5 Wh/kg).<sup>3</sup>

$$C = \frac{A\varepsilon}{d} \quad (\text{Equação 1})$$

Os supercapacitores, atingem uma capacitância alta através do uso de uma dupla cama eletroquímica e um eletrodo de carbono com alta área de superfície, o que implica em uma redução da separação das placas e o aumento das áreas de superfície. Desde que não haja mudanças química, o supercapacitores apresentam um ciclo de vida muito longo (10.000-100.000 ciclos). Eles também fornecem uma eficiência muito alta (90-98%), por apresentarem resistência ôhmica apenas nas conexões elétricas. Além de possuírem uma alta potência específica (500-5000 W/kg), mas uma baixa energia específica (2,5 -15 Wh/kg) junto com um alguns efeito de autodescarga (20-40% Energia/dia).<sup>3</sup>

### **1.1.3 Células de combustível**

As células de combustíveis são dispositivos de conversão de energia eletroquímica que converte a energia química de algum combustível para energia elétrica por meio de uma reação química. Essas reações envolvem agentes externos como a alimentação de combustível no lado do ânodo, sendo o hidrogênio o mais comum, e oxidante no lado do cátodo, geralmente oxigênio, e acontecem na presença de um eletrólito. A primeira célula de combustível foi desenvolvida em 1839 e agora elas são muito utilizadas em veículos.<sup>3</sup>

### **1.1.4 Armazenamento termoquímico**

O armazenamento termoquímico é baseado na obtenção de energia solar e consequentemente o armazenamento (ou transporte) acontece em óleo sintético ou sal fundido. Os combustíveis solares ainda estão no começo do desenvolvimento e o que indica é que no futuro ele será mais usado para a geração de energia.<sup>3,12</sup>

## **1.2 Eletrólitos**

Por volta da primeira metade do século 20 o estudo das soluções de eletrólito foi um dos temas mais relevantes da físico química. Uma das razões

é o papel de grande importância que essas espécies carregadas realizam nas reações químicas, especialmente nas reações aquosas, que foram o foco na época.<sup>13</sup> Os eletrólitos podem ser divididos em quatro tipos de eletrólitos: orgânicos, aquosos, líquidos iônicos e sólidos.<sup>14</sup> De acordo com a Figura 3, é possível observar que os líquidos iônicos são os mais estudados. Apesar do aumento no número de publicações sobre eletrólitos sólidos, como não fazem parte do escopo do trabalho, não iremos abordá-los.

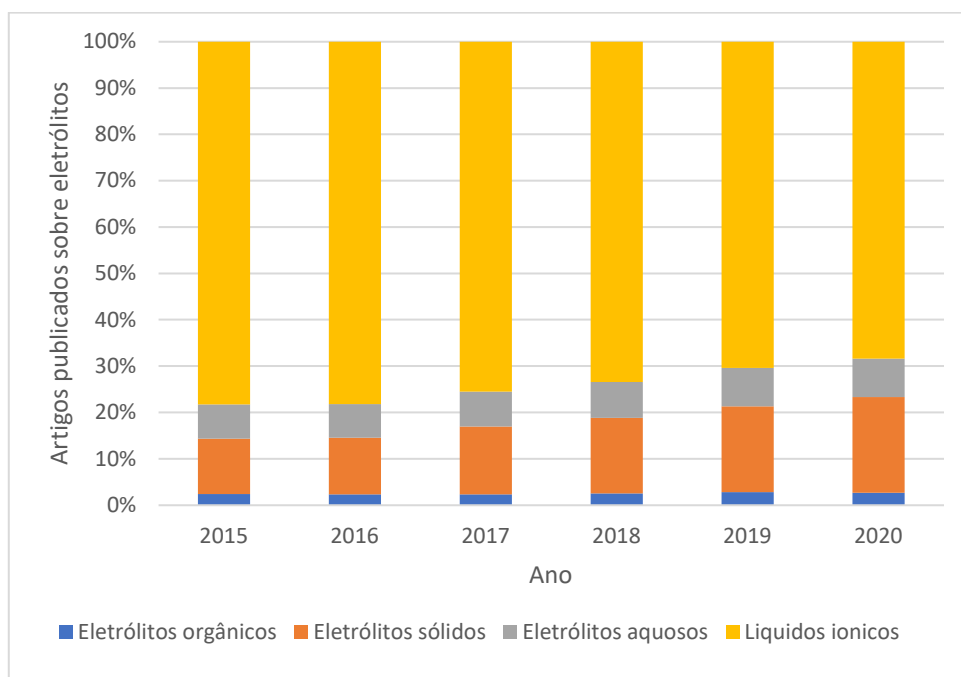


Figura 3 - Porcentagem de artigos publicados entre 2015 e 2020. Pesquisa realizada no portal Web of Science, utilizando as seguintes palavras-chaves: "organic electrolyte\*", "solid electrolyte\*", "aqueous electrolyte\*", "ionic liquid\*".

Os eletrólitos são essenciais para os sistemas de armazenamento de energia eletroquímica por providenciarem carga iônica para o processo de carga e descarga.<sup>15</sup> Para que os dispositivos de armazenamento de energia eletroquímica sejam mais eficientes é necessário um eletrólito que apresente baixa viscosidade, alta condutividade iônica, ampla janela de potencial e boa estabilidade térmica.<sup>16,17</sup> As baterias de íon estão em crescimento.<sup>18</sup> Os eletrólitos começaram a ser desenvolvidos recentemente e o que há de pesquisa disponível ainda é insuficiente, por isso tantos sistemas são investigado.<sup>18</sup>



### 1.2.1 Eletrólitos orgânicos

Os eletrólitos orgânicos são os mais usados para as baterias de íon sódio.<sup>19–21</sup> Isso se dá devido ao fato deles apresentarem uma performance eletroquímica estável, alta condutividade iônica, boa solubilidade e excelente compatibilidade com vários eletrodos, os eletrólitos provenientes de solventes orgânicos apresentam um bom desempenho.<sup>22</sup> Os eletrólitos orgânicos tendem a corroer os eletrodos e afetar as propriedades eletroquímica da bateria.<sup>14</sup> Grande parte dos eletrólitos provenientes de solventes orgânicos usados em baterias de íon sódio depende de alguns sais de sódio, como NaClO<sub>4</sub>, NaPF<sub>6</sub>, NaBH<sub>4</sub>, NaFSI, NaTFSI e NaCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, que são dissolvidos em solventes orgânicos.<sup>23</sup> Existem dois tipos de solventes que são usados, os que são à base de éter e à base de éster.<sup>18</sup>

Os eletrólitos à base de éter foram responsáveis por tornar o grafite comercial disponível como ânodo em baterias à base de íon sódio. A primeira aplicação bem-sucedida foi de Jache et al.<sup>24</sup>

Os solventes à base de ésteres são usados normalmente em baterias de íon lítio, mas foram extensamente usados em eletrólitos para o desenvolvimento de baterias de íon sódio a temperatura ambiente. O ciclo propileno e o carbonato de etileno são os solventes mais atrativos, dentro da categoria de solventes à base de ésteres, em função das suas propriedades como a alta constante dielétrica e propriedades química e eletroquímica estáveis.<sup>18</sup> Entretanto, as baterias à base de íon sódio que utilizam o ciclo propileno sofrem com a redução de capacidade de armazenamento de energia ao longo do tempo, que é causada pela decomposição do ciclo propileno e crescimentos de um filme de interfase entre eletrólito e sólido.<sup>25,26</sup> Já o carbonato de etileno puro não é um solvente adequado para se utilizar a temperatura ambiente, porque o mesmo apresenta um ponto de fusão a 36°C.<sup>18</sup>

## 1.2.2 Líquidos Iônicos

Líquidos iônicos, também conhecidos como sais fundidos à temperatura ambiente, são normalmente compostos por um cátion orgânicos e ânion orgânico ou inorgânico. Os LIs apresentam boas características físico-químicas e eletroquímicas, como baixa pressão de vapor, alto ponto de ebulição, uma ampla janela eletroquímica, e uma boa estabilidade térmica,<sup>18</sup> que variam em função do grande número de combinações entre cátions e ânions. Além disso os LIs podem produzir células com um bom desempenho eletroquímico e maior segurança quando comparado com os eletrólitos convencionais utilizados nos dispositivos de armazenamento de energia.<sup>27,28</sup> No entanto, os LIs para baterias de íon sódio não foram amplamente estudados nos últimos anos para as baterias de íon sódio devido da viscosidade, dentro de uma faixa de 20 e 40000 cP, que se apresenta relativamente alta.<sup>29</sup> Outra limitação apresentada é a alta capacidade que alguns ânions têm de complexar com os cátions que são tipicamente usados em baterias.<sup>30-32</sup> Para lidar com o problema de alta viscosidade e complexação, uma possibilidade é usar uma classe de LIs de baixa viscosidade e óxido de polietileno (PEO).<sup>33</sup>

Os LI que são mais usados e pesquisados para as baterias a base de íon sódio são compostos pelos cátions imidazólio, pirrolidínio e amônio e os ânions tetrafluoroborato, bis (trifluorometanossulfonil) imida (TFSI) e bis (fluorossulfonil) imida (FSI), as suas estruturas estão representadas na Figura 4.

