



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

RODOLPHO MOUTA MONTE PRADO

ESTUDO TEÓRICO E COMPUTACIONAL DO ELETRÓLITO SÓLIDO Li_3OCl
PARA BATERIAS DE ÍON DE LÍTIO

São Luís – MA

2017

RODOLPHO MOUTA MONTE PRADO

ESTUDO TEÓRICO E COMPUTACIONAL DO ELETRÓLITO SÓLIDO Li_3OCl
PARA BATERIAS DE ÍON DE LÍTIO

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Maranhão como um dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. Carlos William de Araújo Paschoal.

Co-orientador: Prof. Dr. Eduardo Moraes Diniz.

São Luís – MA

2017

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Núcleo Integrado de Bibliotecas/UFMA

Prado, Rodolpho Mouta Monte.

Estudo teórico e computacional do eletrólito sólido
Li₃OCl para baterias de íon de lítio / Rodolpho Mouta
Monte Prado. - 2017.

97 f.

Coorientador(a): Eduardo Moraes Diniz.

Orientador(a): Carlos William de Araujo Paschoal.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-graduação em
Física/ccet, Universidade Federal do Maranhão, São Luís,
Maranhão, Brasil, 2017.

1. Baterias de íon de lítio. 2. Eletrólito sólido. 3.
Li₃OCl. 4. Strain epitaxial. 5. Termodinâmica
estatística. I. Diniz, Eduardo Moraes. II. Paschoal,
Carlos William de Araujo. III. Título.

RODOLPHO MOUTA MONTE PRADO

ESTUDO TEÓRICO E COMPUTACIONAL DO ELETRÓLITO SÓLIDO Li_3OCl
PARA BATERIAS DE ÍON DE LÍCIO

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Maranhão como um dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Física.

Aprovada em ____/____/____

Banca Examinadora

Prof. Dr. Andre Auto Moreira
Departamento de Física - UFC

Prof. Dr. Adeilton Pereira Maciel
Departamento de Química - UFMA

Prof. Dr. Gabriel Alves Mendes
Departamento de Física - UFMA

Prof. Dr. Eduardo Moraes Diniz (Co-orientador)
Departamento de Física - UFMA

Prof. Dr. Carlos William de Araujo Paschoal (Orientador)
Departamento de Física - UFC

AGRADECIMENTOS

Desde a minha monografia venho me esquivando de escrever uma seção de agradecimentos apropriada nos meus trabalhos de conclusão. Isso porque desde aquela época me dei conta que agradecer como eu gostaria a todas as pessoas a que sou grato exigiria um número desproporcional de páginas em relação ao conteúdo científico e muito, muito tempo. De fato, são inúmeros os que me ajudaram quando precisei e que contribuíram significativamente (muitas vezes sem perceber) para o meu crescimento pessoal e/ou profissional e para eu tenha tido tantos bons momentos. Devido ao meu jeito limitado de expressar sentimentos, muitos deles provavelmente sequer fazem ideia da importância que têm ou tiveram na minha vida. Infelizmente, aparentemente ainda não vai ser agora que isso vai mudar. Levando em conta o curto tempo que tenho pra escrever essa seção, a razoabilidade de tamanho dela, e meu receio de deixar alguém importante de fora inadvertidamente, a minha solução foi ir na direção diametralmente oposta e não agradecer ninguém (registro aqui minhas sinceras desculpas a todos). Na verdade, quase isso: resolvi abrir uma exceção e agradecer uma única pessoa (além, claro, do PPGF-UFMA e das agências de fomento que apoiaram financeiramente minha pesquisa - FAPEMA, CNPq e CAPES). Afinal, é preciso manter nem que seja um mínimo de consistência com o nome desta seção... E o meu critério de escolha foi: esta é uma tese; vou agradecer ao orientador da tese. Um critério puramente técnico e impessoal; nem um pouco tendencioso, como evidente a seguir.

Se não fosse pelo meu orientador de graduação, mestrado e doutorado, o prof. Dr. Carlos William Paschoal, estou certo de que eu não seria um quarto do que sou hoje nem como pessoa nem como acadêmico. Porque, mais que um orientador, ganhei um grande amigo – sem dúvida, o amigo que mais impactou positivamente a minha vida. Sou muito grato pelas conversas que me botavam pra cima quando eu estava triste ou desanimado, pelos conselhos sobre relacionamentos e pelo constante bom humor. Por me sugerir bandas musicais e por dar moral para as minhas sugestões de bandas também. Pelos churrascos (até mesmo fora do país). Por sempre me dar conselhos com base no que considerava o melhor para mim, mesmo quando isso não era o melhor para si. Pelas caronas à UFMA. Pela paciência gigantesca que teve comigo em incontáveis situações, e por me dar as inúmeras broncas que precisei ouvir. Por sempre acreditar no meu potencial, mesmo quando esse demorava a se transformar em cinética. Por levar a sério minhas opiniões, ideias e *insights* como pesquisador. Por me defender quando eu era vítima de críticas profissionais não construtivas (mesmo quando tinham algum fundamento). Por sempre buscar me oferecer as condições que precisei para progredir. Pelas incontáveis coisas que me ensinou de física, ciências correlatas, e de pesquisa em geral. Por ter me permitido um grau razoável de independência na pesquisa, o que tanto contribuiu para o meu amadurecimento profissional. Por ser alguém que eu posso ter como exemplo tanto de pessoa e de caráter, quanto de acadêmico. É comum eu me deparar com uma decisão ou situação complicada, pessoal ou profissional, e me perguntar mentalmente: como William lidaria com essa situação? Não raro a resposta me ajuda a encontrar uma boa solução. Sem dúvida, se eu tivesse a chance de voltar no tempo e ter escolhido qualquer outro orientador em qualquer etapa acadêmica da minha vida, ele teria sido novamente minha escolha!

RESUMO

Os eletrólitos líquidos usados comercialmente nas baterias de íons de lítio são inflamáveis, então a comunidade acadêmica vem tentando encontrar substitutos sólidos com igual desempenho. Aqui nós estudamos um eletrólito sólido em particular, Li_3OCl , que apresenta compatibilidade com o anodo ideal para esse tipo de bateria (lítio metálico), o que pode aumentar a densidade de energia das baterias, mas cuja condutividade iônica ainda deixa a desejar, o que é prejudicial para a densidade de potência de tais dispositivos. A metodologia empregada envolveu o uso conjunto de cálculos de termodinâmica estatística e modelagem computacional *via* o código GULP, com meta de obter *insights* que nos permitissem sugerir formas de aumentar a condutividade iônica desse material. Observou-se que a concentração de vacâncias de lítio termicamente ativadas no Li_3OCl à temperatura ambiente é muito baixa, então para aumentar a condutividade iônica desse material é importante gerar portadores de carga de forma artificial, por meio de dopagem ou não estequiometria. Dentre essas duas estratégias, a melhor provavelmente é a de não estequiometria, pois a deficiência de LiCl deve induzir a formação de interstícios de lítio, que são portadores de carga com mobilidade muito mais alta que as vacâncias. Notou-se ainda que é possível aumentar a condutividade desse material em ordens de grandeza através de engenharia de *strain* epitaxial.

Palavras-chaves: Li_3OCl . Baterias de íon de lítio. Eletrólito sólido. Termodinâmica estatística. *Strain* epitaxial.

ABSTRACT

Commercial liquid electrolytes used in lithium ion batteries are flammable, so researchers have been looking for solid replacements with equal performance. Here we investigated a particular solid electrolyte, Li_3OCl , presenting compatibility with the ideal anode for such batteries (Li metal), which has the potential to increase batteries' power density, but whose ionic conductivity is still unsatisfactory, which tends to decrease their power density. Our approach involved the joint use of statistical thermodynamics and computational modeling *via* the GULP code, aiming gathering insights that allowed us to suggest ways to increase ionic conductivity of this material. The concentration of thermally activated vacancies in Li_3OCl was found to be very low, so to increase this material's ionic conductivity it is important to artificially generate charge carriers, by either doping or nonstoichiometry. Out of these two strategies, nonstoichiometry is probably the best one, as LiCl deficiency is expected to create lithium interstitials, which have much lower mobility than vacancies. It was also found that one can increase this material's conductivity by orders of magnitude *via* epitaxial strain engineering.

Keywords: Li_3OCl . Lithium ion batteries. Solid electrolyte. Statistical thermodynamics. Epitaxial strain.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Fotografia de uma bateria de aparelho celular. Fonte: próprio autor.	15
Figura 2. Representação esquemática de uma bateria de íon de lítio. Adaptado da referência [3].	16
Figura 3. Avisos relativos à segurança na embalagem de uma bateria de íon de lítio. Fonte: próprio autor.	18
Figura 4. Ilustração esquemática de uma bateria de íon de lítio totalmente de estado sólido, mostrando a trajetória percorrida pelo lítio entre os eletrodos: I – Cátodo, II – Interface cátodo/eletrólito, III – Eletrólito, IV – Interface eletrólito/ânodo, V – Ânodo. Adaptado da referência [4].	19
Figura 5. Condutividade iônica total relatada para vários eletrólitos sólidos à temperatura ambiente. A condutividade de íon de lítio do eletrólito líquido comercial EC/DMC 1M LiPF ₆ é mostrada na linha cinza tracejada para comparação. Adaptado da referência [5].	20
Figura 6. Intervalo de estabilidade eletroquímica de vários materiais eletrólitos agrupados por ânion, com os binários correspondentes para comparação. Adaptado da referência [6].	21
Figura 7. Célula unitária da anti-perovskita Li ₃ OCl. Considerando a estequiometria típica de perovskitas simples, ABX ₃ , os sítios A da estrutura perovskita são ocupados pelos íons de Cl ⁻ (em ciano), os sítios B pelos de íons de O ²⁻ (em vermelho), e os sítios X pelos íons de Li ⁺ (em azul). Fonte: próprio autor.	23
Figura 8. Representação esquemática de uma região de um cristal contendo uma vacância. Fonte: próprio autor.	24
Figura 9. Representação esquemática do cristal de um dos processos de formação de vacâncias. As setas indicam os saltos, onde a seta superior representa o primeiro salto realizado e a inferior, o último. Fonte: próprio autor.	25
Figura 10. Representação esquemática do cristal com um interstício intrínseco (esquerda) e extrínseco (direita). Fonte: próprio autor.	25
Figura 11. Representação esquemática do cristal com uma impureza substitucional intrínseca (esquerda) e extrínseca (direita). Fonte: próprio autor.	25
Figura 12. Representação esquemática do cristal com um defeito de (a) Schottky e (b) Frenkel. Fonte: próprio autor.	26
Figura 13. Representação do modelo de casca e núcleo para um íon (a) não polarizado e para um (b) polarizado. As esferas internas representam núcleos, enquanto as externas representam as cascas. A marca central em (b) indica a posição da casca. Fonte: próprio autor.	27
Figura 14. Esboço das interações entre dois íons descritos pelo modelo de casca e núcleo. Fonte: próprio autor.	27
Figura 15. Esboço das distribuições eletrônicas de dois átomos (a) sem superposição e (b) com superposição. Fonte: próprio autor.	28
Figura 16. Corte transversal de uma casca esférica de raio r centrada no íon de referência A e contendo íons do tipo B. Fonte: próprio autor.	30
Figura 17. Distribuição de cargas para cada uma das duas partes em que o potencial é separado. A gaussiana tracejada não é levada em conta no potencial. Os traços verticais representam as cargas pontuais. Fonte: próprio autor.	31

Figura 18. Representação das duas regiões. A esfera interna representa um defeito, a intermediária representa o contorno da região 1, a esfera mais externa, a região 2a, enquanto a região 2b tende ao infinito. Reproduzido da referência [25].	33
Figura 19. Dependência dos coeficientes de expansão térmica linear com a temperatura. As curvas sólidas indicam os coeficientes calculados neste trabalho. As cruze e as curvas tracejadas são dados experimentais das referências (a) [44], (b) [45] e (c) [46], respectivamente. As retas pontilhadas paralelas ao eixo das temperaturas indicam valores <i>ab initio</i> retirados das referências (d) ref. [47] e (e) ref [37].	58
Figura 20. Dependência com a temperatura do calor específico a volume constante por formula unitária calculado (esferas verdes). A linha vermelha mostra o limite de baixas temperaturas de Debye, correspondente à temperatura de Debye $\theta_D = 451,07$ K, e a azul é o limite de Dulong-Petit a altas temperaturas com $n = 5$ (número de íons por fórmula unitária). O detalhe mostra o comportamento com T^3 , característico do modelo de Debye a baixas temperaturas.	59
Figura 21. Energias de Gibbs de rede do Li_3OCl , Li_2O e LiCl .	60
Figura 22. Dependência com a temperatura da energia de Gibbs e entalpia de decomposição do Li_3OCl em Li_2O e LiCl .	61
Figura 23. Barreira de energia de Gibbs esperada entre os reagentes (possuindo energia de Gibbs G_0) e Li_3OCl (com energia de Gibbs G_1). Tanto na síntese quanto na decomposição a mesma energia G_2 deve ser alcançada para que o processo ocorra.	62
Figura 24. Comportamento com a temperatura da energia de Gibbs de formação dos quatro defeitos pontuais calculados.	63
Figura 25. Configuração otimizada alcançada quando um interstício de Li^+ é inserido no cristal LOC. As linhas cinzas cheias correspondem à estrutura não distorcida, enquanto linhas azuis tracejadas conectam os íons na estrutura distorcida. Esferas azuis, cianas e vermelhas representam Li^+ , Cl^- e O^{2-} , respectivamente. O octaedro correspondente à estrutura não distorcida é também mostrado, em ciano semitransparente. Fonte: próprio autor.	64
Figura 26. Dependência com a temperatura da meia distância entre os dois íons de Li^+ da Figura 25 .	64
Figura 27. Comportamento com a temperatura da energia de Gibbs de formação (por defeito pontual) dos quatro defeitos neutros calculados contendo lítio.	66
Figura 28. Dependência com a temperatura da concentração de equilíbrio de vacâncias de Li^+ devido a defeitos de Schottky de LiCl . Veja a equação (209).	67
Figura 29. Energia de Gibbs de formação do defeito de Schottky de LiCl para pares de vacâncias associadas ou dissociadas.	68
Figura 30. Energia de Gibbs de associação entre uma vacância de cloro e uma de lítio, estando a uma distância de primeiros vizinhos entre si.	69
Figura 31. Concentração de vacâncias de lítio (= concentração de defeitos de Schottky de LiCl) associadas e dissociadas.	69
Figura 32. Razão entre a concentração de vacâncias de lítio associadas e dissociadas.	70
Figura 33. Concentração de vacâncias de lítio (= concentração de defeitos de Schottky de LiCl) associadas e dissociadas, assumindo um número fixo de vacâncias, independente da temperatura.	71
Figura 34. Razão entre a concentração de vacâncias de lítio associadas e dissociadas, assumindo um número fixo de vacâncias, independente da temperatura.	71