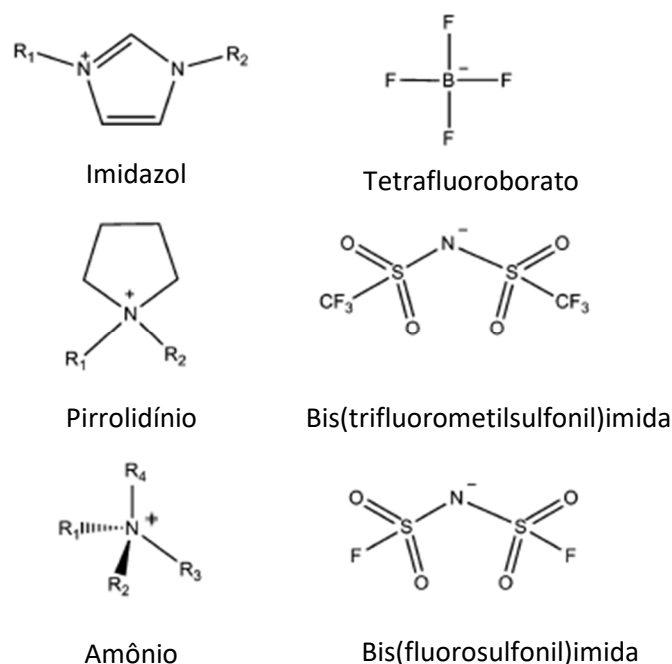


Figura 4 - Estrutura dos cátions e ânions comumente usados em Líquidos Iônicos para Baterias de Ion sódio.

Johansson et al. estudou a condutividade dielétrica e a janela de estabilidade térmica de LIs obtidos por uma mistura de imidazólio-TFSI (EMIM-TFSI e BMIM-TFSI) junto com o sal de sódio (NaTFSI). O eletrólito  $\text{Na}_{0,1}\text{EMIM}_{0,9}\text{TFSI}$  apresenta uma alta condutividade iônica (até  $5,5 \text{ mS cm}^{-1}$  a temperatura ambiente) e uma ampla janela de estabilidade térmica (de  $-86 \text{ }^\circ\text{C}$  até  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ )<sup>34</sup>.

Outro LI que é extensamente usado nas baterias a base de íon sódio são os eletrólitos a base de Piridina. Usui et al. estudou a performance de Rutilo ( $\text{TiO}_2$ ) dopado com Nióbio (Nb) em baterias de íon sódio com  $1 \text{ M NaFSA}$  dissolvido em  $\text{PYR}_{13}\text{FSA}$  como eletrólito.<sup>35</sup> No estudo foi observado que o eletrólito apresenta uma baixa condutividade a  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ , porém alta condutividade a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  comparado com o eletrólito orgânico.<sup>35</sup> Ademais, durante o teste de não inflamabilidade o LI não pegou fogo mesmo a  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ , o que mostra uma alta estabilidade e conseqüentemente uma melhora do desempenho de segurança dos dispositivos de armazenamento de energia eletroquímica a base de sódio. A não inflamabilidade pode ser associada a forte interação eletrostática entre os cátions e ânions do LI, levando à não volatilidade.<sup>35</sup> Um estudo que foi proposto por Moreno et al. busca entender as propriedades térmicas e de transporte do LI  $\text{PYR}_{14}\text{TFSI-NaTFSI}$  para dispositivos de armazenamento de energia eletroquímica a base de sódio.<sup>36</sup> Esse estudo mostra uma

alta condutividade de  $1 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  em temperatura ambiente e baixo ponto de fusão  $-30 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , o que tornou possível a aplicação em baixas temperaturas.

### 1.2.3 Eletrólitos aquosos

Os eletrólitos aquosos possuem característica como alta segurança, boa resistência a corrosão, pouco prejudicial ao meio ambiente e baixo custo, sendo assim, eles são usados em vários dispositivos de armazenamento de energia eletroquímica que utilizam o íon sódio.<sup>37,38</sup> Os eletrólitos aquosos usados em baterias de íon sódio inclui soluções aquosas de  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaClO}_4$ , e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Hoje em dia, o sal mais usado para os eletrólitos aquosos é o  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , que se apresenta como um eletrólito forte com alta condutividade iônica e não é inflamável.<sup>39-42</sup> O sistema proposto por Wu et al que contém  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  como eletrólito, apresenta uma densidade de energia de  $42,5 \text{ Wh kg}^{-1}$  a  $5 \text{ }^{\circ}\text{C}$  e alta capacidade de retenção (88% de capacidade inicial) depois de 250 ciclos.<sup>43</sup>

Há uma tendência de que os eletrólitos aquosos se decomponham a uma voltagem acima de  $1,23 \text{ V}$ , o que faz com que as janelas de voltagem sejam pequenas em eletrólitos aquosos e a densidade de energia dos dispositivos de armazenamento de energia a base de íon sódio seja baixa.<sup>44</sup>

### 1.3 Eletrodo

Existe uma infinidade de eletrodos que são usados nos dispositivos e sistemas de armazenamento de energia. Neste trabalho, nós decidimos focar em um tipo específico que é conhecido como eletrodos de “Hard carbon” ou eletrodos de carbono duro Figura 5.

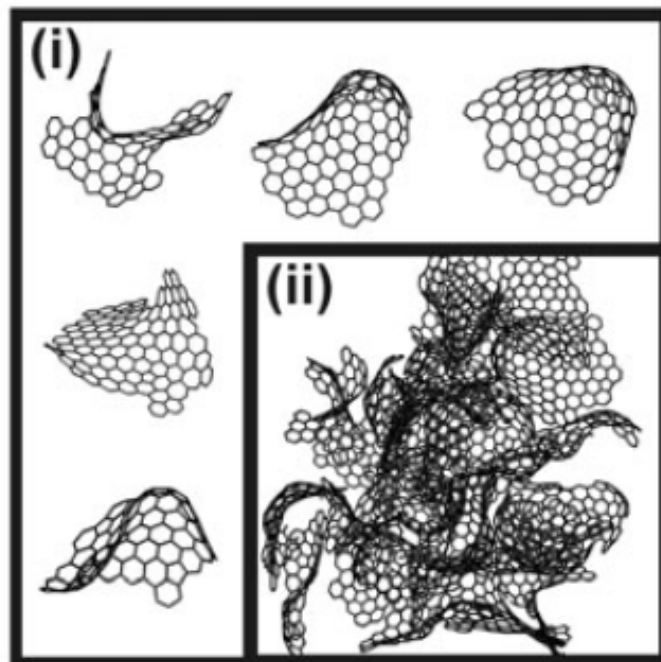


Figura 5 – Ilustração da estrutura do “Hard carbon”: (i) fragmentos individuais; (ii) estrutura construída a partir dos fragmentos.<sup>45</sup>

Os eletrodos de carbono duro são os eletrodos mais utilizados em baterias de íon sódio. Sua origem que é rica em oxigênio favorece a não conversão em grafite, por mais alta que seja a temperatura de carbonização, chegando até 3000 °C. A definição “carbono não grafitizável” ou “non-graphitizable carbon” é usada em alguns casos como sinônimo.<sup>46–48</sup> Vale ressaltar que os carbonos com alta dureza podem ser grafitizáveis, enquanto os “carbono não grafitizável” podem também ser macios Figura 6. Um exemplo, seria os eletrodos de carbono utilizados em células de produção de alumínio que são duros, porém grafitizáveis.<sup>49</sup>

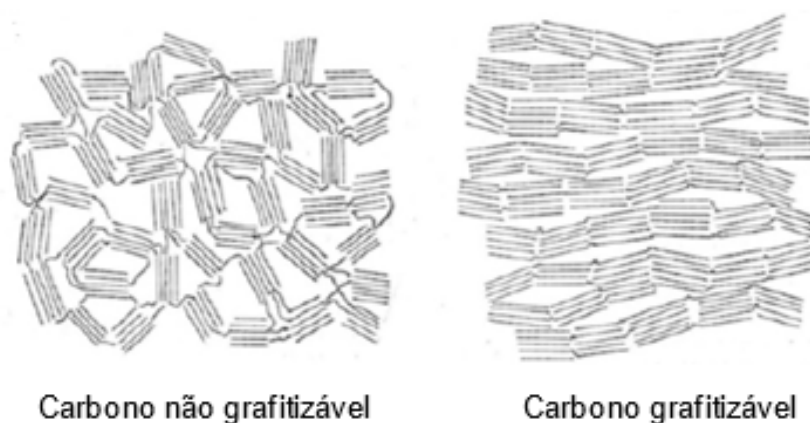


Figura 6 – Representação do carbono grafitizável e não grafitizável.<sup>48</sup>

Em termos estruturais, os carbonos duros possuem domínios grafíticos orientados aleatoriamente que possuem um espaçamento entre camadas maior do que o grafite (>0,34 nm) conectadas por regiões de carbono desordenadas com diferentes curvaturas. Quanto maior o tamanho dos cristalitos grafíticos, maior o tamanho do poro entre eles. Essa mistura complexa de domínios cristalinos e desordenados com defeitos permite a difusão e armazenamento de sódio.<sup>48</sup>

#### 1.4 Dinâmica molecular

O método de dinâmica molecular, inicialmente proposto por Alder Wainwright, está fundamentado na segunda lei de Newton, segundo a qual: <sup>50,51</sup>

$$\vec{F}_i = m_i \frac{d^2\vec{r}_i}{dt^2} \text{ (Equação 2)}$$

Em que  $m_i$  é a massa da partícula  $i$  e  $\vec{F}_i$  é a força resultante sobre a partícula  $i$  causada pelas interações com as demais partículas do sistema. A força resultante sobre uma partícula também é o negativo da derivada da energia potencial,

$$\vec{F}_i = -\frac{dU(\vec{r})}{d\vec{r}_i} \text{ (Equação 3)}$$

Combinando-se as equações acima, obtém-se: <sup>50</sup>

$$-\frac{dU(\vec{r})}{d\vec{r}_i} = m_i \frac{d^2\vec{r}_i}{dt^2} \text{ (Equação 4)}$$

Em que  $U(\vec{r})$  é o potencial de interação entre as partículas. Portanto, conhecendo-se o potencial de interação e as massas das partículas contidas em um sistema, é possível determinar a posição e a velocidade das partículas após um intervalo de tempo,  $\Delta t$ . Geralmente, o intervalo de tempo aplicado em simulações de dinâmica molecular é da ordem de fentossegundos, para tirar conclusões estatisticamente válidas, pois a duração da simulação deverá igualar à cinética do processo natural, isto é,  $10^{-15}$  segundos <sup>50</sup>. Deve-se destacar que em simulações de dinâmica molecular a equação de movimento é resolvida por meio de algoritmos de integração numérica implementados nos programas de simulação.

O potencial de interação entre as partículas é descrito a partir da soma de vários termos que incluem o potencial de interação intramolecular, que considera os estiramentos de ligação, o dobramento de ângulos e as torções dos ângulos diedros; e o potencial de interação intermolecular, que considera as interações de Van der Waals e de Coulomb. Portanto, o potencial utilizado para a obtenção da força resultante sobre uma partícula pode ser descrito como:<sup>50,51</sup>

$$U(\vec{r}) = U(\vec{r})_{intra} + U(\vec{r})_{inter} \quad (\text{Equação 5})$$

em que  $U(\vec{r})_{intra}$  é o potencial de interação intramolecular e  $U(\vec{r})_{inter}$  é o potencial de interação intermolecular. O potencial das interações intramoleculares (estiramento de ligações, dobramento de ângulos e torções dos ângulos diedros) são descritos pelas equações abaixo:<sup>50,51</sup>

$$U(\vec{r})_{lig} = \sum_{lig} \frac{1}{2} k_r (|\vec{r} - \vec{r}_{eq}|)^2 \quad (\text{Equação 6})$$

$$U(\vec{\theta})_{ang} = \sum_{ang} \frac{1}{2} k_\theta (|\vec{\theta} - \vec{\theta}_{eq}|)^2 \quad (\text{Equação 7})$$

$$U(\vec{\Phi})_{ang} = \sum_{diedros} \sum_n \frac{1}{2} k_n [1 + \cos(n\Phi + \delta)] \quad (\text{Equação 8})$$

em que  $r$  e  $\theta$  são os comprimentos e os ângulos das ligações, respectivamente,  $r_{eq}$  e  $\theta_{eq}$  são os valores de equilíbrio correspondentes, e  $k_r$  e  $k_\theta$  são constantes de força. Já na equação que define o potencial envolvido na torção dos ângulos diedros,  $k_n$  é a constante de força,  $\Phi$  é o ângulo diedro,  $\delta$  é o ângulo de fase e  $n$  é a periodicidade do ângulo. O potencial das interações intermoleculares, por sua vez, é definido como a soma do potencial das interações intermoleculares, por sua vez, é definido como a soma dos potenciais das interações de Coulomb  $U(\vec{r})_{coul}$  e de Lennard-Jones  $U(\vec{r})_{LJ}$  (Figura 7):<sup>50,51</sup>

$$U(\vec{r})_{coul} = \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2 q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 \vec{r}_{ij}} \quad (\text{Equação 9})$$

$$U(\vec{r})_{LJ} = 4\epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{\vec{r}_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{\vec{r}_{ij}} \right)^6 \right] \quad (\text{Equação 10})$$

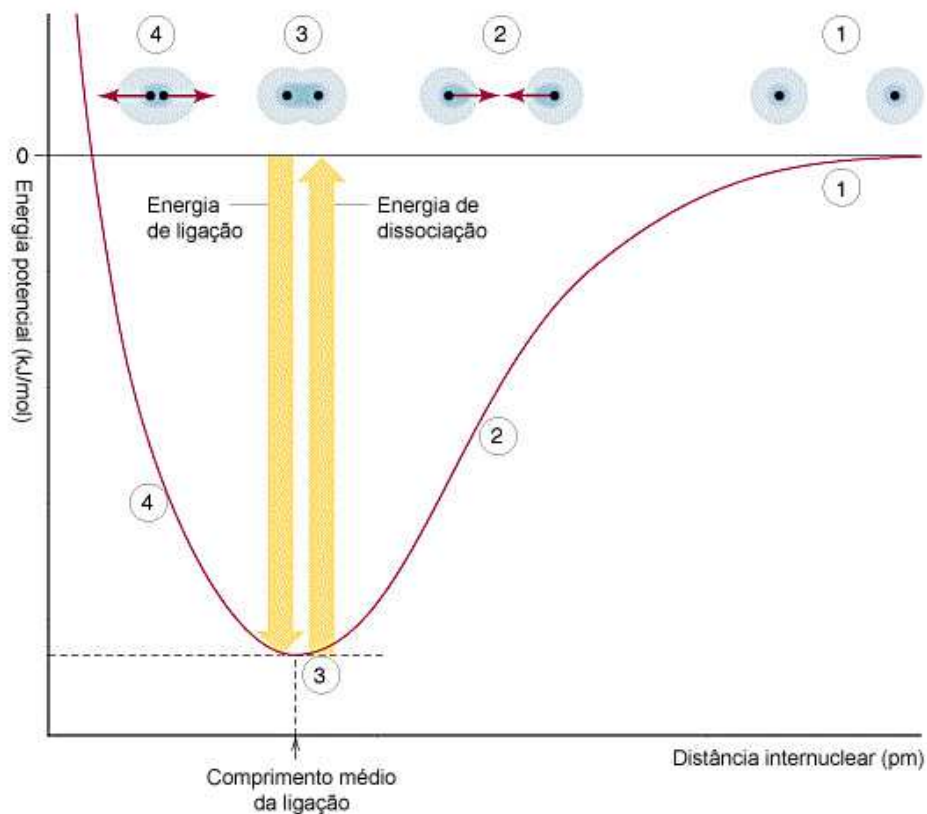


Figura 7 - Potencial de Lennard-Jones.<sup>52</sup>

em que  $q_i$  e  $q_j$  são as cargas de duas partículas distintas,  $e$  é a carga do elétron,  $\epsilon_0$  é a permissividade no vácuo,  $\epsilon_{ij}$  é a profundidade do poço do potencial de Lennard-Jones,  $\sigma_{ij}$  é a distância entre as partículas em que a curva de potencial é igual a zero e  $\vec{r}_{ij}$  é a distância entre as partículas.

As condições periódicas de contorno se tratam de um conjunto de fronteiras que são escolhidas para fazer uma aproximação para um sistema infinito usando um artifício chamado célula unitária e é um artifício muito importante dentro da dinâmica molecular, porque remove os efeitos de superfície que amostras finitas de matéria possam ter para restabelecer a simetria de translação. Os sistemas aproximados pelas condições periódicas de contorno consistem em um número infinito de células unitárias (Figura 8). A medida que uma partícula sai da caixa, outra partícula com as mesma característica, entra pelo lado oposto. Durante as simulações computacionais, somente uma dessas células é a caixa de simulação original e as outras são cópias. Ao longo da simulação, apenas as informações da caixa de simulação original precisam ser registradas.<sup>53,54</sup>



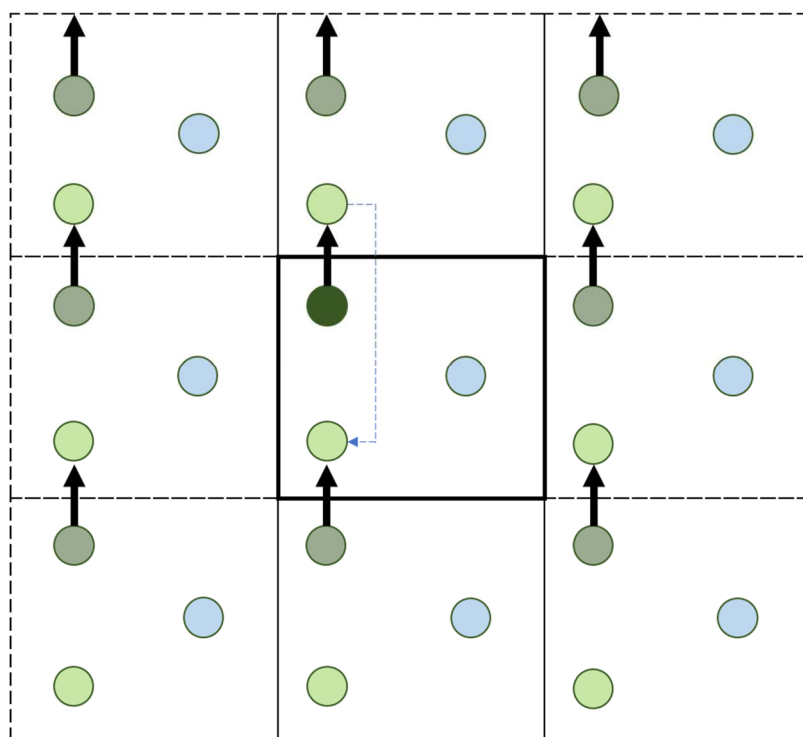


Figura 8 - Visão bidimensional de um sistema, mostrando a utilização de condições periódicas de contorno.