- Figura 35.** Fração das concentrações de vacâncias de lítio associadas e dissociadas em relação à concentração total de vacâncias de lítio, assumindo um número fixo de vacâncias, independente da temperatura. 72
- Figura 36.** As duas rotas para migração de vacâncias. O código de cores é o mesmo da **Figura 25** (na página 64). Fonte: próprio autor. 73
- Figura 37.** Comportamento com a temperatura da energia de Gibbs e da entalpia de migração para interstícios nos planos (001) e (002) e para vacâncias. As curvas verdes e azuis referem-se à energia de Gibbs e à entalpia de migração, respectivamente. 73
- Figura 38.** Mecanismos de migração intersticial nos planos (001) e (002). As configurações *b* e *e* são pontos de sela, *a* e *d* são configurações iniciais, *c* e *f* são configurações finais. Todas as configurações mostradas aqui são as otimizadas. O código de cores é o mesmo da **Figura 25** (na página 64). Fonte: próprio autor. 74
- Figura 39.** Razão entre as probabilidades de migração intersticial nos planos (002) e (001). 74
- Figura 40.** Os dois cenários possíveis que podem dar origem a portadores de carga de lítio no Li_3OCl devido ao esgotamento parcial de LiCl durante o processo de síntese. Li^+ , O^{2-} e Cl^- são representados por esferas azuis escuras, vermelhas e cianas, respectivamente. No cenário (a), a deficiência de LiCl leva à formação de vacâncias de Li^+ e Cl^- , como mostrado no detalhe central em vermelho. No cenário (b), o excesso de Li_2O leva à substituição de alguns íons de Cl^- por íons de O^{2-} e à formação de interstícios, preferencialmente assumindo a configuração mostrada no detalhe inferior em verde. As unidades de Li_2O gastas nesse processo, junto com a falta de outras unidades de LiCl (uma vez que eles são superados em número por unidades de Li_2O), resulta em esgotamento de material para formar novas células e na consequente redução do volume e do número de células unitárias, como mostrado no detalhe verde superior. As regiões de bulk mostradas nos lados direito e esquerdo são vistas laterais da configuração mais favorável em cada cenário, calculadas usando supercélulas de dimensões $2 \times 2 \times 4$ (as configurações obtidas usando outras dimensões de supercélula foram idênticas). As caixas inferiores mostram a reação de síntese em cada caso, com a redução de fórmulas unitárias devido a esgotamento de matéria-prima para criação de novas células ficando explícita no cenário (b). Fonte: próprio autor. 78
- Figura 41.** Dependência da energia de Gibbs do $\text{Li}_{3-\delta}\text{OCl}_{1-\delta}$ com o grau de deficiência de LiCl em ambos cenários. As linhas tracejadas foram obtidas a partir das equações (217) e (222), enquanto as esferas foram obtidas por cálculos de supercélulas. 79
- Figura 42.** Razão entre o número de interstícios e vacâncias de lítio. O intervalo de deficiência de LiCl nas amostras sintetizadas por Zhao e Daemen ($5\% \leq \delta \leq 20\%$) também é mostrado.[8] 80
- Figura 43.** Razão entre as condutividades laterais do Li_3OCl com e sem *strain* para um *strain* biaxial distensor nas direções [100] e [010], calculadas tanto pela expressão completa, equação (224) (losangos vermelhos), quanto pela simples aproximação dada pela equação (228) (linha azul). 82
- Figura 44.** Perfis das barreiras de energia de Gibbs em função do *strain* para migração pelas rotas (a) equatorial-para-apical e (b) equatorial-para-equatorial, obtidas por modelagem computacional. Os contornos cinzas tracejados fornecem referência a valores numéricos da energia de Gibbs, enquanto as linhas cheias azuis evidenciam o perfil da barreira para um valor fixo de *strain*. Os detalhes superiores mostram “instantâneos” da estrutura relaxada em torno da vacância de Li^+ que está migrando,

com Li^+ , O^{2-} e Cl^- coloridos de ciano, vermelho e azul, respectivamente, e com as linhas azuis pontilhadas conectando os íons ajudando a visualizar as distorções estruturais em relação à estrutura inicial (*i.e.*, sem distorções e sem vacâncias). Fonte: próprio autor. 83

Figura 45. Aparatos sugeridos para futura verificação experimental do aumento predito da condutividade lateral em um filme fino de Li_3OCl , induzido por *strain* epitaxial devido a uma diferença entre os parâmetros de rede do filme e do substrato. O detalhe ilustra o efeito resultante do *strain*, aumentando o espaçamento dos planos cristalinos na direção do *strain* e reduzindo na direção perpendicular. Fonte: próprio autor. 86

Figura 46. Configurações sugeridas para as células de forma a aumentar a densidade de potência da bateria, usando um nanocompósito alinhado verticalmente (depositado por PLD) composto pelo Li_3OCl e um material secundário com parâmetro de rede maior que o dele. O detalhe ilustra o efeito resultante do *strain*, aumentando o espaçamento dos planos cristalinos na direção do *strain* e reduzindo na direção perpendicular. Fonte: próprio autor. 87

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Parâmetros do modelo de casca e de íon rígido.	57
Tabela 2. Parâmetros do potencial de Buckingham.....	57
Tabela 3. Comparação entre os valores calculados e experimentais para as permissividades relativas (ϵ_0) e para os parâmetros de rede (a). Todas as células unitárias são cúbicas, e a é o único parâmetro estrutural livre por simetria.	58
Tabela 4. Energias de Gibbs (em eV) de formação de defeitos pontuais carregados a 0, 300 e 550 K.	63

SUMÁRIO

1	Introdução.....	15
1.1	Funcionamento e componentes da bateria de íon de lítio	16
1.2	Problemas relacionados aos eletrólitos líquidos	17
1.3	Eletrólitos sólidos para baterias de íon de lítio	18
1.4	Anti-perovskitas ricas em lítio	22
2	Fundamentação teórica e métodos computacionais.....	24
2.1	Defeitos pontuais	24
2.2	Modelagem computacional.....	26
2.2.1	Modelo iônico.....	27
2.2.2	Potenciais de interação interiônicos	28
2.3	Obtenção dos parâmetros.....	31
2.4	Método de Mott-Littleton.....	32
2.5	Incorporação da temperatura	33
2.6	Minimização da energia (otimização da rede)	34
2.7	Obtenção de concentrações de defeitos por termodinâmica estatística.....	34
2.7.1	Concentração de defeitos de Schottky de Li_3OCl	37
2.7.2	Concentração de defeitos de Schottky de LiCl	40
2.7.3	Concentração de defeitos de Schottky de LiCl (associação inclusa).....	42
2.7.4	Proporção entre defeitos de Schottky de LiCl associados e dissociados	46
2.7.5	Concentração de defeitos de Schottky de Li_2O	49
2.7.6	Concentração de defeitos de Frenkel de Li^+	51
2.7.7	Razão entre interstícios e vacâncias de Li^+ em cristais de Li_3OCl com deficiência em LiCl	53
2.8	Modelo analítico para a variação da condutividade de Li^+ com o <i>strain</i>	55
3	Resultados.....	57
3.1	Parametrização utilizada.....	57
3.2	Energias de Gibbs de rede.....	59
3.3	Estabilidade em relação à decomposição.....	60
3.4	Defeitos pontuais carregados	62
3.5	Defeitos compostos neutros.....	64
3.6	Concentração de vacâncias e interstícios de lítio	66
3.7	Concentração de vacâncias de lítio (associação inclusa).....	68
3.8	Transporte de vacâncias e interstícios de lítio.....	72
3.9	Portadores de carga gerados por deficiência de cloreto de lítio	75

3.10	Uso de <i>strain</i> para aumentar a condutividade do Li_3OCl	81
3.10.1	Origem da dependência exponencial da condutividade iônica do Li_3OCl com o <i>strain</i>	82
3.10.2	<i>Insights</i> microscópicos	84
3.10.3	Aplicabilidade adicional dos resultados obtidos	85
3.10.4	Direcionamentos para a verificação experimental do efeito previsto	85
3.10.5	Configuração da célula comercial para melhorar a densidade de potência..	87
4	Conclusões e perspectivas	90
	Referências	92
	Apêndice – Artigos publicados ou sendo finalizados.....	97

1 INTRODUÇÃO

Baterias em geral (incluindo as de íon de lítio), são dispositivos que armazenam energia química e a convertem em energia elétrica. Por terem essa característica, baterias são amplamente usadas hoje para alimentar energeticamente dispositivos eletrônicos portáteis tais como mp3 *players*, telefones celulares (veja a Figura 1), *smartphones*, câmeras fotográficas/filmadoras, *tablets*, notebooks, etc. Alguns avanços pelos quais as baterias de íon de lítio passaram desde que começaram a ser comercializadas pela Sony, no começo da década de 1990 [1], tornaram isso possível: elas passaram a armazenar mais energia por unidade de volume e de massa, a suportar um número maior de ciclos de carga/descarga antes de apresentar redução significativa de capacidade de carga, e a custar financeiramente menos. Esses avanços contribuíram (junto com outros fatores) para a popularização e miniaturização dos eletrônicos portáteis, bem como deram suporte para o desenvolvimento de dispositivos com funções e desempenhos cada vez mais avançados que exigem maior consumo de energia.



Figura 1. Fotografia de uma bateria de aparelho celular. Fonte: próprio autor.

Recentemente tem crescido a demanda para o uso de baterias recarregáveis no armazenamento e conversão de energia em sistemas de maiores dimensões, tais como veículos elétricos e até mesmo imóveis. Essa demanda tem sido impulsionada pela conscientização de que a queima de combustíveis fósseis é um dos principais fatores responsáveis pelo aquecimento global que estamos vivenciando, de forma que é urgente a substituição deles por fontes de energia limpa, preferencialmente eólica e solar, que possuem impactos ambientais mínimos. Entretanto, como tais fontes são intermitentes, é necessário o armazenamento da energia para uso posterior, quando a fonte não estiver disponível. Mesmo em casos de fontes de energia limpa não intermitentes, ainda seria necessário o armazenamento dessa energia em uma forma portátil para o uso em veículos. Em ambos os casos, o armazenamento pode a princípio ser feito por capacitores ou por baterias, mas a densidade de energia dos capacitores comerciais ainda é baixa [2], o que faz com que baterias geralmente sejam escolhidas para esse fim.¹ Dentre as baterias recarregáveis, a de íon de lítio é que costuma ser utilizada, pois possui maior densidade de

¹ Vale ressaltar, porém, que um comunicado de imprensa de 05/12/2016 da *University of Surrey*, no Reino Unido,[80] relatou um avanço recente (feito por um grupo que inclui um pesquisador daquela universidade) que possibilita o aumento na densidade de energia de supercapacitores, de forma que esses dispositivos podem se tornar comercialmente competitivos para o armazenamento e conversão de energia em sistemas de grandes dimensões no futuro próximo.

energia, tanto gravimétrica quanto volumétrica – características que são importantes para sua aplicação em veículos e eletrônicos portáteis, respectivamente.

Embora as baterias comerciais sejam relativamente satisfatórias para o uso nos eletrônicos portáteis atuais, ainda há alguns problemas que precisam ser resolvidos para seu uso seguro em sistemas de grandes dimensões, como será mostrado adiante. Mas, para entender a origem desses problemas, é importante entender primeiro quais são os principais componentes de uma bateria de íon de lítio e como ela funciona; isso será visto na seção a seguir.

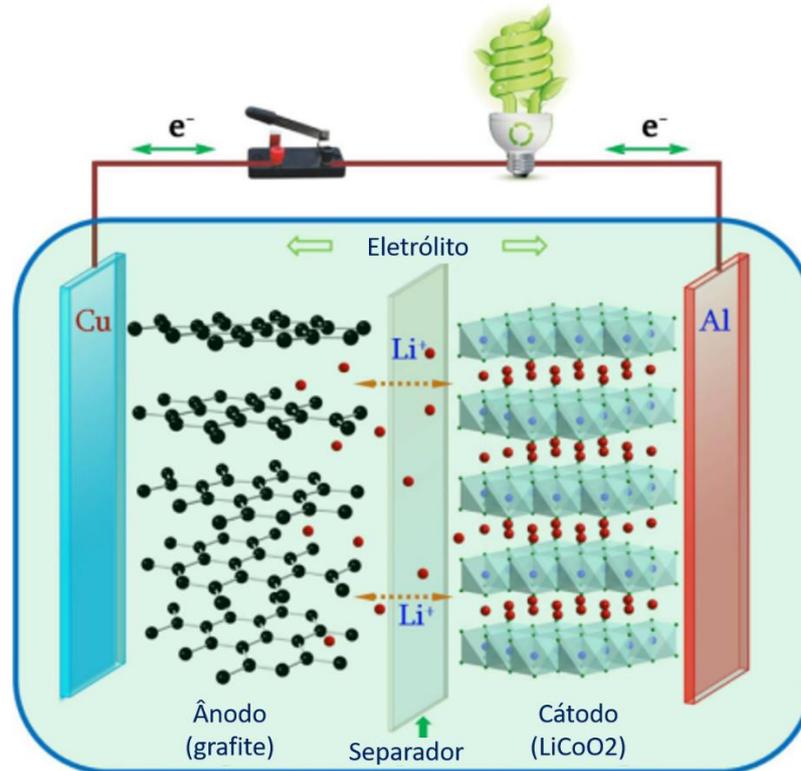


Figura 2. Representação esquemática de uma bateria de íon de lítio. Adaptado da referência [3].