O nosso grupo vem realizando simulações de supercapacitores formados por líquidos iônicos confinados entre modelos de eletrodos porosos de carbono.<sup>55-57</sup> Dada a similaridade entre supercapacitores e baterias, o estudo de eletrólitos formados pela mistura de líquidos iônicos com sais de metais de  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  confinados entre eletrodos de grafite é bastante conveniente ao nosso grupo, que tem interesse em simulações computacionais de sistemas de armazenamento de energia.

## 2 Objetivos

Neste trabalho foram realizadas simulações computacionais usando-se o método de dinâmica molecular de misturas contendo o cátion 1-etil-3-metilimidazólio (EMIM), o ânion tetracianoborato ( $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ ), sal  $\text{Na}[\text{B}(\text{CN})_4]$  e óxido de polietileno  $\text{PEO}_6$  como eletrólitos para bateria de sódio confinados entre eletrodos de carbono duro com diferentes espaçamentos entre as folhas. A partir das simulações, foi estudado o comportamento dos íons/polímeros em diferentes voltagens 0 V e 4 V na interface com o eletrodo. Foi realizado também o estudo da termodinâmica de inserção de  $\text{Na}^+$  nos eletrodos.

### 3 Detalhes computacionais

O líquido iônico [EMIM-B(CN)<sub>4</sub>] e suas misturas com Na[B(CN)<sub>4</sub>] e PEO<sub>6</sub> foram utilizados como eletrólitos em nossas simulações Figura 9 e as suas respectivas quantidades utilizadas nas simulações estão na Tabela 1. Estes eletrólitos foram confinados entre eletrodos planos de carbono duro. O sistema possui composição ternária [EMIM-B(CN)<sub>4</sub>], Na<sup>+</sup> e PEO<sub>6</sub>, 3 eletrodos centralizados de cada lado Figura 10 com o espaçamento de 6 Å entre os mesmos.

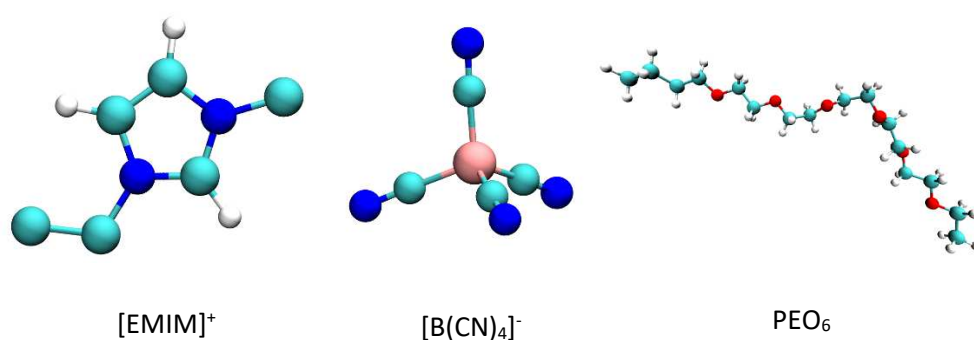


Figura 9 - Estrutura dos íons que formam o líquido iônico [EMIM]<sup>+</sup>, [B(CN)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> e PEO<sub>6</sub>.

Tabela 1 - Quantidade de cátions e ânions utilizados nas simulações.

Fração molar		Número de moléculas	
Na <sup>+</sup>	[B(CN) <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	[EMIM] <sup>+</sup>	PEO <sub>6</sub>
0,3	500	350	30

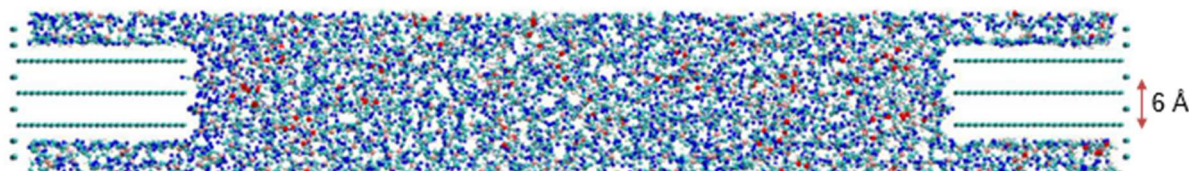


Figura 10 - Eletrólitos confinados entre os eletrodos.

Os arquivos de entrada para as simulações foram gerados com o auxílio de programas como PACKMOL<sup>58</sup> e programas em Fortran90, utilizados no grupo.

As simulações dinâmicas moleculares serão realizadas com uma versão modificada no programa LAMMPS,<sup>59</sup> gentilmente cedida pelo Prof. David Limmer da Universidade da Califórnia em Berkeley (EUA). Nesta versão, o modelo de eletrodo polarizável implementado usa o método proposto por Siepmann e Sprik<sup>60</sup> e adaptado por Reed e colaboradores<sup>61</sup> para o caso de células eletroquímicas. Neste modelo, o eletrodo consiste em átomos que podem ser dispostos em um arranjo cristalino ou totalmente desordenados. Cada átomo  $j$  do eletrodo possui uma distribuição gaussiana de carga  $\rho_j(r)$  de largura  $\eta$  dado por:

$$\rho_j(r) = q_j A \exp(-|r - r_j|^2 \eta^2) \quad (\text{Equação 11})$$

onde  $A$  é uma constante de normalização dada por  $A = \eta^3 \pi^{\frac{3}{2}}$ . A carga do eletrólito ( $\rho_j$ ) é tratada como uma carga pontual e tem sua distribuição de acordo com:

$$\rho_j(r) = q_i \delta(r - r_i) \quad (\text{Equação 12})$$

$\delta(r - r_i)$  é a função delta de Dirac. A energia de Coulomb total do sistema ( $U_c$ ) é dada por:

$$U_c = \frac{1}{2} \iint dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} \quad (\text{Equação 13})$$

em que  $\rho(r)$  é a densidade de carga total do sistema, considerando a densidade de carga do eletrodo e densidade de carga do eletrólito. O potencial experimentado por qualquer carga é obtido com a derivada parcial da Equação de Coulomb em relação a essa carga que é dado pela:

$$\psi_j = \left[ \frac{\partial U_c}{\partial q_j} \right]_{\{q_i\}_{i \neq j}} \quad (\text{Equação 14})$$

Para cada passo da dinâmica molecular é exigido que o potencial experimentado por cada átomo  $j$  do eletrodo seja um valor constante, que deve ser definido previamente, tornando assim o potencial dentro do eletrodo constante, que é a condição dentro de um condutor. Essa condição é alcançada minimizando-se a energia potencial total do sistema que é dada por:

$$U_e^{tot} = U_c - \sum_j \psi_0 q_j \quad (\text{Equação 15})$$

Os parâmetros dos campos de força foram os mesmos utilizados em simulações prévias das misturas<sup>55</sup> e de supercapacitores realizadas em nosso grupo.<sup>55-57</sup>

## 4 Resultados e discussão

Este trabalho dá um foco maior no estudo comportamental do líquido iônico em sistema com mistura de ([EMIM-B(CN)<sub>4</sub>], Na<sup>+</sup> e PEO<sub>6</sub>). A ideia de ir por esse caminho vem de um estudo já realizado no nosso grupo<sup>33</sup>, que aborda alguns pontos sobre propriedades de transporte e estrutura. Neste trabalho foi decidido dar foco no sódio em função do seu tamanho quando comparado com o potássio, pois o sódio é menor e isso facilita a entrada no eletrodo. Dado isso, decidimos explorar mais o que acontece entre o eletrodo e líquido iônico.

### 4.1 Comportamento na interface com o eletrodo

Para analisar o comportamento do líquido iônico na interface com o eletrodo utilizamos os perfis de densidade apresentados na Figura 11 e pode-se observar que o sistema quando não está carregado, ou seja, 0 V existe uma distribuição do líquido iônico na interface com o eletrodo de uma quantidade significativa de cada molécula, diferente do sistema 4 V que há a formação de camadas em função da diferença de potencial Figura 14.

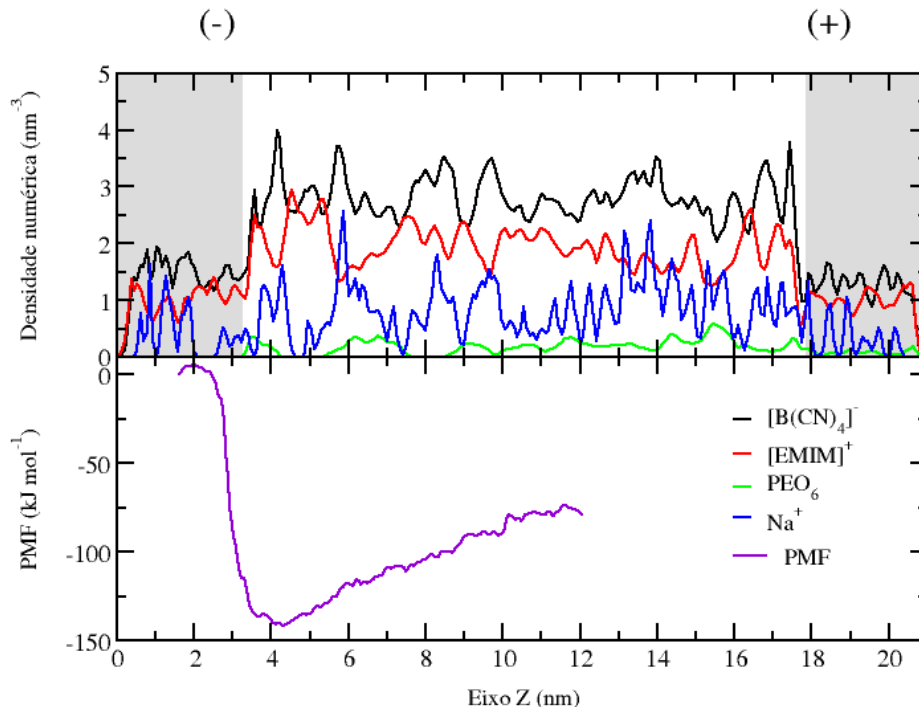


Figura 11 - Gráfico de densidade e potencial de força média para o sistema com 0,3 de fração molar do Na<sup>+</sup> e 0 V.

Com o objetivo de analisar o deslocamento do sódio dentro do eletrodo para o bulk foi utilizado método umbrella sampling, que é um dos métodos utilizados em dinâmica molecular. Dentro desse tipo de método uma série de configurações são geradas ao longo de uma coordenada, nesse caso o eixo z, entre duas espécies. Uma dessas espécies é utilizada como referência, enquanto a outra é colocada a uma distância crescente do centro de massa da referência com sua posição mantida por um potencial de polarização. Essas distâncias do centro de massa vão representar as janelas de amostragem, em que simulações independentes são conduzidas para gerar um conjunto de estruturas ao longo do eixo z. Dentro de cada uma dessas janelas, o potencial de força média, também conhecido como PMF, pode ser calculado. Para montar um curva de PMF em função de z, os valores de energia das janelas adjacentes precisam ser reagrupados para que produzam uma função contínua.<sup>62,63</sup>

Pode-se observar que quando esse sistema da Figura 11 está 0 V o sódio sai espontaneamente do eletrodo localizado a esquerda, isso é possível observar através do potencial de força média, pois quando está negativo não existe a necessidade de realizar trabalho. A partir de 4,2 nm, que representa o ponto de equilíbrio, começamos a perder o caráter de espontaneidade e conforme o sódio é deslocado para o bulk percebemos um aumento de energia do PMF.

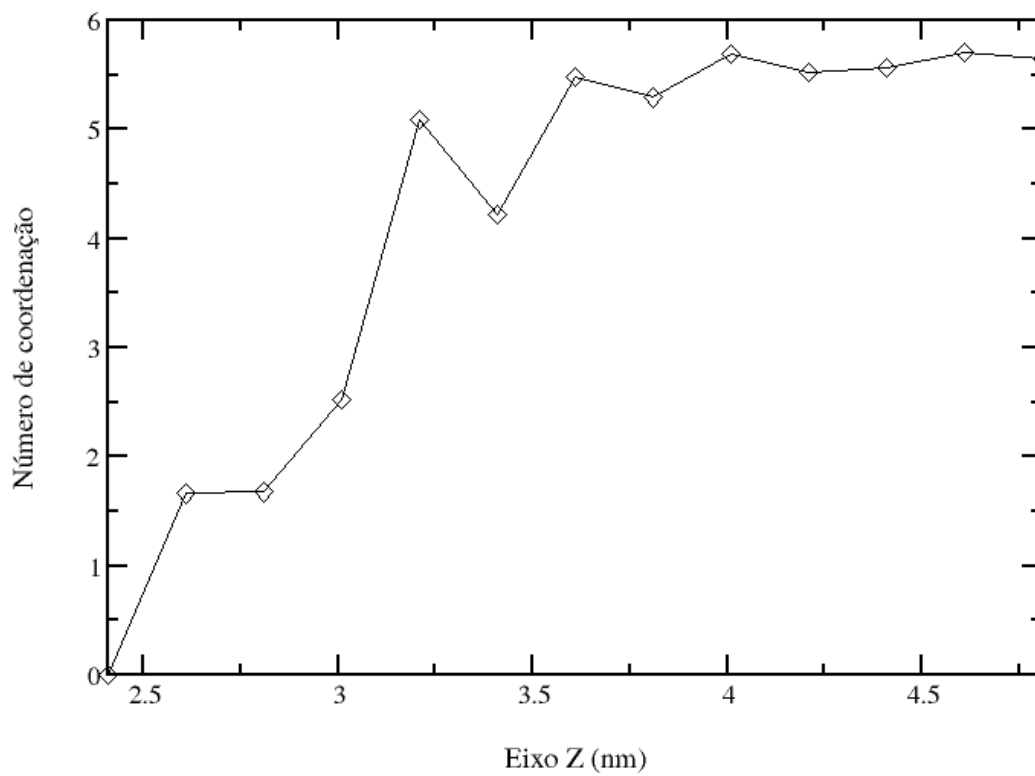


Figura 12 - Gráfico do número de sódios coordenados aos átomo de nitrogênio do  $[B(CN_4)]^-$  para o sistema com 0,3 de fração molar do  $Na^+$  e 0 V.

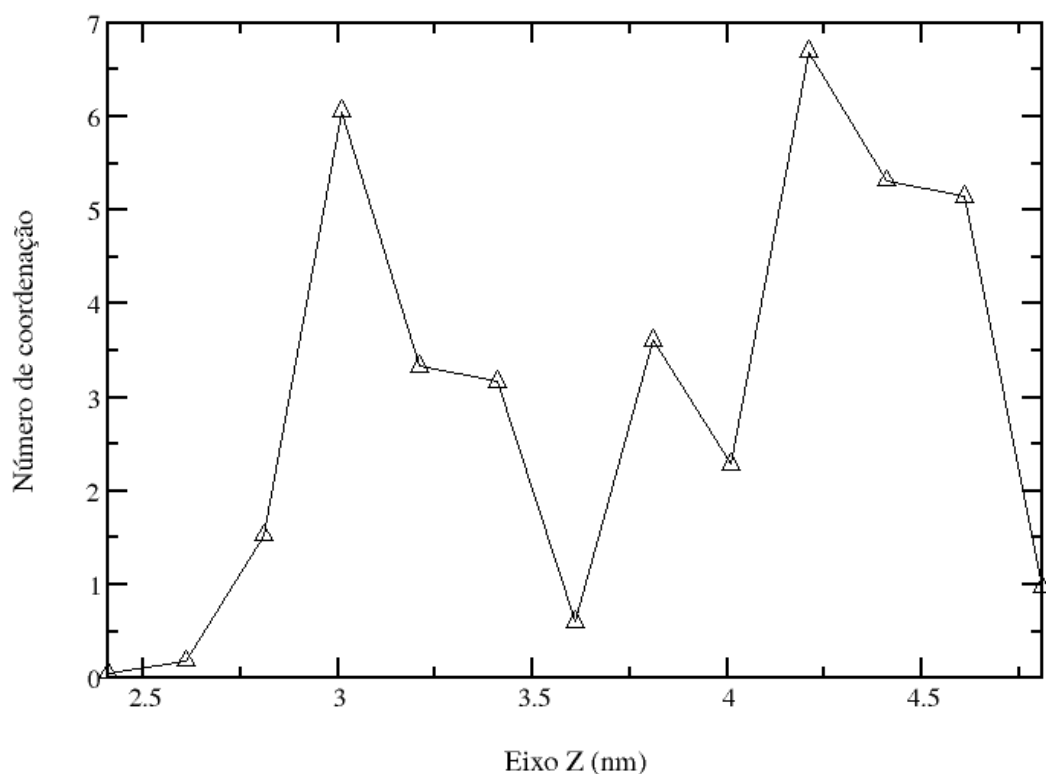


Figura 13 - Gráfico do número de sódios coordenados aos átomos de oxigênio do PEO<sub>6</sub> para o sistema com 0,3 de fração molar do Na<sup>+</sup> e 0 V.

As Figura 12 e Figura 13 expressam respectivamente o número de sódios que estão coordenados aos nitrogênio do [B(CN)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> e número de sódios coordenados ao oxigênio do PEO<sub>6</sub>. É possível observar que no mesmo ponto que temos o vale do PMF no eixo Z em 4,2 nm Figura 11, há uma maior quantidade de sódio coordenado ao oxigênio do PEO<sub>6</sub>. Isso, nos indica que quando o sódio está nessas condições é mais favorável.