1.1 Funcionamento e componentes da bateria de íon de lítio

Uma bateria de íon de lítio convencional possui quatro componentes básicos: ânodo, cátodo, eletrólito e separador, como ilustrado esquematicamente na **Figura 2**. O ânodo é o eletrodo de menor potencial elétrico e o cátodo é o eletrodo de maior potencial elétrico. Os materiais comumente usados como ânodo e cátodo, respectivamente, são C₆ (grafite) e LiCoO₂. Ambos são materiais laminares que permitem a alocação de lítio entre as camadas. O separador é uma membrana polimérica porosa e fina que permite a passagem de íons de lítio e ao mesmo tempo evita o contato entre os dois eletrodos, o que causaria curto-circuito. Já o eletrólito é um líquido composto de sais de lítio dissolvidos em carbonatos, no qual todos os demais componentes da bateria ficam imersos. Ele serve como meio de transporte de lítio entre os dois eletrodos, ao mesmo tempo que impede o transporte de elétrons. Vale ressaltar que ambos os eletrodos são porosos, de forma que parte do eletrólito se encontra no interior deles, o que facilita o transporte iônico.

Quando a bateria está carregada, átomos neutros de lítio encontram-se no ânodo. No processo de descarga (uso da bateria), elétrons dissociam-se dos átomos de lítio (o que os torna

íons de lítio), dirigem-se ao coletor de corrente do ânodo (geralmente cobre metálico) e dão origem a uma corrente elétrica que alimenta energeticamente o dispositivo ao qual a bateria está conectada. Enquanto isso, os íons de lítio deixam o ânodo e atravessam o separador, em direção ao cátodo. Depois, os elétrons que alimentaram o dispositivo chegam ao outro coletor de corrente (geralmente alumínio) e em seguida localizam-se em um íon de metal de transição presente no cátodo (ex: Co^{4+}), reduzindo-o. Enquanto isso, íons de lítio que atravessaram o separador também chegam ao cátodo, ficando intercalado entre suas camadas. O movimento dos elétrons é regido pela diferença de potencial elétrico entre os dois eletrodos, movendo-se do que possui menor potencial para o que possui maior potencial, por ter carga negativa. Já o movimento dos íons de lítio é regido majoritariamente pela diferença de potencial químico entre os dois eletrodos, movendo-se do que possui maior potencial químico de lítio para o que possui menor potencial. Durante o processo de carga, o processo é revertido devido à ação de uma diferença de potencial elétrico externa.

Uma vez conhecidos os componentes de uma bateria de íon de lítio e o papel de cada um, estamos aptos para compreender melhor os problemas técnicos e limitações delas, o que será visto na próxima seção.

1.2 Problemas relacionados aos eletrólitos líquidos

Os carbonatos utilizados como solvente nos eletrólitos de baterias de íon de lítio são corrosivos e altamente inflamáveis. Enquanto o primeiro aspecto é prejudicial aos eletrodos (e conseqüentemente à vida útil da bateria), o segundo oferece sérios riscos à segurança, como mostraremos a seguir.

Os carbonatos, por serem corrosivos, tendem a dissolver os metais de transição presentes no cátodo. Como visto na seção anterior, tais íons têm papel fundamental na recepção dos elétrons provenientes do ânodo durante o processo de descarga. A partir do momento em que não há mais íons metálicos disponíveis no cátodo para completar a reação de redução, o fluxo de corrente é interrompido e a bateria para de fornecer energia ao dispositivo, mesmo que ainda haja lítio disponível no ânodo. Isso é experimentado pelo usuário como uma diminuição na quantidade de energia total efetivamente disponível para uso na bateria. Como a corrosão é um processo contínuo, eventualmente a energia que pode ser liberada a cada ciclo de descarga passa a ser insuficiente para alimentar o dispositivo pelo tempo desejado, de forma que a bateria precisa ser substituída. Portanto, essa corrosão diminui a chamada ciclabilidade da bateria, isto é, o número de ciclos de carga e descarga decorridos antes que a energia disponível atinja certo patamar mínimo.

Por outro lado, o fato de o eletrólito ser líquido exige uma embalagem hermética, o que pode ser problemático no caso de superaquecimento da bateria pelo uso (através do efeito Joule), visto que isso pode aumentar a pressão dentro da célula e levar à explosão da bateria, com conseqüente incêndio. Para contornar isso, as embalagens são providas de uma válvula de ventilação, que é ativada quando a pressão interna da bateria atinge certo limiar predeterminado, permitindo que o eletrólito seja liberado e evitando assim a explosão. Porém, o ponto de fulgor dos carbonatos é baixo, então se a temperatura externa estiver alta pode ocorrer incêndio do eletrólito. Além disso, se a válvula de ventilação estiver defeituosa ou sobrecarregada, o risco de explosão persiste. Devido a todos esses riscos à segurança, é comum as embalagens das baterias

conter avisos (veja a **Figura 3**) para que não sejam perfuradas, desmontadas, curto-circuitadas ou lançadas ao fogo.

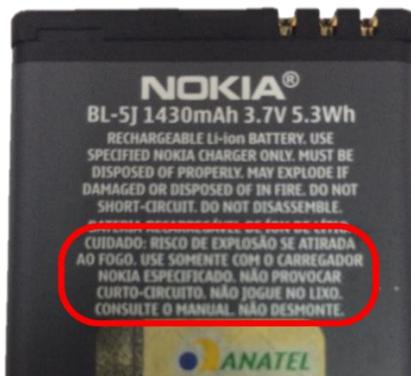


Figura 3. Avisos relativos à segurança na embalagem de uma bateria de íon de lítio. Fonte: próprio autor.

O fato de os eletrólitos serem líquidos e inflamáveis também impede o uso de lítio metálico como ânodo, o que aumentaria significativamente a densidade de energia das baterias. O motivo é que a deposição do lítio no anodo de lítio metálico durante o processo de carregamento não é por intercalação, e sim acumulação na superfície, e não ocorre de modo uniforme. O lítio tende a formar estruturas aciculares denominadas dendritos, com potencial de perfurar o separador, causar curto-circuito e conseqüente incêndio.

Essa falta de segurança não raro provoca incêndios e explosões das baterias de íon de lítio, principalmente quando há algum defeito de fabricação na embalagem ou na válvula de ventilação, ou quando há superaquecimento do dispositivo. Isso tem resultado em inúmeros *recalls* ao longo dos anos, com danos milionários para os fabricantes de baterias e de dispositivos eletrônicos portáteis.

Apesar dos eventuais incidentes, devido ao aperfeiçoamento do sistema de segurança das baterias, a segurança de pacotes contendo 1 célula (como aparelhos de telefonia móvel) ou 6-9 células (como notebooks) está alcançando patamares aceitáveis. Porém, em pacotes com centenas a milhares de células (como em veículos elétricos ou aviões), o risco de pelo menos uma dessas células apresentar defeito aumenta em pelo menos duas ordens de grandeza e se torna preocupante. Assim, para o uso em larga escala de baterias de íon de lítio em sistemas de grandes dimensões, é de suma importância que o problema da segurança dos eletrólitos líquidos seja resolvido. Na próxima seção abordaremos uma solução em potencial que tem sido bastante explorada pela comunidade científica nos últimos anos e quais as dificuldades enfrentadas para implementá-la comercialmente.

1.3 Eletrólitos sólidos para baterias de íon de lítio

A vasta maioria dos problemas citados na seção anterior poderia ser solucionada, em princípio, pela substituição dos eletrólitos líquidos por eletrólitos de estado sólido. Primeiro, os materiais sólidos que têm sido propostos não são inflamáveis, de forma que a perfuração da embalagem ou o curto-circuito poderiam danificar a bateria, mas não acarretariam em incêndio ou explosão. Segundo, por serem sólidos, não sofrem vazamento, de forma que os requerimentos

da embalagem são reduzidos, permitindo embalagens mais leves e com menor volume, com benefício tanto para a densidade de energia gravimétrica quanto para a volumétrica. Terceiro, não há dissolução dos metais de transição presentes nos cátodos, o que potencialmente aumentaria a ciclabilidade. Quarto, se o sólido apresentar rigidez mecânica suficiente, a formação de dendritos de lítio metálico seria impedida, permitindo o uso de lítio metálico como anodo, o que aumentaria a densidade de energia.

Na prática, baterias baseadas em eletrólitos de estado sólido possuem alta resistência interna. Além da redução da potência da bateria, isso também causa redução na voltagem dela de magnitude $V = IR$, onde I é a magnitude da corrente e R é a resistência interna total da bateria, que por sua vez causa redução da energia total armazenada na bateria. Assim, como a alta resistência interna é prejudicial para duas das principais propriedades físicas da bateria (densidade de potência e de energia), para que materiais sólidos possam substituir os eletrólitos atuais, as causas desse problema devem primeiro ser identificadas e amenizadas.

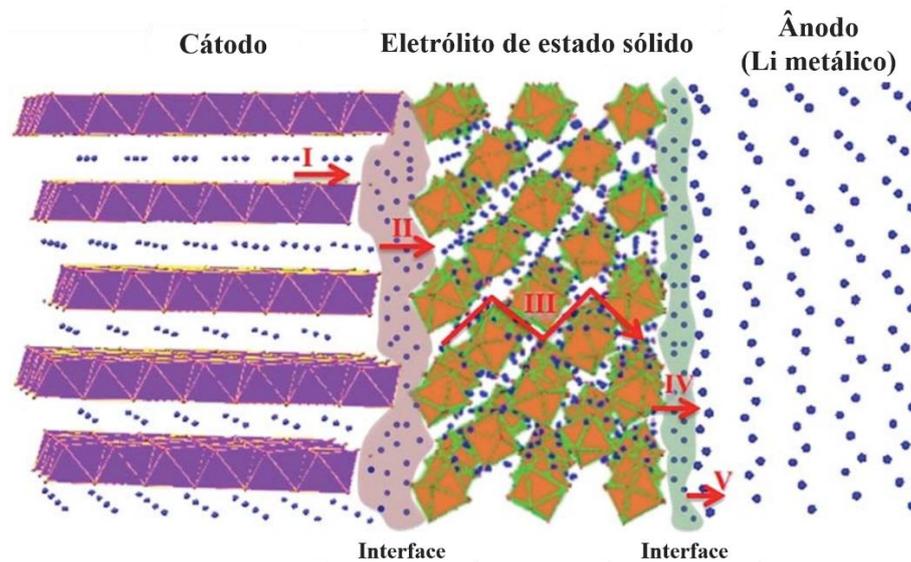


Figura 4. Ilustração esquemática de uma bateria de íon de lítio totalmente de estado sólido, mostrando a trajetória percorrida pelo lítio entre os eletrodos: I – Cátodo, II – Interface cátodo/eletrólito, III – Eletrólito, IV – Interface eletrólito/ânodo, V – Ânodo. Adaptado da referência [4].

As duas causas principais podem ser identificadas ao considerarmos o trajeto percorridos pelo lítio em uma bateria de íon de lítio totalmente de estado sólido, mostrado na **Figura 4**. Desconsiderando o transporte dentro dos eletrodos, que independe do eletrólito usado, os íons de lítio precisam atravessar o eletrólito sólido e duas interfaces: uma entre o cátodo e o eletrólito, e outra entre o eletrólito e o ânodo. Portanto, a meta é usar um eletrólito que possua baixa resistividade (alta condutividade iônica) e que ofereça baixa resistência interfacial.

Infelizmente, sólidos geralmente são maus condutores de íons de lítio, de modo que por vários anos tem havido uma intensa busca por sólidos com condutividade de Li^+ comparável à dos eletrólitos líquidos comerciais à temperatura ambiente (10^{-2} S/cm), tanto através do desenvolvimento de novos materiais quanto do aprimoramento dos já existentes. Graças a tais

esforços, atualmente já existem alguns condutores sólidos de Li^+ com condutividades próximas a esse patamar, como pode ser visto na Figura 5.

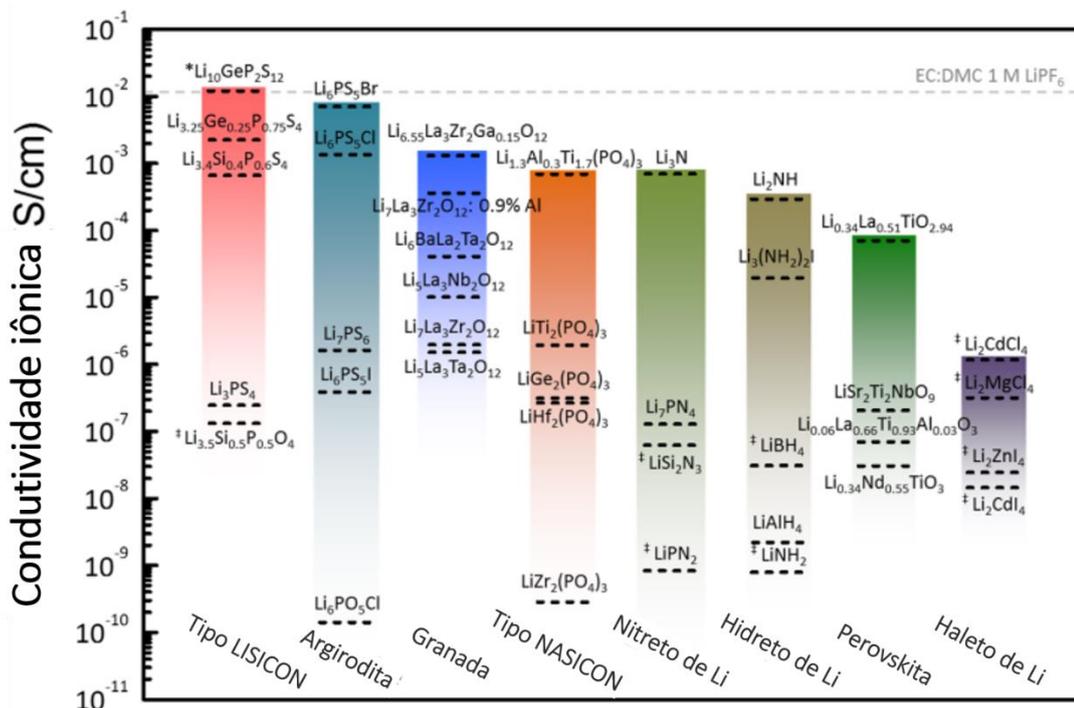


Figura 5. Condutividade iônica total relatada para vários eletrólitos sólidos à temperatura ambiente. A condutividade de íon de lítio do eletrólito líquido comercial EC/DMC 1M LiPF_6 é mostrada na linha cinza tracejada para comparação. Adaptado da referência [5].

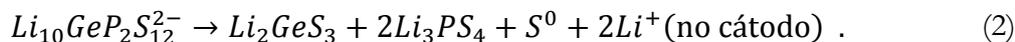
Porém, os condutores de Li^+ com condutividade mais alta possuem incompatibilidade com lítio metálico, com os cátodos comerciais ou com ambos, o que é a segunda causa para a alta resistência interna das baterias totalmente de estado sólido. Uma das razões para essa incompatibilidade é a instabilidade do eletrólito quando em contato com um material com potencial químico de Li muito alto (ânodo de lítio metálico) ou muito baixo (cátodo).

No primeiro caso, o alto potencial químico de Li do ânodo em comparação ao do eletrólito tende a causar inserção de lítio metálico no eletrólito. Esses átomos de lítio metálico tendem a se oxidar, às custas da redução de outro íon do eletrólito, tornando-se íons de lítio. O excesso de íons de lítio e a presença de um íon com estado de oxidação menor que o usual no material induzem a sua decomposição em duas ou mais fases. No caso do $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$, por exemplo, a cada dois átomos de lítio metálico inseridos no eletrólito, dois íons de fósforo são reduzidos do estado de oxidação 5 para 4, desencadeando a seguinte reação de decomposição, segundo cálculos termodinâmicos usando energias de formação calculadas por DFT:[6]



No segundo caso, o baixo potencial químico de Li do cátodo em comparação ao do eletrólito tende a causar a remoção de íons de lítio do eletrólito. A perda desses íons de lítio para o cátodo induz a oxidação de outro íon do eletrólito, para que a neutralidade de carga local seja mantida. A deficiência de íons de lítio e a oxidação de outro íon (em alguns casos até seu estado neutro) no material induzem a sua decomposição em duas ou mais fases. Usando novamente o $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ como exemplo, a cada dois íons de lítio transferidos para o cátodo, um íon de

enxofre é oxidado do estado -2 até alcançar seu estado metálico, desencadeando a seguinte reação de decomposição, segundo cálculos termodinâmicos baseados em energias de formação obtidas por DFT:[6]



Essas decomposições geralmente são problemáticas porque as fases resultantes geralmente possuem baixa condutividade iônica, como no caso do $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$, levando a uma alta resistência interfacial. A **Figura 6** mostra a janela de estabilidade eletroquímica de alguns candidatos a eletrólitos sólidos para baterias de íon de lítio. Nela, é evidente que os materiais com condutividade mais alta na Figura 5 são os que possuem menor janela de estabilidade eletroquímica, sendo incompatíveis com lítio metálico (correspondente à voltagem zero em relação ao lítio metálico) e com cátodos comerciais, que geralmente possuem voltagem maior ou igual a 3,4 V *vs.* Li metálico.[7]

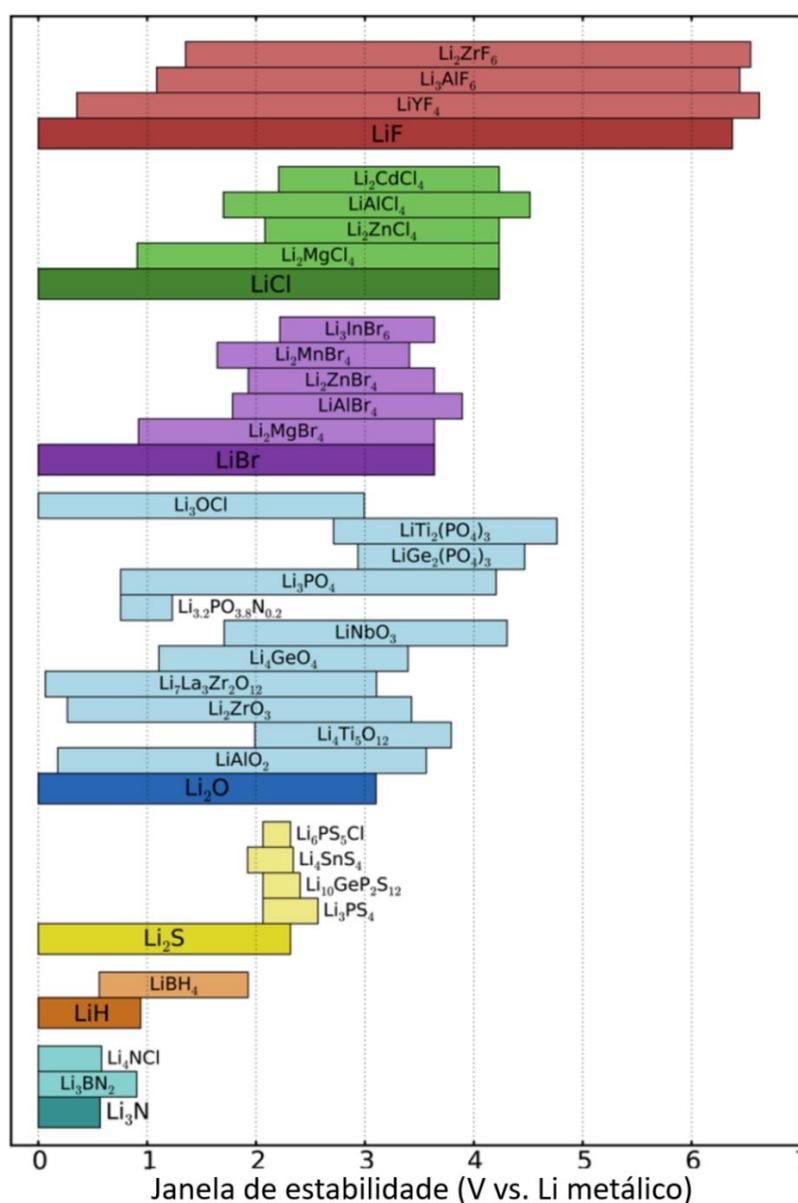


Figura 6. Intervalo de estabilidade eletroquímica de vários materiais eletrólitos agrupados por ânion, com os binários correspondentes para comparação. Adaptado da referência [6].

Outra causa da instabilidade do eletrólito é a possibilidade de reagir quimicamente com o cátodo, o que ocorre quando a energia de mistura dos dois é negativa. Essa mistura também geralmente leva à formação de fases com alta resistividade iônica; quais fases serão formadas dependem não apenas do eletrólito, mas também da composição do cátodo. O mesmo eletrólito pode ser quimicamente estável em contato com certos cátodos, mas instável com outros, de modo que a escolha adequada do cátodo também é algo que deve ser levado em conta. Cálculos de termodinâmica baseados em energias de formação obtidas por DFT mostram que o $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$, por exemplo, tende a reagir com cátodos contendo oxigênio, embora seja estável quimicamente em contato com cátodos contendo enxofre [6].

Em vista da ausência de eletrólitos que combinem alta condutividade iônica de lítio e estabilidade em relação aos eletrodos comerciais, é necessário continuar buscando novos materiais que satisfaçam ambos os critérios simultaneamente, ou elaborar estratégias para aumentar a estabilidade dos eletrólitos existentes, ou fazer modificações nos materiais atuais que já possuem estabilidade aceitável a fim de aumentar a condutividade deles. Todas as três possibilidades têm sido exploradas pela comunidade acadêmica, mas aqui focaremos apenas na terceira estratégia, visto que ela foi a abordagem adotada nos trabalhos que desenvolvemos. Na seção seguinte, comentaremos brevemente sobre o material que foi alvo das nossas investigações.

1.4 Anti-perovskitas ricas em lítio

As anti-perovskitas ricas em lítio (do inglês *lithium-rich anti-perovskites*) são uma família de materiais descoberta recentemente (em 2012, por Zhao e Daemen [8]) com estrutura perovskita, porém invertidas eletronicamente, isto é, com ânions ocupando posições da estrutura perovskita tradicionalmente ocupadas por cátions, e *vice versa* (veja **Figura 7**). Esses materiais possuem uma alta porcentagem de lítio tanto molar quanto gravimétrica por fórmula unitária, o que justifica a denominação “ricas em lítio”.

Em 2012, reportou-se que as anti-perovskitas Li_3OCl e $\text{Li}_3\text{OCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$ possuíam condutividade superiônica, ultrapassando 10^{-3} S/cm à temperatura ambiente.[8] Este valor não foi replicado desde então, e acredita-se que tais materiais podem na verdade ter tido fórmula química Li_2OHCl , por exemplo [9]. Os valores obtidos desde então variam entre 10^{-7} e 10^{-4} S/cm, dependendo de como o material é processado. Entretanto, esses materiais possuem a vantagem de ter compatibilidade com lítio metálico, como pode ser visto na predição teórica mostrada na **Figura 6** e como também já foi mostrado por trabalhos experimentais e outros trabalhos teóricos [7–10]. Apesar de a compatibilidade prevista com os cátodos comerciais não ser boa [6], isso pode ser contornado usando uma cobertura bem fina na interface entre ele e o cátodo, usando algum eletrólito compatível com o cátodo, mesmo que com baixa condutividade iônica. Assim, como essa família de materiais possui outras características desejáveis (tais como leveza, atoxidade, baixa condutividade eletrônica, baixo custo, boa estabilidade estrutural até cerca de 550 K e boa ciclabilidade) [14], o principal impedimento atual para a aplicação comercial delas é a condutividade de Li^+ , que ainda possui uma desvantagem de duas ordens de grandeza em relação aos eletrólitos líquidos comerciais.

Nesta tese, usamos termodinâmica estatística e modelagem atômica clássica estática para estudar os portadores de carga e o transporte iônico no Li_3OCl , um membro representativo dessa família de material, visando a obter *insights* que pudessem nos ajudar a apontar estratégias

para aumentar a condutividade iônica das anti-perovskitas ricas em lítio. Iniciaremos com um breve resumo da fundamentação teórica e dos métodos computacionais usados, para então apresentar e discutir os resultados e, por fim, sintetizar as principais conclusões obtidas com este estudo.

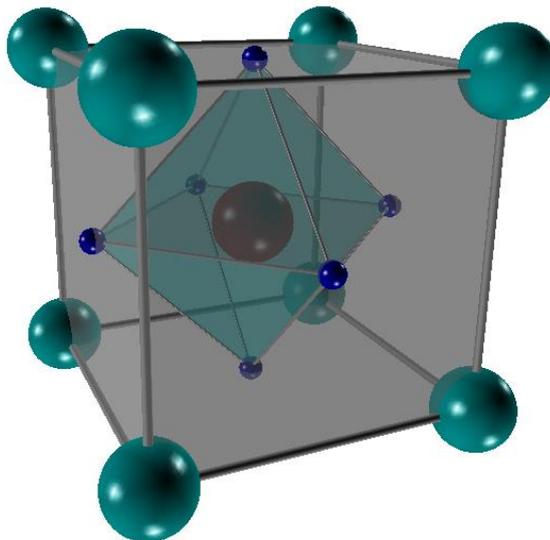


Figura 7. Célula unitária da anti-perovskita Li_3OCl . Considerando a estequiometria típica de perovskitas simples, ABX_3 , os sítios A da estrutura perovskita são ocupados pelos íons de Cl^- (em ciano), os sítios B pelos de íons de O^{2-} (em vermelho), e os sítios X pelos íons de Li^+ (em azul).
Fonte: próprio autor.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E MÉTODOS COMPUTACIONAIS

Neste capítulo discutiremos alguns conceitos básicos envolvendo defeitos pontuais, que serão úteis para compreender os resultados, e alguns aspectos básicos da modelagem computacional utilizada.

2.1 Defeitos pontuais

Na prática, não existe cristal perfeito, pois o cristal pode reduzir sua energia de Gibbs ao aumentar sua entropia configuracional através da criação de defeitos, sejam eles pontuais, lineares, planares ou volumétricos. Em eletrólitos sólidos, a condução deve-se à migração de defeitos pontuais carregados.

Defeitos pontuais são aqueles caracterizados por apenas um ponto na rede. Eles podem consistir em sítios da rede vazios, ou **vacâncias**, onde deveria haver um íon, mas não há; ou íons em posições não regulares da rede, os quais são chamados de **interstícios**; ou a substituição de um átomo da rede por outro na mesma posição, ao qual chamamos **impureza**. A **Figura 8** mostra uma representação esquemática de uma vacância. Muitas propriedades, como luminescência, difusão e condutividade, são influenciadas pela presença desses defeitos. Daremos aqui ênfase apenas à condutividade.

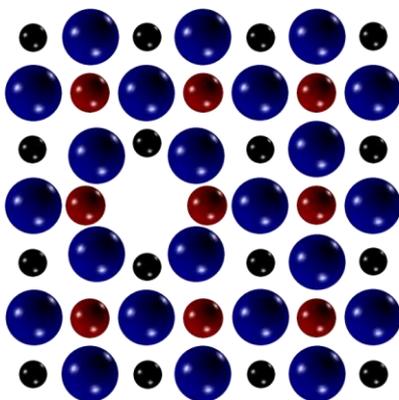


Figura 8. Representação esquemática de uma região de um cristal contendo uma vacância. Fonte: próprio autor.