Porém, para o sistema carregado com 4 V (Figura 14), temos um comportamento diferente. Os ânion [B(CN)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> e cátion [EMIM]<sup>+</sup>, ficam mais próximos a interface do eletrodo formando uma espécie de barreira. O Na<sup>+</sup> apresenta um comportamento diferente do normal, que seria estar próximo do eletrodo negativo, observamos que o mesmo está mais concentrado no eletrodo positivo, pois é fortemente atraído pelo ânion [B(CN)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>.



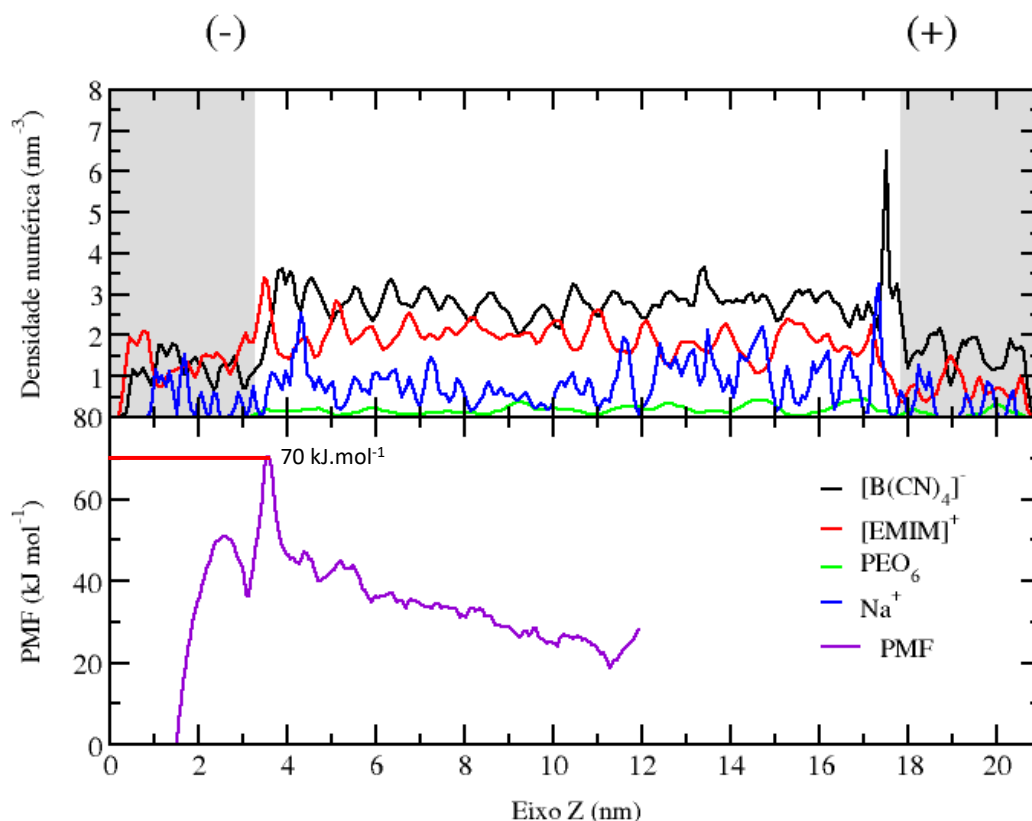


Figura 14 - Gráfico de densidade e potencial de força média para o sistema com 0,3 de fração molar do Na<sup>+</sup> e 4 V.

Ao trabalhar com o sistema carregado 4 V o comportamento foi diferente, porque para deslocar o sódio do eletrodo localizado a esquerda e trazê-lo para o bulk foi necessário despendir energia, o que nos diz que esse trabalho representado pelo potencial de força média não é espontâneo. Pode-se observar que de 1,5 nm até 2,5 nm temos que fornece uma quantidade considerável de energia para deslocar o sódio, porém entre 2,5 nm e 3,0 nm temos um decréscimo de energia, nos dizendo que nessa região o deslocamento do mesmo é favorável, isso acontece porque há uma quantidade significativa de [EMIM]<sup>+</sup> na interface com o eletrodo induzindo uma diferença de potencial negativa. Entretanto, para o sódio ultrapassar essa barreira de [EMIM]<sup>+</sup> há um dispêndio de energia muito alto 70 kJ mol<sup>-1</sup> (Figura 14), após romper essa barreira observamos decréscimo no potencial de força média por conta das outras espécies presentes no bulk.

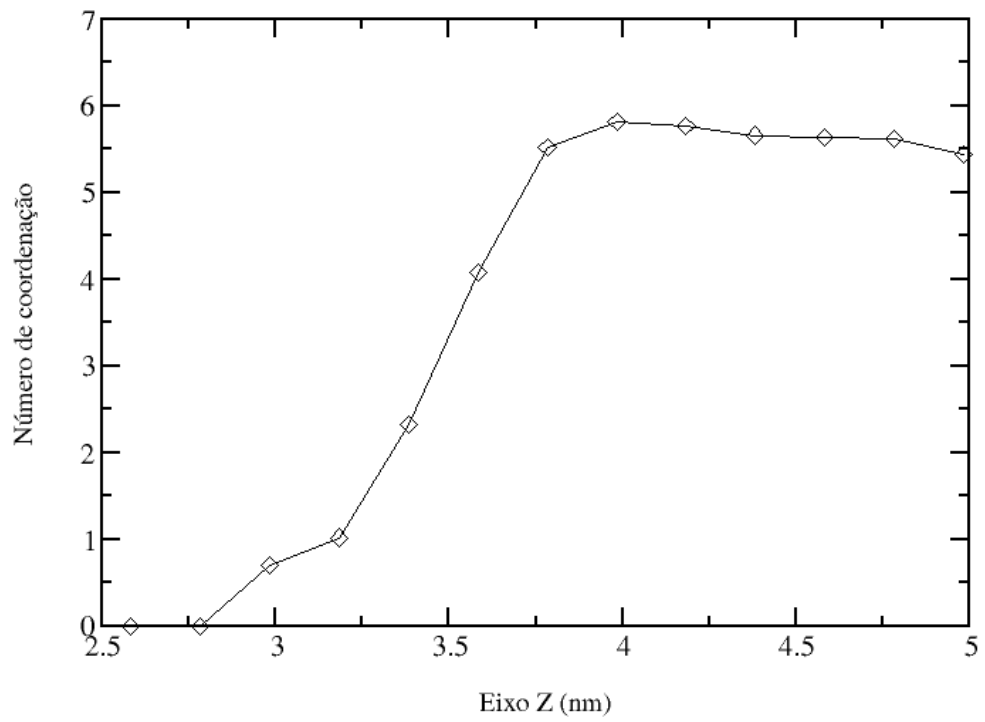


Figura 15 - Gráfico do número de sódios coordenados aos átomos de nitrogênio do  $[B(CN_4)]^-$  para o sistema com 0,3 de fração molar do  $Na^+$  e 4 V.

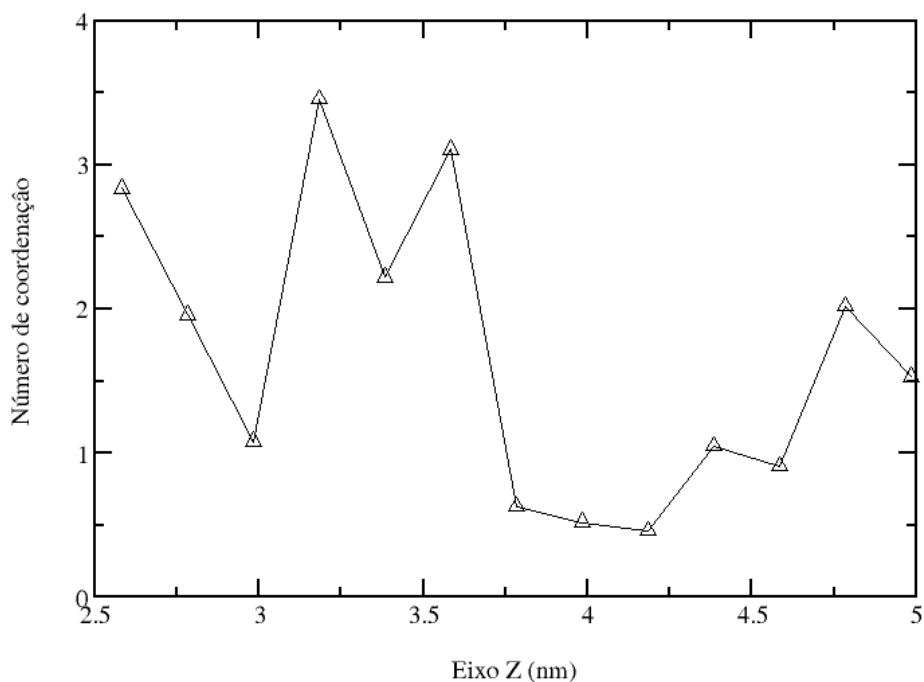


Figura 16 - Gráfico do número de sódios coordenados aos átomos de oxigênio do PEO<sub>6</sub> para o sistema com 0,3 de fração molar do Na<sup>+</sup> e 0 V.