Os defeitos podem ser formados tanto na cristalização quanto quando o cristal é aquecido. Neste último caso, ocorre um aumento da mobilidade dos íons, fazendo com que alguns íons saiam de seus sítios, podendo ocupar vacâncias ou sítios intersticiais. A **Figura 9** ilustra um mecanismo de formação de vacâncias em uma rede monoatômica, ativado pelo aumento da temperatura do cristal².

² Ao aumentarmos a temperatura do meio (reservatório térmico), o cristal não estará mais em equilíbrio. Os defeitos são formados com o intuito de alcançá-lo, por meio da minimização da energia de Gibbs.

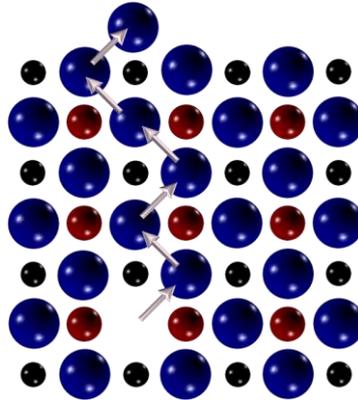


Figura 9. Representação esquemática do cristal de um dos processos de formação de vacâncias. As setas indicam os saltos, onde a seta superior representa o primeiro salto realizado e a inferior, o último. Fonte: próprio autor.

Interstícios podem ser ‘intrínsecos’, caso os íons envolvidos sejam aqueles da própria estequiometria do cristal, ou ‘extrínsecos’, caso contrário. As respectivas representações esquemáticas encontram-se na **Figura 10** e na **Figura 11**. Pela combinação de vacâncias e interstícios, podemos gerar defeitos ligeiramente mais complexos, como os defeitos de Schottky e o de Frenkel.

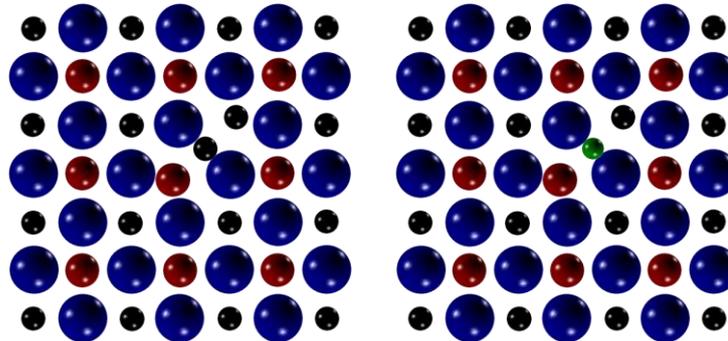


Figura 10. Representação esquemática do cristal com um interstício intrínseco (esquerda) e extrínseco (direita). Fonte: próprio autor.

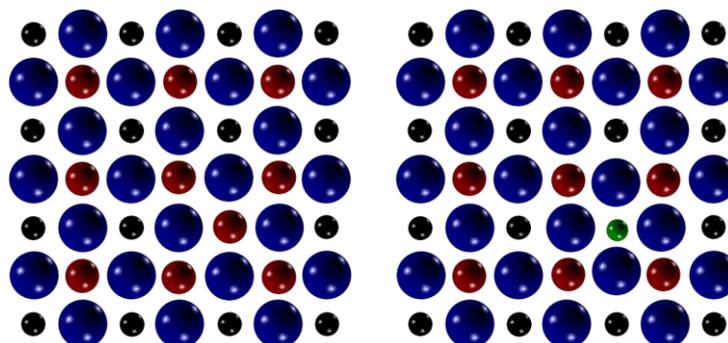


Figura 11. Representação esquemática do cristal com uma impureza substitucional intrínseca (esquerda) e extrínseca (direita). Fonte: próprio autor.

O defeito de Schottky é caracterizado pela ausência de uma fórmula química (molécula) inteira no *bulk*, quebrando a periodicidade da rede³. É importante ressaltar que os íons integrantes do defeito de Schottky não precisam estar imediatamente próximos uns dos outros – embora esta seja, em geral, a situação mais provável (menos energética). Como a fórmula química é neutra, este defeito preserva a neutralidade de carga da rede. A **Figura 12(a)** mostra um esquema do defeito de Schottky. O defeito de Frenkel é caracterizado pela ausência de um íon do seu sítio, compensada pela presença de um íon semelhante em uma posição intersticial, a fim de preservar a neutralidade de carga⁴. A **Figura 12(b)** mostra um esquema desse defeito.

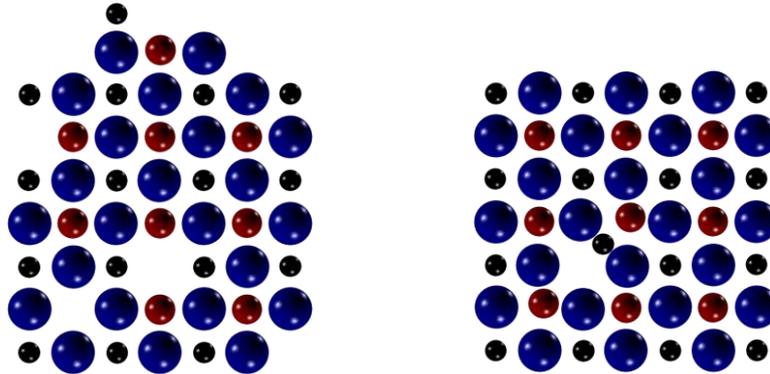


Figura 12. Representação esquemática do cristal com um defeito de (a) Schottky e (b) Frenkel. Fonte: próprio autor.

Uma vez que abordamos alguns fundamentos sobre os defeitos envolvidos nos resultados, discutiremos na próxima seção alguns aspectos teóricos acerca do método utilizado para a modelagem dos cristais estudados.

2.2 Modelagem computacional

A modelagem computacional de sólidos pode ser executada com base em cálculos quânticos ou clássicos. Optamos pela modelagem clássica para levar em conta o efeito de temperatura com baixo custo computacional e curto tempo. O processo clássico de modelagem computacional atômica estática consiste nas seguintes etapas: obter uma parametrização que descreva o material (o que engloba a adoção de um modelo iônico e de um potencial de interação entre os íons, cujas coordenadas em geral são conhecidas), encontrar o mínimo de energia que otimize a rede e, por fim, realizar os cálculos que nos fornecerão as propriedades desejadas. O termo “estática” define que apenas a energia potencial é levada em consideração; o “atômica”, que não estamos interessados em elétrons ou outras partículas subatômicas, e sim, em átomos como um todo. [15] Tais cálculos foram efetuados com o código GULP, do inglês *General Utility Lattice Program*. [12–16] A seguir discutiremos as etapas supracitadas de forma mais detalhada.

³ O defeito pode ter sido gerado durante o crescimento do cristal, o que é inevitável, ou pela difusão de íons correspondendo a uma fórmula unitária para a superfície.

⁴ O defeito pode ter sido gerado durante o crescimento do cristal ou pela migração do íon.

2.2.1 Modelo iônico

Enquanto se considera íons pouco polarizáveis como sendo esferas maciças e impenetráveis (íons rígidos), já foi mostrado que para íons polarizáveis tal modelo não fornece uma representação adequada da polarização da rede, resultando em valores ruins para as polarizabilidades dos íons e constante dielétrica [20]. Para contornar essa questão, tem-se tido grande êxito ao usar um modelo proposto por Dick e Overhauser [21], onde o átomo é composto de um “núcleo” ou “caroço” de carga X (formado pelo núcleo em si e pelos elétrons fortemente ligados a ele), possuindo toda a massa do átomo, e de uma casca esférica de carga Y (formada pelos elétrons fracamente ligados ao núcleo), conectados por uma força restauradora harmônica, ou seja, um potencial quadrático com constante de mola k . A **Figura 13** ilustra esse modelo. Têm-se, nesse caso, três parâmetros a ajustar para cada íon considerado: X , Y e k .

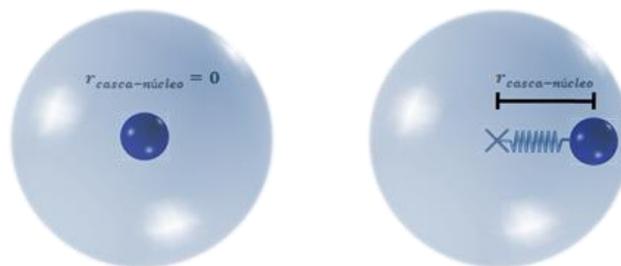


Figura 13. Representação do modelo de casca e núcleo para um íon (a) não polarizado e para um (b) polarizado. As esferas internas representam núcleos, enquanto as externas representam as cascas. A marca central em (b) indica a posição da casca. Fonte: próprio autor.

Como os íons utilizados nesse trabalho são polarizáveis, foi utilizado o modelo de casca e núcleo. Assim sendo, quaisquer interações de curto alcance deveriam, *a priori*, ser consideradas não entre dois íons pontuais, mas entre casca-casca (CC), casca-núcleo (CN), núcleo-casca (NC) e núcleo-núcleo (NN), conforme a **Figura 14**. No entanto, os núcleos experimentam uma blindagem eletrostática devido às cascas, sobrando apenas as interações CC.

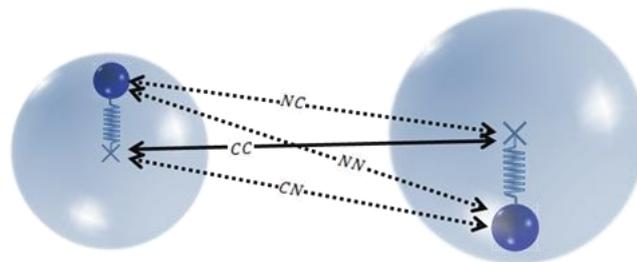


Figura 14. Esboço das interações entre dois íons descritos pelo modelo de casca e núcleo. Fonte: próprio autor.

2.2.2 Potenciais de interação interiônicos

As interações entre os íons podem ser tratadas por potenciais de curto e de longo alcance. Uma combinação desses nos fornecerá o potencial resultante sobre cada par⁵ de íons. Como um cristal é estável, essa energia é obviamente negativa, representando um estado ligado. Discutiremos a seguir as interações interiônicas relevantes presentes nos materiais simulados.

2.2.2.1 Interação de Pauli

Quando há aproximação entre dois átomos (ilustrada na **Figura 15**), suas distribuições de carga superpõem-se, havendo uma tendência para os elétrons de um átomo ocupar em parte estados já ocupados por elétrons do outro, o que não é permitido pelo princípio de exclusão de Pauli⁶. Assim, ocorre uma promoção parcial de elétrons a estados de alta energia ainda não ocupados dos átomos. Como a superposição aumenta a energia total do sistema, esta interação é repulsiva.

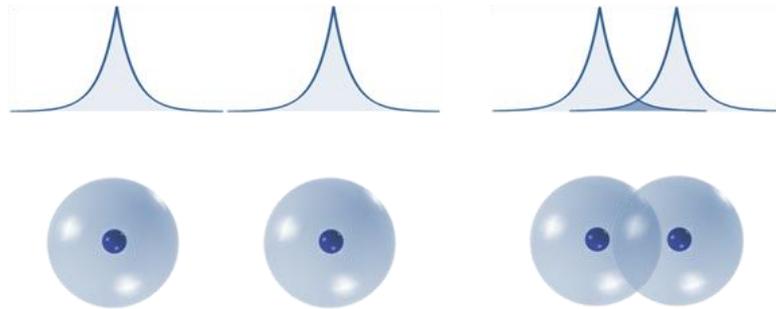


Figura 15. Esboço das distribuições eletrônicas de dois átomos (a) sem superposição e (b) com superposição. Fonte: próprio autor.

A energia de superposição depende da distribuição radial de carga em torno de cada átomo e, mesmo quando esta é conhecida, seu cálculo a partir de primeiros princípios é sempre complicado [22]. No entanto, os dados experimentais podem ser bem ajustados por potenciais repulsivos⁷ empíricos tais como

$$U_{ij}^{\text{Born - Landé}} = \lambda_{ij} r_{ij}^{-n} \quad (3)$$

e

$$U_{ij}^{\text{Born - Mayer}} = A_{ij} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}\right). \quad (4)$$

O potencial de Born – Landé ajusta melhor os dados experimentais de cristais moleculares, onde não há interação eletrostática. Nesse caso, o valor escolhido quase universalmente para o parâmetro n é 12. O potencial de Born – Mayer é mais adequado para cristais iônicos (e foi, portanto, o utilizado neste trabalho). Além disso, é o mais fácil de justificar do ponto de vista teórico, visto que a repulsão entre densidades eletrônicas sobrepostas assume

⁵ Levando em conta apenas interações de dois corpos.

⁶ Este princípio nos diz que dois férmions não podem ocupar o mesmo estado quântico.

⁷ Quando usados juntamente com o potencial atrativo de Van der Waals, citado na seção 2.2.2.2

uma forma exponencial a distâncias razoáveis. O parâmetro A determina a intensidade da interação, enquanto o ρ estipula o alcance desta.

2.2.2.2 Interação de Van der Waals - London

A configuração eletrônica dos íons corresponde a cascas eletrônicas fechadas, com alguma distorção próxima à região de contato com átomos vizinhos, conforme estudos de distribuições eletrônicas usando raios-X [22]. No entanto, pode acontecer num dado momento de o íon estar com sua nuvem eletrônica levemente deslocada em relação à distribuição natural, estando então momentaneamente polarizado. Por indução elétrica, este íon irá provocar a polarização do íon vizinho⁸, resultando uma atração fraca⁹ entre estes, chamada interação de Van der Waals ou de London. Tal interação é um efeito quântico e independe de qualquer superposição de densidades de carga para existir [22].

Pode-se mostrar usando cálculo variacional que a energia potencial é proporcional ao inverso da sexta potência da distância entre os dois íons [22].

$$U_{ij}^{Van\ der\ Waals} = -\frac{C_{ij}}{r_{ij}^6}; \quad i \neq j \quad (5)$$

sendo, portanto, uma interação de curto alcance. Apesar de ser a principal interação atrativa em cristais de gases inertes e de muitas moléculas orgânicas, em cristais iônicos, onde também se encontra presente a interação coulombiana, sua contribuição para a energia da rede é da ordem de apenas 1 ou 2 % [22].

2.2.2.3 Interação de Coulomb

A interação de Coulomb é uma interação de longo alcance que influi sobre praticamente toda a estrutura cristalina, sendo responsável pela maior contribuição para a energia interna da rede. É atrativa entre íons de cargas opostas e repulsiva entre íons de mesma carga. Sua forma é:

$$U_{ij}^{Coulomb} = \frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}, \quad (6)$$

onde Z_i é a relação entre a carga do i -ésimo íon e a carga elementar, e é a carga protônica e ϵ_0 é a permissividade elétrica do vácuo.

Apesar de sua forma simples, sua contribuição (denominada energia de Madelung) para a energia interna total da rede é a mais difícil de ser determinada para sistemas periódicos. A razão pode ser entendida com a ajuda da **Figura 16**: a interação entre um íon de referência A (de carga q_A) e certo íon B (de carga Q), contido numa casca esférica imaginária de raio r com origem em A , decai com o inverso da distância r entre eles, enquanto o número de íons **do mesmo tipo** de B nessa mesma casca esférica¹⁰ é $4\pi r^2 \zeta$, onde ζ é a densidade superficial de íons na casca esférica, que suporemos constante. Por conseguinte, a energia potencial devido à interação de Coulomb entre o íon de referência e cada casca esférica é proporcional a r :

⁸ Ou seja, dará origem a um dipolo induzido.

⁹ Comparada à interação coulombiana.

¹⁰ E, conseqüentemente, o número de interações entre A e íons da casca esférica.

$$U_A^{Coulomb}(r) = \frac{q_A Q}{4\pi\epsilon_0 r} 4\pi r^2 \zeta = \frac{q_A Q}{\epsilon_0} \zeta r, \quad (7)$$

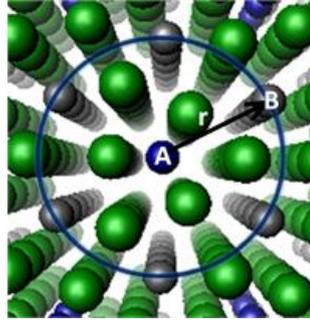


Figura 16. Corte transversal de uma casca esférica de raio r centrada no íon de referência A e contendo íons do tipo B . Fonte: próprio autor.

Podemos notar então que ao tentarmos somar $U_A^{Coulomb}(r)$ sobre todas as cascas esféricas a energia potencial total do íon de referência diverge, isto é,

$$\begin{aligned} U_A^{Coulomb} &= \sum_r U_A^{Coulomb}(r) = \frac{q_A Q}{\epsilon_0} \zeta \sum_r r \\ &\Rightarrow U_A^{Coulomb} \rightarrow +\infty, \end{aligned} \quad (8)$$

Uma vez que um cristal ideal é infinito.

Para contornar esse problema, a aproximação usada pelo GULP é o método da soma de Ewald para materiais tridimensionais. O potencial de interação eletrostático experimentado por um íon na presença de todos os outros íons de determinada sub-rede¹¹ do cristal é computado como a soma de dois potenciais. O primeiro é aquele que seria produzido por uma estrutura com uma distribuição gaussiana de carga localizada no sítio de cada íon, com o mesmo sinal deste. O segundo é aquele de uma sub-rede de cargas pontuais com uma distribuição gaussiana adicional de sinal oposto superposto a cada carga pontual. É importante mencionar que devido ao fato de o potencial experimentado pelo íon de referência não ser afetado pela sua própria distribuição de carga, esta também não contribuirá para nenhum dos dois potenciais. A **Figura 17** ilustra a distribuição de carga para cada uma das duas partes do potencial.

A escolha desse método deve-se basicamente ao fato de que, com uma escolha apropriada do parâmetro que determina a largura de cada pico gaussiano, podemos obter uma convergência muito boa das duas partes ao mesmo tempo, uma no espaço real e outra no espaço recíproco. As distribuições gaussianas cancelam-se completamente ao tomarmos a soma dos dois potenciais, de forma que a rapidez da convergência depende do parâmetro de largura, ao passo que o potencial total independe deste! Ao repetirmos tal procedimento para todas as sub-redes do cristal, obtemos a energia potencial total devido a um íon.

¹¹ Uma sub-rede é formada por íons do mesmo tipo.

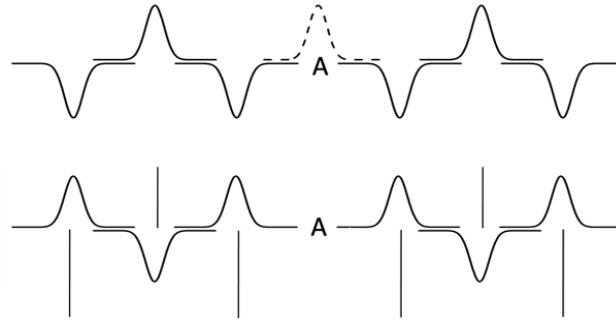


Figura 17. Distribuição de cargas para cada uma das duas partes em que o potencial é separado. A gaussiana tracejada não é levada em conta no potencial. Os traços verticais representam as cargas pontuais. Fonte: próprio autor.

2.2.2.4 Potencial de Buckingham

Utilizamos neste trabalho um potencial interiônico que tem por muito tempo sido bem sucedido em modelar as interações em cristais iônicos, englobando as três interações citadas:

$$U_{ij} = U_{ij}^{Coulomb} + U_{ij}^{Buckingham}, \quad (9)$$

onde

$$U_{ij}^{Buckingham} = U_{ij}^{Born - Mayer} + U_{ij}^{Van der Waals}. \quad (10)$$

Em vista do curto alcance do potencial de Buckingham, foram consideradas apenas as interações ânion-ânion e cátion-ânion deste, pois os cátions estão a distâncias “grandes” uns dos outros. Além disso, a fim de reduzirmos o custo computacional, trunca-se o alcance do potencial de Buckingham, considerando-o nulo a partir de determinada distância. Esse é um procedimento a ser realizado com cautela, certificando-se de que o potencial seja realmente desprezível a partir da distância de truncamento e que tenha atingido a convergência. Caso contrário, isso acarretará descontinuidades na hiper-superfície de energia potencial, que refletirá, por sua vez, em problemas ao buscarmos um ponto de mínimo nessa superfície.

Podemos notar a presença de três parâmetros ajustáveis (A , ρ e C) para cada par de íons ao explicitarmos o potencial resultante:

$$U_{ij} = \frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + A_{ij} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}\right) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6}. \quad (11)$$

No entanto, estes parâmetros são iguais para cada tipo de par, contanto que não haja diferença de coordenação entre íons do mesmo tipo.

2.3 Obtenção dos parâmetros

De posse dos parâmetros do potencial de Buckingham e dos parâmetros do modelo de casca, podemos então calcular a energia da rede, a partir da qual chegamos às propriedades físicas e à estrutura do cristal estudado. A obtenção dos parâmetros é empírica, sendo feita com base no ajuste de propriedades físicas obtidas experimentalmente.

Na prática, o algoritmo a ser seguido para a obtenção dos parâmetros é: (a) fornecemos a estrutura inicial e parâmetros iniciais ao GULP; (b) este minimiza a grandeza termodinâmica adequada e (c) calcula as propriedades físicas e estruturais; (d) comparamos as propriedades calculadas com as experimentais (por meio de observação direta); (e) caso os erros não forem suficientemente pequenos¹², modificamos ligeiramente um ou mais parâmetros; (f) repetimos os passos b – e até que os erros sejam pequenos; (g) para refinar os valores dos parâmetros, efetuamos um ajuste de mínimos quadrados, que nos fornecerá o valor final destes.

2.4 Método de Mott-Littleton

Há duas metodologias amplamente usadas para executar cálculos de defeitos em sólidos: o método de supercélula e o de ‘aglomerado embutido’ (*embedded cluster*). No primeiro, constrói-se uma supercélula contendo vários átomos, inclusive o defeito, sendo que esta fará o papel de célula unitária e será otimizada em relação a todas as posições atômicas, enquanto no segundo otimizamos um aglomerado esférico de átomos (embutido no cristal) contendo o defeito, em relação ao deslocamento dos átomos. O uso de ‘aglomerados embutidos’ é ideal para o limite em que a diluição dos defeitos no cristal é infinita, enquanto o método de supercélula é mais apropriado para altas concentrações de defeitos, onde existem interações significantes entre defeitos.

Ambos os métodos foram utilizados neste trabalho. Como o método de supercélula consiste apenas na consideração de uma célula unitária de dimensões maiores, discutiremos aqui apenas o método ‘aglomerado embutido’, melhor conhecido como **método de Mott-Littleton**, [20,21] baseado na estratégia de duas regiões. Tal método consiste em dividir o cristal que circunda o defeito em duas regiões esféricas conhecidas como regiões 1 e 2. Na primeira, todas as interações são consideradas e permite-se explicitamente o relaxamento dos íons em resposta ao defeito. A princípio poderíamos pensar em atribuir um valor de várias dezenas de angstroms ao raio da região 1, de forma que a aproximação utilizada fosse a melhor possível. Entretanto, a partir de determinados raios, essa converge para certo valor. Todavia, exceto no caso de defeitos de alcance bem curto, geralmente não é possível atingir o grau de convergência desejado por simplesmente aumentar o raio da região 1. Contorna-se esse problema pela divisão da região 2 em duas partes: 2a e 2b.

Na região 2a, é dada permissão parcial para o relaxamento de íons, contudo de uma forma computacionalmente mais econômica. Assume-se que os íons estão situados em um poço harmônico e estes, subsequentemente, respondem à força do defeito de acordo com essa aproximação. Já na região 2b (que se estende ao infinito) apenas a polarização implícita de sub-redes é considerada, ao invés de deslocamento de íons individuais. Antes de começarmos a calcular a energia de Gibbs dos defeitos, foram determinados os raios de convergência, evitando custos computacionais maiores que os necessários. A **Figura 18** apresenta um esquema das regiões. Neste trabalho, foram empregados os valores 16 e 18 Å para os raios das regiões 1 e 2a, respectivamente.

Há ainda um aspecto importante a ser considerado. É importante que não haja nenhum fônon de frequência imaginária na zona de Brillouin, caso contrário os deslocamentos na região 2 podem corresponder a um equilíbrio harmônico instável. A presença de tais modos é a causa mais comum de resultados não físicos, como energias de formação de defeitos de Schottky

¹² De preferência, menores que 1%.

ou de Frenkel negativos. Como a presença de defeitos diminui a simetria localmente, um cálculo de Mott-Littleton pode encontrar instabilidades não aparentes globalmente no cristal. Assim, vemos que tal cálculo é bastante sensível à adequação do conjunto de potenciais empregados.

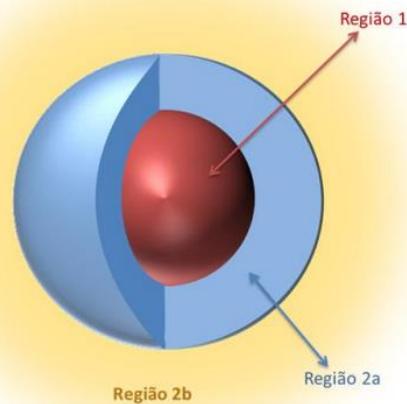


Figura 18. Representação das duas regiões. A esfera interna representa um defeito, a intermediária representa o contorno da região 1, a esfera mais externa, a região 2a, enquanto a região 2b tende ao infinito. Reproduzido da referência [25].

2.5 Incorporação da temperatura

No regime de baixas temperaturas, os átomos da estrutura cristalina executam vibrações em torno dos seus sítios da rede, as quais serão puramente harmônicas no limite do zero absoluto. Essa situação é mais bem descrita através do uso de **dinâmica de rede**, que é o método quasi-estático para tratar uma rede vibrante. Ao passo que a temperatura aumenta, os movimentos tornar-se-ão progressivamente anarmônicos. Em princípio, podemos lidar com isso pelo uso de correções anarmônicas à dinâmica de rede harmônica a fim de permitir o acoplamento fônon-fônon.

No entanto, quando a temperatura torna-se suficientemente alta para que possa ocorrer difusão, é necessário usar outro método. Se forem requeridas informações detalhadas concernentes aos movimentos atômicos e a propriedades relacionadas, então o método escolhido é a **dinâmica molecular**, que propaga as equações de movimento de Newton através do tempo usando um formalismo de diferenças finitas. Portanto, ela retém as funções de correlação de tempo e as trajetórias de todos os átomos. Sua vantagem é que os efeitos anarmônicos são completamente incluídos. Entretanto, como trata os átomos como partículas clássicas, não é um bom método para baixas temperaturas, pois não leva em conta a quantização da vibração e da energia do ponto zero a menos que o formalismo de integral de caminho seja empregado. Podemos notar então que as dinâmicas de rede e molecular são complementares nas suas regiões de aplicabilidade.

Como é possível calcular a energia de Helmholtz para uma dada estrutura como função da temperatura através da determinação da função de partição vibracional devido aos fônons, um método natural de determinar a dependência da estrutura com a temperatura é

através da **minimização da energia de Gibbs**, usando a aproximação quasi-harmônica (estática), que assume que as frequências vibracionais podem ser determinadas como se os átomos estivessem vibrando puramente de forma harmônica, enquanto os parâmetros de rede são ajustados para minimizar a energia de Gibbs. Utilizamos adicionalmente outra aproximação, conhecida como *Zero Static Internal Stress Approximation (ZSISA)*, na qual apenas os parâmetros de rede são ajustados para minimizar a energia de Gibbs, considerando o efeito sobre os graus de liberdade internos como sendo menos importantes. Estudos anteriores indicaram que essa é uma aproximação razoável pelo menos até metade do ponto de fusão, embora os resultados sejam bastante sensíveis aos potenciais de interação adotado [15]. Assim, o melhor teste para a validade do método é verificar se ele é capaz de reproduzir os dados experimentais na faixa de temperaturas considerada.