Esse pico de energia que é empregado para realizar o deslocamento do sódio para o bulk pode ser explicado mais em detalhes pelas Figura 15 e Figura 16, porque no mesmo ponto que observamos o pico de PMF em 70 kJ mol<sup>-1</sup>, é o mesmo local em relação ao eixo Z, que é observado o sódio mais coordenado ao [B(CN<sub>4</sub>)]<sup>-</sup> do que o PEO<sub>6</sub>. Sabendo que o sódio apresenta uma alta atração pelo [B(CN<sub>4</sub>)]<sup>-</sup> é de se esperar que seja exercido uma maior quantidade de energia/trabalho para deslocá-lo.

## 5 Conclusão

Os resultados obtidos por meio das simulações de dinâmica molecular neste trabalho, focadas em entender o comportamento na interface com o eletrodo, ilustraram como o sistema composto por ([EMIM-B(CN)<sub>4</sub>], Na<sup>+</sup> e PEO<sub>6</sub>) se comporta tão diferente quando submetido a uma diferença de potencial.

Ao realizar as simulações em diferentes condições (0 V e 4 V), é possível notar que para o sistema que não está carregado, a saída do sódio que está no eletrodo é favorável, pois próximo de 4,2 nm o sódio está mais coordenado ao PEO<sub>6</sub>, o que indica uma estabilidade quando estão junto, pois a fraca interação eletrostática do Na<sup>+</sup> com o PEO<sub>6</sub> evita a formação de Na[B(CN)<sub>4</sub>], que impossibilita o deslocamento do sódio nas fendas do eletrodo em função do tamanho. À medida que o deslocamento continua para o bulk essa condição de espontânea se perde como é possível observar no aumento de energia do PMF. Já para o sistema carregado, se nota um pico de 70 kJ mol<sup>-1</sup> que demonstra uma dificuldade de promover o deslocamento do Na<sup>+</sup> para o bulk, isso acontece porque o sódio tem uma forte interação com o [B(CN)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, somado a forte atração do sódio ao eletrodo quando há uma diferença de potencial (4 V).

Observou-se uma maior estabilidade do cátion Na<sup>+</sup> quando está coordenado ao PEO<sub>6</sub>, quando comparado ao [B(CN)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>. Portanto, mesmo apresentando a estabilidade esse sistema não se apresenta como mais ideal para uma bateria de íon sódio.

## Referências

1. Wang, K., Jiang, K., Chung, B., Ouchi, T., Burke, P. J., Boysen, D. A., Bradwell, D. J., Kim, H., Muecke, U. & Sadoway, D. R. Lithium-antimony-lead liquid metal battery for grid-level energy storage. *Nature* **514**, 348–350 (2014).
2. Kim, H., Boysen, D. A., Newhouse, J. M., Spatocco, B. L., Chung, B., Burke, P. J., Bradwell, D. J., Jiang, K., Tomaszowska, A. A., Wang, K., Wei, W., Ortiz, L. A., Barriga, S. A., Poizeau, S. M. & Sadoway, D. R. Liquid metal batteries: Past, present, and future. *Chem. Rev.* **113**, 2075–2099 (2013).
3. Fernão Pires, V., Romero-Cadaval, E., Vinnikov, D., Roasto, I. & Martins, J. F. Power converter interfaces for electrochemical energy storage systems - A review. *Energy Convers. Manag.* **86**, 453–475 (2014).
4. Hall, P. J. & Bain, E. J. Energy-storage technologies and electricity generation. *Energy Policy* **36**, 4352–4355 (2008).
5. Wang, T., Su, D., Shanmukaraj, D., Rojo, T., Armand, M. & Wang, G. *Electrode Materials for Sodium-Ion Batteries: Considerations on Crystal Structures and Sodium Storage Mechanisms. Electrochemical Energy Reviews* vol. 1 (Springer Singapore, 2018).
6. Li, M., Lu, J., Chen, Z. & Amine, K. 30 Years of Lithium-Ion Batteries. *Adv. Mater.* **30**, 1–24 (2018).
7. Marom, R., Amalraj, S. F., Leifer, N., Jacob, D. & Aurbach, D. A review of advanced and practical lithium battery materials. *J. Mater. Chem.* **21**, 9938–9954 (2011).
8. Carmichael, R. S. *Practical Handbook of Physical Properties of Rocks and Minerals. Practical Handbook of Physical Properties of Rocks and Minerals (1988)* (CRC Press, 2017). doi:10.1201/9780203710968.
9. Hwang, J. Y., Myung, S. T. & Sun, Y. K. Sodium-ion batteries: Present and future. *Chem. Soc. Rev.* **46**, 3529–3614 (2017).
10. Beltrop, K., Beuker, S., Heckmann, A., Winter, M. & Placke, T. Alternative electrochemical energy storage: Potassium-based dual-graphite batteries.

*Energy Environ. Sci.* **10**, 2090–2094 (2017).

11. IMARC Group. Rechargeable Battery Market: Global Industry Trends, Share, Size, Growth, Opportunity and Forecast 2021-2026. 1–107  
<https://www.globenewswire.com/fr/news-release/2021/05/12/2227936/28124/en/Global-Rechargeable-Battery-Market-2021-to-2026-Industry-Trends-Share-Size-Growth-Opportunity-and-Forecasts.html> (2021).
12. Steinfeld, A. Solar thermochemical production of hydrogen - A review. *Sol. Energy* **78**, 603–615 (2005).
13. Wolynes, P. G. Dynamics of electrolyte solutions. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **31**, 345–376 (1980).
14. Pan, Q., Gong, D. & Tang, Y. Recent progress and perspective on electrolytes for sodium/potassium-based devices. *Energy Storage Mater.* **31**, 328–343 (2020).
15. Fall, B., Prakash, P., Gau, M. R., Wunder, S. L., Venkatnathan, A. & Zdilla, M. J. Experimental and Theoretical Investigation of the Ion Conduction Mechanism of Tris(adiponitrile)perchloratosodium, a Self-Binding, Melt-Castable Crystalline Sodium Electrolyte. *Chem. Mater.* (2019)  
doi:10.1021/acs.chemmater.9b02853.
16. Xiao, Y., Zhao, X., Wang, X., Su, D., Bai, S., Chen, W., Fang, S., Zhou, L., Cheng, H. M. & Li, F. A Nanosheet Array of Cu<sub>2</sub>Se Intercalation Compound with Expanded Interlayer Space for Sodium Ion Storage. *Adv. Energy Mater.* **10**, 1–8 (2020).
17. Nie, X. J., Xi, X. T., Yang, Y., Ning, Q. L., Guo, J. Z., Wang, M. Y., Gu, Z. Y. & Wu, X. L. Recycled LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> from the spent lithium ion batteries as cathode material for sodium ion batteries: Electrochemical properties, structural evolution and electrode kinetics. *Electrochim. Acta* **320**, 134626 (2019).
18. Che, H., Chen, S., Xie, Y., Wang, H., Amine, K., Liao, X. Z. & Ma, Z. F. Electrolyte design strategies and research progress for room-temperature sodium-ion batteries. *Energy Environ. Sci.* **10**, 1075–1101 (2017).

19. Xu, G. L., Amine, R., Abouimrane, A., Che, H., Dahbi, M., Ma, Z. F., Saadoune, I., Alami, J., Mattis, W. L., Pan, F., Chen, Z. & Amine, K. Challenges in Developing Electrodes, Electrolytes, and Diagnostics Tools to Understand and Advance Sodium-Ion Batteries. *Adv. Energy Mater.* **8**, 1–63 (2018).
20. Chen, L., Fiore, M., Wang, J. E., Ruffo, R., Kim, D. K. & Longoni, G. Readiness Level of Sodium-Ion Battery Technology: A Materials Review. *Adv. Sustain. Syst.* **2**, 1–37 (2018).
21. Hou, X., Li, W., Wang, Y., Li, S., Meng, Y., Yu, H., Chen, B. & Wu, X. Sodium-based dual-ion batteries via coupling high-capacity selenium/graphene anode with high-voltage graphite cathode. *Chinese Chem. Lett.* **31**, 2314–2318 (2020).
22. Ponrouch, A., Marchante, E., Courty, M., Tarascon, J. M. & Palacín, M. R. In search of an optimized electrolyte for Na-ion batteries. *Energy Environ. Sci.* **5**, 8572–8583 (2012).
23. Hou, B. H., Wang, Y. Y., Ning, Q. L., Li, W. H., Xi, X. T., Yang, X., Liang, H. J., Feng, X. & Wu, X. L. Self-Supporting, Flexible, Additive-Free, and Scalable Hard Carbon Paper Self-Interwoven by 1D Microbelts: Superb Room/Low-Temperature Sodium Storage and Working Mechanism. *Adv. Mater.* **31**, 1–8 (2019).
24. Jache, B. & Adelhelm, P. Use of graphite as a highly reversible electrode with superior cycle life for sodium-ion batteries by making use of co-intercalation phenomena. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **53**, 10169–10173 (2014).
25. Dubois, M., Ghanbaja, J. & Billaud, D. Electrochemical intercalation of sodium ions into poly(para-phenylene) in carbonate-based electrolytes. *Synth. Met.* **90**, 127–134 (1997).
26. Dahbi, M., Yabuuchi, N., Kubota, K., Tokiwa, K., & Komaba, S. Negative electrodes for Na-ion batteries. *Phys. Chem. Chem. Physics*, **16**, 15007–15028 (2014).
27. Yim, T., Kwon, M. S., Mun, J. & Lee, K. T. Room temperature ionic liquid-based electrolytes as an alternative to carbonate-based electrolytes. *Isr. J. Chem.* **55**,