Como o cálculo de defeitos pontuais não envolve dependência temporal e também desejamos incorporar temperaturas bem superiores a 0 K, utilizamos a minimização da energia de Gibbs juntamente com a aproximação ZSISA. Além disso, antes de cada minimização da energia de Gibbs, foi feita uma otimização estática com a finalidade de começar a minimização da energia de Gibbs de um ponto mais próximo do mínimo, reduzindo o tempo de simulação¹³.

2.6 Minimização da energia (otimização da rede)

Conforme já mencionado, o GULP calcula as coordenadas e os parâmetros de rede. Isso é feito a partir da exigência de que a estrutura esteja em equilíbrio estável, requerendo que a força resultante sobre cada íon do material seja nula, o que ocorre caso o gradiente da energia potencial calculada com base nos potenciais utilizados seja nulo, ou seja, atingindo um mínimo da energia da rede, que ocorre para os pontos¹⁴ estacionários da hipersuperfície de energia. O ponto de corte para a norma do gradiente foi de $0,0001 \text{ eV}/\text{Å}$ para a parametrização utilizada, sendo estes pontos considerados mínimos. Considerando um equilíbrio termodinâmico, minimizamos a energia de Gibbs G' . O método escolhido para determinar tanto os pontos de mínimo quanto os de ponto de sela foi o RFO, uma vez que ele permite a escolha explícita de quantos autovalores imaginários da matriz dinâmica possui a configuração visada.

2.7 Obtenção de concentrações de defeitos por termodinâmica estatística

Nessa seção mostraremos como obtivemos as expressões analíticas para as concentrações dos defeitos termicamente ativados considerados nesta tese. O procedimento básico é escrever a energia de Gibbs do cristal contendo os defeitos sendo considerados e em seguida minimizar analiticamente a energia de Gibbs em relação ao número de defeitos, o que

¹³ A otimização da energia livre é mais demorada que a otimização da entalpia (estática).

¹⁴ Um ponto (posição) na hipersuperfície de energia potencial é univocamente determinado pelas coordenadas de todos os íons da célula unitária e pelos parâmetros de rede (a, b, c, α, β e γ). Portanto, *a priori*, a energia seria uma função de $3z + 6$ coordenadas generalizadas, onde z é o número de íons na célula unitária. Entretanto, podemos utilizar as restrições impostas pelo grupo espacial de simetria e pelo próprio tipo de estrutura (cúbica, hexagonal etc.) do cristal, para reduzir razoavelmente o número de coordenadas generalizadas – fixando ângulos e/ou igualando parâmetros de rede. Além disso, cálculos realizados assumindo o volume constante (ou seja, parâmetros de rede fixos) reduzem em seis o número de variáveis.

nos fornece diretamente número de defeitos por unidade de volume na condição de equilíbrio termodinâmico (seja estável ou metaestável).

A energia de Gibbs do cristal com defeitos é a soma da energia de Gibbs do cristal perfeito, G_0 , e a variação da energia de Gibbs do cristal devido à presença dos defeitos, G_d :

$$G = G_0 + G_d, \quad (12)$$

A variação da energia de Gibbs pode ser escrita como:

$$G_d = H_d - TS_d, \quad (13)$$

onde H_d e S_d são, respectivamente, a entalpia e a entropia de formação do conjunto de defeitos (variação na entalpia e na entropia do cristal associadas à formação do conjunto de defeitos), e T é a temperatura absoluta. A entropia de formação de defeitos possui duas fontes: uma configuracional, S_d^{conf} (devido às muitas formas de distribuir os defeitos ao longo do cristal), e uma vibracional, S_d^{vib} (variação na entropia do cristal devido à mudança dos modos vibracionais causados pela presença de defeitos). Então, podemos escrever:

$$G_d = H_d - TS_d^{vib} - TS_d^{conf}. \quad (14)$$

Substituindo a equação (14) na (12), a energia de Gibbs do cristal pode ser expressa como:

$$G = G_0 + H_d - TS_d^{vib} - TS_d^{conf}. \quad (15)$$

Considerando que a entalpia total é composta pela soma das entalpias de formação dos defeitos individuais (que estamos definindo aqui como sendo defeitos pontuais ou mesmo associações de poucos defeitos pontuais) presentes no cristal, e que a entropia vibracional total é composta pela soma das entropias vibracionais de formação dos defeitos individuais, podemos expressar a energia de Gibbs como uma função dos números de defeitos de cada tipo:

$$G(\{n_\alpha\}) = G_0 + \sum_{\alpha} n_{\alpha} h_{\alpha} - T \sum_{\alpha} n_{\alpha} s_{\alpha}^{vib} - TS_d^{conf}(\{n_{\alpha}\}) \Rightarrow \quad (16)$$

$$\boxed{G(\{n_{\alpha}\}) = G_0 + \sum_{\alpha} n_{\alpha} g_{\alpha} - TS_d^{conf}(\{n_{\alpha}\})}, \quad (17)$$

onde n_{α} é o número de defeitos (pontuais ou associações) do tipo α ; e h_{α} , s_{α}^{vib} e g_{α} são a entalpia, a entropia vibracional e a energia de Gibbs de formação de um defeito individual do tipo α , respectivamente. Na equação acima explicitamos a dependência de G e de S_d^{conf} com os números de defeitos de cada tipo, usando as notações

$$G(\{n_{\alpha}\}) \equiv G(n_1, n_2, \dots); \quad (18)$$

$$S_d^{conf}(\{n_{\alpha}\}) \equiv S_d^{conf}(n_1, n_2, \dots). \quad (19)$$

A energia de Gibbs g_{α} de formação de cada tipo α de defeito pode ser calculada por modelagem computacional através do método de Mott-Littleton. Porém, tais cálculos não incluem o termo configuracional no cálculo da entropia (uma vez que o foco do cálculo é um defeito individual, não o conjunto de defeitos presentes no cristal), e então ele tem que ser calculado analiticamente usando termodinâmica estatística.

É comum haver vínculos relacionando os números de defeitos de diferentes tipos, geralmente, advindos de equações de neutralidade de carga. Esses vínculos possuem, por exemplo, a forma:

$$\sum_{\alpha} a_{\alpha} n_{\alpha} = C, \quad (20)$$

onde os termos a_{α} são coeficientes e C é uma constante. Nesse caso, após a aplicação dos vínculos à equação (17), ela tomaria a forma a seguir:

$$\boxed{G(\{n_{\alpha}\}) = G_0 + C' + \sum_{\alpha} n_{\alpha} \sum_{\lambda} b_{\lambda} g_{\lambda} - TS_d^{conf}(\{n_{\alpha}\})}, \quad (21)$$

onde λ são tipos de defeitos, os termos b_{λ} são coeficientes que aparecem devido ao emprego das equações de vínculo e C' é uma constante, também proveniente delas. Deve-se observar que o somatório na equação (21) agora é sobre um número reduzido de tipos distintos α de defeitos, uma vez que as equações de vínculo foram usadas para eliminar alguns deles da equação original (17).

Uma vez que obtivemos a energia de Gibbs do cristal com defeitos como uma função do número de defeitos de cada tipo, podemos minimizá-la, igualando o gradiente dela (em relação aos números de defeitos) a zero. Isso nos fornece um conjunto de equações do tipo

$$\frac{\partial G(\{n_{\alpha}\})}{\partial n_{\gamma}} = \sum_{\alpha} \delta_{\alpha\gamma} \sum_{\lambda} b_{\lambda} g_{\lambda} - T \frac{\partial S_d^{conf}(\{n_{\alpha}\})}{\partial n_{\gamma}} = 0 \Rightarrow \quad (22)$$

$$\boxed{\beta \sum_{\lambda} b_{\lambda} g_{\lambda} = \frac{1}{k_B} \frac{\partial S_d^{conf}(\{n_{\alpha}\})}{\partial n_{\gamma}}}, \quad (23)$$

onde $\delta_{\alpha\gamma}$ é o delta de Kronecker e $\beta = (k_B T)^{-1}$, como usual. A forma completa de cada uma dessas equações (23) é obtida calculando e em seguida derivando a entropia configuracional. A expressão analítica dessa entropia não foi explicitada na equação (23) por ser diferente para cada material, além de ser dependente dos tipos de defeitos envolvidos e de quais posições tais defeitos podem ocupar na rede cristalina. Logo, tal cálculo deve ser feito para cada caso particular.

Após a obtenção da forma completa de cada uma das equações (23), o conjunto delas constitui um sistema onde o número de equações é o mesmo de variáveis. Logo, tal sistema pode ser resolvido e tem solução única (ou seja, é um sistema “possível determinado”), embora as equações que compõem esse sistema possam estar acopladas. A solução consiste nos valores para os números de defeitos de cada tipo (por unidade de volume) em função da temperatura. Tais valores podem por fim ser divididos pelo número de fórmulas unitárias do cristal (por unidade de volume), o que nos dá as grandezas inicialmente desejadas: as concentrações de defeitos de diversos tipos. As concentrações dos tipos de defeitos que foram eliminados da equação (17) pelo uso das equações de vínculo podem ser obtidos simplesmente substituindo nessas equações de vínculo as concentrações dos tipos presentes na solução final.

Ressaltamos que, devido ao possível acoplamento entre as equações que compõem o sistema de equações a ser resolvido, nem sempre é possível obter uma solução analítica. Nesse caso, métodos numéricos podem ser usados para resolver o sistema.

Uma vez que o procedimento algébrico acima pode ser um tanto abstrato, aplicaremos ele a seguir para os vários tipos de defeitos termicamente ativados estudados neste trabalho, sempre para o caso do material cristalino Li_3OCl . A primeira aplicação abaixo é feita de

forma mais detalhada, para facilitar o entendimento do procedimento, enquanto nas demais são omitidos alguns passos intermediários análogos aos da primeira aplicação, visando à concisão.

2.7.1 Concentração de defeitos de Schottky de Li_3OCl

No caso do defeito de Schottky de Li_3OCl , a equação (17) assume a seguinte forma:

$$G(n_{\text{Li}}, n_{\text{O}}, n_{\text{Cl}}, n_{\text{Li}_3\text{OCl}}) = G_0 + n_{\text{Li}}g_{\text{Li}} + n_{\text{O}}g_{\text{O}} + n_{\text{Cl}}g_{\text{Cl}} + n_{\text{Li}_3\text{OCl}}g_{\text{Li}_3\text{OCl}} - TS_d^{\text{conf}}(n_{\text{Li}}, n_{\text{O}}, n_{\text{Cl}}, n_{\text{Li}_3\text{OCl}}), \quad (24)$$

onde n_{Li} , por exemplo, é o número de vacâncias de Li^+ geradas pelo defeito de Schottky de Li_3OCl , $n_{\text{Li}_3\text{OCl}}$ é o número de novas moléculas de Li_3OCl criadas na superfície do cristal (ou nos contornos de grão) pelo defeito de Schottky de Li_3OCl , g_{Li} é a energia de Gibbs de formação de uma vacância de Li^+ e $g_{\text{Li}_3\text{OCl}}$ é a energia de Gibbs de rede do Li_3OCl por fórmula unitária (energia de formação de uma molécula de Li_3OCl).

Levando em conta que no defeito de Schottky as proporções adequadas são

$$n_{\text{Li}}:n_{\text{O}}:n_{\text{Cl}}:n_{\text{Li}_3\text{OCl}} = 3:1:1:1, \quad (25)$$

então as equações de vínculo são:

$$n_{\text{Li}} = 3n_{\text{Li}_3\text{OCl}}, \quad (26)$$

$$n_{\text{O}} = n_{\text{Li}_3\text{OCl}}, \quad (27)$$

$$n_{\text{Cl}} = n_{\text{Li}_3\text{OCl}}. \quad (28)$$

Assim, a equação (21) assume a seguinte forma:

$$G(n_{\text{Li}_3\text{OCl}}) = G_0 + n_{\text{Li}_3\text{OCl}}[3g_{\text{Li}} + g_{\text{O}} + g_{\text{Cl}} + g_{\text{Li}_3\text{OCl}}] - TS_d^{\text{conf}}(n_{\text{Li}_3\text{OCl}}), \quad (29)$$

de forma que agora a energia de Gibbs do cristal com defeitos é uma função de apenas uma variável. Portanto, só teremos uma equação do tipo (23), que será

$$\beta[3g_{\text{Li}} + g_{\text{O}} + g_{\text{Cl}} + g_{\text{Li}_3\text{OCl}}] = \frac{1}{k_B} \frac{\partial S_d^{\text{conf}}(n_{\text{Li}_3\text{OCl}})}{\partial n_{\text{Li}_3\text{OCl}}}. \quad (30)$$

O termo entre colchetes é definido como a energia de Gibbs de formação de um defeito de Schottky $g_{\text{Li}_3\text{OCl}}^S$, isto é, a variação na energia de Gibbs do cristal associada à remoção de uma molécula de Li_3OCl do bulk (resultando nas vacâncias dos íons envolvidos), com a subsequente alocação dela na superfície (ou nos contornos de grãos) do cristal:

$$g_{\text{Li}_3\text{OCl}}^S \equiv 3g_{\text{Li}} + g_{\text{O}} + g_{\text{Cl}} + g_{\text{Li}_3\text{OCl}}. \quad (31)$$

Além disso, sabemos que o número de moléculas de Li_3OCl realocadas para a superfície é igual ao número $n_{\text{Li}_3\text{OCl}}^S$ de defeitos de Schottky de Li_3OCl :

$$n_{\text{Li}_3\text{OCl}}^S = n_{\text{Li}_3\text{OCl}}. \quad (32)$$

Substituindo as equações (31) e (32) na equação (30), temos então:

$$\beta g_{\text{Li}_3\text{OCl}}^S = \frac{1}{k_B} \frac{\partial S_d^{\text{conf}}(n_{\text{Li}_3\text{OCl}}^S)}{\partial n_{\text{Li}_3\text{OCl}}^S}. \quad (33)$$

Essas duas últimas substituições nos permitem expressar equação diretamente em termos do número de defeitos de Schottky de Li_3OCl e da energia de Gibbs formação de tais defeitos, o que é adequado, uma vez que o que estamos buscando obter é a concentração dos defeitos de Schottky de Li_3OCl .