- 586–598 (2015).
28. MacFarlane, D. R., Tachikawa, N., Forsyth, M., Pringle, J. M., Howlett, P. C., Elliott, G. D., Angell, C. A. Energy applications of ionic liquids. *Energy Environ. Sci.* **7**, 232–250 (2014).
  29. Dong, K., Liu, X., Dong, H., Zhang, X. & Zhang, S. Multiscale Studies on Ionic Liquids. *Chem. Rev.* **117**, 6636–6695 (2017).
  30. Yang, Q., Zhang, Z., Sun, X. G., Hu, Y. S., Xing, H. & Dai, S. Ionic liquids and derived materials for lithium and sodium batteries. *Chem. Soc. Rev.* **47**, 2020–2064 (2018).
  31. Hollóczki, O., Malberg, F., Welton, T. & Kirchner, B. On the origin of ionicity in ionic liquids. Ion pairing versus charge transfer. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 16880–16890 (2014).
  32. Sanchez-Ramirez, N., Martins, V. L., Ando, R. A., Camilo, F. F., Urahata, S. M., Ribeiro, M. C. C. & Torresi, R. M. Physicochemical properties of three ionic liquids containing a tetracyanoborate anion and their lithium salt mixtures. *J. Phys. Chem. B* **118**, 8772–8781 (2014).
  33. De Souza, R. M., De Siqueira, L. J. A., Karttunen, M. & Dias, L. G. Molecular Dynamics Simulations of Polymer-Ionic Liquid (1-Ethyl-3-methylimidazolium Tetracyanoborate) Ternary Electrolyte for Sodium and Potassium Ion Batteries. *J. Chem. Inf. Model.* **60**, 485–499 (2020).
  34. Monti, D., Jónsson, E., Palacín, M. R. & Johansson, P. Ionic liquid based electrolytes for sodium-ion batteries: Na<sup>+</sup> solvation and ionic conductivity. *J. Power Sources* **245**, 630–636 (2014).
  35. Usui, H., Domi, Y., Shimizu, M., Imoto, A., Yamaguchi, K. & Sakaguchi, H. Niobium-doped titanium oxide anode and ionic liquid electrolyte for a safe sodium-ion battery. *J. Power Sources* **329**, 428–431 (2016).
  36. Serra Moreno, J., Maresca, G., Panero, S., Scrosati, B. & Appetecchi, G. B. Sodium-conducting ionic liquid-based electrolytes. *Electrochem. commun.* **43**, 1–4 (2014).
  37. Kyriakopoulos, G. L. & Arabatzis, G. Electrical energy storage systems in



- electricity generation: Energy policies, innovative technologies, and regulatory regimes. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **56**, 1044–1067 (2016).
38. Pan, H., Hu, Y. S. & Chen, L. Room-temperature stationary sodium-ion batteries for large-scale electric energy storage. *Energy Environ. Sci.* **6**, 2338–2360 (2013).
  39. Whitacre, J. F., Wiley, T., Shanbhag, S., Wenzhuo, Y., Mohamed, A., Chun, S. E., Weber, E., Blackwood, D., Lynch-Bell, E., Gulakowski, J., Smith, C. & Humphreys, D. An aqueous electrolyte, sodium ion functional, large format energy storage device for stationary applications. *J. Power Sources* **213**, 255–264 (2012).
  40. Fernández-Ropero, A. J., Saurel, D., Acebedo, B., Rojo, T. & Casas-Cabanas, M. Electrochemical characterization of NaFePO<sub>4</sub> as positive electrode in aqueous sodium-ion batteries. *J. Power Sources* **291**, 40–45 (2015).
  41. Liu, Y., Qiao, Y., Zhang, W., Wang, H., Chen, K., Zhu, H., Li, Z. & Huang, Y. Nanostructured alkali cation incorporated  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> cathode materials for aqueous sodium-ion batteries. *J. Mater. Chem. A* **3**, 7780–7785 (2015).
  42. Bin, D., Wang, F., Tamirat, A. G., Suo, L., Wang, Y., Wang, C. & Xia, Y. Progress in Aqueous Rechargeable Sodium-Ion Batteries. *Adv. Energy Mater.* **8**, 1–31 (2018).
  43. Wu, X., Cao, Y., Ai, X., Qian, J. & Yang, H. A low-cost and environmentally benign aqueous rechargeable sodium-ion battery based on NaTi<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>NiFe(CN)<sub>6</sub> intercalation chemistry. *Electrochem. commun.* **31**, 145–148 (2013).
  44. Yang, X., He, Y. S., Jiang, G., Liao, X. Z. & Ma, Z. F. High voltage supercapacitors using hydrated graphene film in a neutral aqueous electrolyte. *Electrochem. commun.* **13**, 1166–1169 (2011).
  45. Terzyk, A. P., Furmaniak, S., Harris, P. J. F., Gauden, P. A., Włoch, J., Kowalczyk, P. & Rychlicki, G. How realistic is the pore size distribution calculated from adsorption isotherms if activated carbon is composed of fullerene-like fragments? *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 5919–5927 (2007).

46. Dou, X., Hasa, I., Saurel, D., Vaalma, C., Wu, L., Buchholz, D., Bresser, D., Komaba, S. & Passerini, S. Hard carbons for sodium-ion batteries: Structure, analysis, sustainability, and electrochemistry. *Mater. Today* **23**, 87–104 (2019).
47. Barker, J., Heap, R. J., Roche, N., Tan, C., Sayers, R. & Liu, Y. Low Cost Na-Ion Battery Technology. *ECS Meet. Abstr.* **MA2013-02**, 367–367 (2013).
48. Tapia-ruiz, N. *et al.* Journal of Physics : Energy OPEN ACCESS 2021 roadmap for sodium-ion batteries. *J. Phys. Energy* **3**, 031503 (2021).
49. H. Marsh, F. R.-R. *Activated Carbon Activated Carbon*. (Elsevier, 2006).
50. Allen, M. P.; Tildesley, D. J. Computer Simulation of Liquids. *Oxford University Press* vol. 135 400 at (1987).
51. D. Frenkel, B. S. *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*. (Academic Press, 2002).
52. itl.chem.ufl.edu. Energia numa ligação covalente. <https://www.fq.pt/ligacao-quimica/ligacao-covalente> (2022).
53. Norberto De Souza, O. & Ornstein, R. L. Effect of periodic box size on aqueous molecular dynamics simulation of a DNA dodecamer with particle-mesh Ewald method. *Biophys. J.* **72**, 2395–2397 (1997).
54. Pereira, G. F. L. & De Siqueira, L. J. A. Líquidos Iônicos em Interfaces Estudos Computacionais Empregando Modelos Polarizáveis. (UNIFESP, 2019).
55. Pereira, G. F. L., Pereira, R. G., Salanne, M. & Siqueira, L. J. A. Molecular Dynamics Simulations of Ether-Modified Phosphonium Ionic Liquid Confined in between Planar and Porous Graphene Electrode Models. *J. Phys. Chem. C* **123**, 10816–10825 (2019).
56. Sampaio, A. M. & Siqueira, L. J. A. Ether-Functionalized Sulfonium Ionic Liquid and Its Binary Mixtures with Acetonitrile as Electrolyte for Electrochemical Double Layer Capacitors: A Molecular Dynamics Study. *J. Phys. Chem. B* **124**, 6679–6689 (2020).
57. Sampaio, A. M., Pereira, G. F. L., Salanne, M. & Siqueira, L. J. A. Comparing the performance of sulfonium and phosphonium ionic liquids as electrolytes for

- supercapacitors by molecular dynamics simulations. *Electrochim. Acta* **364**, (2020).
58. L. MARTÍNEZ, R. ANDRADE, E. G. BIRGIN, J. M. M. Packmol: A Package for Building Initial Configurations for Molecular Dynamics Simulations. *J. Comput. Chem.* **30**, 2157–2164 (2009).
  59. Plimpton, S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *Journal of Computational Physics* vol. 117 1–19 at <https://doi.org/10.1006/jcph.1995.1039> (1995).
  60. Siepmann, J. I. & Sprik, M. Influence of surface topology and electrostatic potential on water/electrode systems. *J. Chem. Phys.* **102**, 511–524 (1995).
  61. Reed, S. K., Lanning, O. J. & Madden, P. A. Electrochemical interface between an ionic liquid and a model metallic electrode. *J. Chem. Phys.* **126**, (2007).
  62. Lemkul, J. a & Bevan, D. R. UBER VIP Assessing the Stability of Alzheimer ' s Amyloid Protofibrils Using Molecular Dynamics ( Supporting Information ) ( a ) ( b ). *J. Phys. Chem. B* **114**, 100 (2010).
  63. Valleau, J. P. & J.M., T. Nonphysical sampling distributions in Monte Carlo free-energy estimation: Umbrella sampling. *J. Comput. Phys.* **23**, 187–199 (1977).