Resta agora calcular a entropia configuracional, para que possamos derivá-la e em seguida substituir na equação (33). Para isso, calcularemos primeiro o número de estados $\Omega_{\text{Li}_3\text{OCl}}^S$ distintos acessíveis às vacâncias geradas pelo defeito de Schottky de Li_3OCl no cristal (número de configurações distinguíveis entre si nas quais podemos organizar tais vacâncias ao longo do cristal), e em seguida obteremos a entropia pela relação

$$S = k_B \ln(\Omega) . \quad (34)$$

Levando em conta que o Li_3OCl sem defeitos possui N_{Li} , N_{O} e N_{Cl} posições regulares da rede (por unidade de volume) onde vacâncias de Li^+ , O^{2-} e Cl^- , respectivamente, podem ser formadas, o número total de estados será

$$\Omega_{\text{Li}_3\text{OCl}}^S = \frac{N_{\text{Li}}!}{(N_{\text{Li}} - n_{\text{Li}})! n_{\text{Li}}!} \cdot \frac{N_{\text{O}}!}{(N_{\text{O}} - n_{\text{O}})! n_{\text{O}}!} \cdot \frac{N_{\text{Cl}}!}{(N_{\text{Cl}} - n_{\text{Cl}})! n_{\text{Cl}}!} . \quad (35)$$

Notamos, porém, que o número de estados está em função de três variáveis, e nenhuma delas é o número de defeitos de Schottky, de forma que faremos uma mudança de variáveis usando as equações de vínculo (26), (27) e (28), juntamente com a equação (32). Além disso, levando em conta que a relação estequiométrica entre os números de íons de cada elemento por volume unitário no Li_3OCl é

$$N_{\text{Li}} : N_{\text{O}} : N_{\text{Cl}} : N = 3 : 1 : 1 : 1 , \quad (36)$$

onde N é o número de fórmulas unitárias do Li_3OCl por unidade de volume, podemos também usar as seguintes equações de vínculo na equação (35):

$$N_{\text{Li}} = 3N , \quad (37)$$

$$N_{\text{O}} = N , \quad (38)$$

$$N_{\text{Cl}} = N . \quad (39)$$

Após as substituições citadas acima, obtemos:

$$\Omega_{\text{Li}_3\text{OCl}}^S = \frac{(3N)! [N!]^2}{(3N - 3n_{\text{Li}_3\text{OCl}}^S)! (3n_{\text{Li}_3\text{OCl}}^S)! [(N - n_{\text{Li}_3\text{OCl}}^S)!]^2 [n_{\text{Li}_3\text{OCl}}^S!]^2} , \quad (40)$$

de forma que a expressão para a entropia nos leva a:

$$\frac{S_d^{\text{conf}}(n_{\text{Li}_3\text{OCl}}^S)}{k_B} = \ln[(3N)!] + 2 \ln(N!) - \ln[(3N - 3n_{\text{Li}_3\text{OCl}}^S)!] - \ln[(3n_{\text{Li}_3\text{OCl}}^S)!] - 2 \ln[(N - n_{\text{Li}_3\text{OCl}}^S)!] - 2 \ln(n_{\text{Li}_3\text{OCl}}^S!) . \quad (41)$$

Uma vez que o número de fórmulas unitárias do Li_3OCl por unidade de volume é da ordem de 10^{28} , é válida a aproximação de Stirling,

$$\ln(X!) \approx X \ln(X) - X , \quad (42)$$

que pode ser usada para eliminarmos os fatoriais:

$$\frac{S_d^{\text{conf}}(n_{\text{Li}_3\text{OCl}}^S)}{k_B} = 3N \ln(3N) - 3N + 2N \ln N - 2N \quad (43)$$

$$\begin{aligned}
& -(3N - 3n_{Li_3OCl}^S) \ln(3N - 3n_{Li_3OCl}^S) + 3N - 3n_{Li_3OCl}^S \\
& - 3n_{Li_3OCl}^S \ln(3n_{Li_3OCl}^S) + 3n_{Li_3OCl}^S - 2(N - n_{Li_3OCl}^S) \ln(N - n_{Li_3OCl}^S) \\
& + 2(N - n_{Li_3OCl}^S) - 2n_{Li_3OCl}^S \ln(n_{Li_3OCl}^S) + 2n_{Li_3OCl}^S.
\end{aligned}$$

Basta agora derivar a equação (43) em relação a $n_{Li_3OCl}^S$:

$$\begin{aligned}
\frac{1}{k_B} \frac{\partial S_d^{conf}(n_{Li_3OCl}^S)}{\partial n_{Li_3OCl}^S} &= 3 \ln(3N - 3n_{Li_3OCl}^S) - 3 \ln(3n_{Li_3OCl}^S) \\
&+ 2 \ln(N - n_{Li_3OCl}^S) - 2 \ln(n_{Li_3OCl}^S) \Rightarrow
\end{aligned} \tag{44}$$

$$\frac{1}{k_B} \frac{\partial S_d^{conf}(n_{Li_3OCl}^S)}{\partial n_{Li_3OCl}^S} = 5 \ln(N - n_{Li_3OCl}^S) - 5 \ln(n_{Li_3OCl}^S) \Rightarrow \tag{45}$$

$$\frac{1}{k_B} \frac{\partial S_d^{conf}(n_{Li_3OCl}^S)}{\partial n_{Li_3OCl}^S} = 5 \ln \left[\frac{(N - n_{Li_3OCl}^S)}{n_{Li_3OCl}^S} \right] \tag{46}$$

Levando em conta que, por unidade de volume, o número de defeitos de Schottky de Li_3OCl é muito menor que o número de fórmulas unitárias de Li_3OCl , a equação (46) pode ser simplificada para:

$$\frac{1}{k_B} \frac{\partial S_d^{conf}(n_{Li_3OCl}^S)}{\partial n_{Li_3OCl}^S} = 5 \ln \left[\frac{1}{\eta_{Li_3OCl}^S} \right], \tag{47}$$

onde

$$\eta_{Li_3OCl}^S = \frac{n_{Li_3OCl}^S}{N} \tag{48}$$

é concentração de defeitos de Schottky. A validade da última aproximação é verificada a partir dos valores numéricos obtidos posteriormente para a concentração de defeitos. Se a concentração calculada for da ordem de 1, a conta que segue abaixo deve ser refeita partindo da equação (46) na sua forma integral, sem o uso da aproximação.

Finalmente, substituindo a equação (47) na (33), podemos obter a expressão analítica para a concentração de defeitos de Schottky de Li_3OCl em termos da temperatura e da energia de Gibbs de formação do defeito de Schottky:

$$\beta g_{Li_3OCl}^S = 5 \ln \left[\frac{1}{\eta_{Li_3OCl}^S} \right] \Rightarrow \tag{49}$$

$$\boxed{\eta_{Li_3OCl}^S = \exp \left(-\frac{\beta g_{Li_3OCl}^S}{5} \right)}. \tag{50}$$

Podemos ainda expressar esse resultado em termos da concentração η_{Li} de vacâncias de Li^+ criadas por esse defeito:

$$\boxed{\eta_{Li} = \exp \left(-\frac{\beta g_{Li_3OCl}^S}{5} \right)}, \tag{51}$$

onde

$$\eta_{Li} = \frac{n_{Li}}{N} = \frac{3n_{Li_3OCl}^S}{N} = 3\eta_{Li_3OCl}^S. \quad (52)$$

Vale a pena notar que o termo da energia de Gibbs de formação do defeito de Schottky de Li_3OCl aparece dividido por 5, o número total de defeitos pontuais compondo este defeito de Schottky. Isso é usual, o que justifica os valores numéricos das energias de formação de defeitos neutros termicamente ativados geralmente serem apresentadas (e comparadas entre si) já divididas pelos respectivos números de defeitos pontuais que os compõem, como na **Figura 27** (mais adiante, na página 66).

2.7.2 Concentração de defeitos de Schottky de LiCl

No caso do defeito de Schottky de LiCl, a equação (17) assume a seguinte forma:

$$G(n_{Li}, n_{Cl}, n_{LiCl}) = G_0 + n_{Li}g_{Li} + n_{Cl}g_{Cl} + n_{LiCl}g_{LiCl} - TS_d^{conf}(n_{Li}, n_{Cl}, n_{LiCl}), \quad (53)$$

onde n_{Li} , por exemplo, é o número de vacâncias de Li^+ geradas pelo defeito de Schottky de LiCl, n_{LiCl} é o número de moléculas de LiCl criadas na superfície do cristal (ou nos contornos de grão) pelo defeito de Schottky de LiCl, g_{Li} é a energia de Gibbs de formação de uma vacância de Li^+ e g_{LiCl} é a energia de Gibbs de rede do LiCl por fórmula unitária (energia de formação de uma molécula de LiCl).

Levando em conta que no defeito de Schottky de LiCl as proporções adequadas são

$$n_{Li} : n_{Cl} : n_{LiCl} = 1 : 1 : 1, \quad (54)$$

então as equações de vínculo são:

$$n_{Li} = n_{LiCl}, \quad (55)$$

$$n_{Cl} = n_{LiCl}, \quad (56)$$

Assim, a equação (21) assume a seguinte forma:

$$G(n_{LiCl}) = G_0 + n_{LiCl}[g_{Li} + g_{Cl} + g_{LiCl}] - TS_d^{conf}(n_{LiCl}), \quad (57)$$

de forma que agora a energia de Gibbs do cristal com defeitos é uma função de apenas uma variável. Portanto, só teremos uma equação do tipo (23), que será

$$\beta g_{LiCl}^S = \frac{1}{k_B} \frac{\partial S_d^{conf}(n_{LiCl}^S)}{\partial n_{LiCl}^S}, \quad (58)$$

onde g_{LiCl}^S é a variação na energia de Gibbs do cristal associada à remoção de um par $Li^+ - Cl^-$ do bulk (resultando nas vacâncias dos íons envolvidos), com a subsequente alocação deles na superfície (ou nos contornos de grãos) do cristal, na forma de uma subfase de LiCl:

$$g_{LiCl}^S \equiv g_{Li} + g_{Cl} + g_{LiCl}. \quad (59)$$

Além disso, usamos o fato de que o número de moléculas de LiCl formadas na superfície é igual ao número n_{LiCl}^S de defeitos de Schottky de LiCl:

$$n_{LiCl}^S = n_{LiCl}. \quad (60)$$

O Li_3OCl sem defeitos possui N_{Li} e N_{Cl} posições regulares da rede (por unidade de volume) onde vacâncias de Li^+ e Cl^- , respectivamente, podem ser formadas. A relação estequiométrica entre os números desses íons por volume unitário no Li_3OCl é

$$N_{\text{Li}}:N_{\text{Cl}}:N = 3:1:1, \quad (61)$$

onde N é o número de fórmulas unitárias do Li_3OCl por unidade de volume, de modo que as equações de vínculo correspondentes são:

$$N_{\text{Li}} = 3N, \quad (62)$$

$$N_{\text{Cl}} = N. \quad (63)$$

Logo, o número total de estados será

$$\Omega_{\text{LiCl}}^S = \frac{(3N)!N!}{(3N - n_{\text{LiCl}}^S)!(N - n_{\text{LiCl}}^S)! [n_{\text{LiCl}}^S!]^2}, \quad (64)$$

de forma que a expressão para a entropia nos leva a:

$$\frac{S_d^{\text{conf}}(n_{\text{LiCl}}^S)}{k_B} = \ln[(3N)!] + \ln(N!) - \ln[(3N - n_{\text{LiCl}}^S)!] - \ln[(N - n_{\text{LiCl}}^S)!] - 2\ln(n_{\text{LiCl}}^S!) \Rightarrow \quad (65)$$

$$\begin{aligned} \frac{S_d^{\text{conf}}(n_{\text{LiCl}}^S)}{k_B} = & 3N \ln(3N) - 3N + N \ln(N) - N - (3N - n_{\text{LiCl}}^S) \ln(3N - n_{\text{LiCl}}^S) \\ & + (3N - n_{\text{LiCl}}^S) - (N - n_{\text{LiCl}}^S) \ln(N - n_{\text{LiCl}}^S) \\ & + (N - n_{\text{LiCl}}^S) - 2n_{\text{LiCl}}^S \ln(n_{\text{LiCl}}^S) + 2n_{\text{LiCl}}^S. \end{aligned} \quad (66)$$

Derivando a equação acima em relação a n_{LiCl}^S , temos:

$$\frac{1}{k_B} \frac{\partial S_d^{\text{conf}}(n_{\text{LiCl}}^S)}{\partial n_{\text{LiCl}}^S} = \ln(3N - n_{\text{LiCl}}^S) + \ln(N - n_{\text{LiCl}}^S) - 2\ln(n_{\text{LiCl}}^S) \Rightarrow \quad (67)$$

$$\frac{1}{k_B} \frac{\partial S_d^{\text{conf}}(n_{\text{LiCl}}^S)}{\partial n_{\text{LiCl}}^S} = \ln \left[\frac{(3N - n_{\text{LiCl}}^S)(N - n_{\text{LiCl}}^S)}{n_{\text{LiCl}}^S} \right]. \quad (68)$$

Assumindo agora que $N \gg n_{\text{LiCl}}^S$, ficamos com:

$$\frac{1}{k_B} \frac{\partial S_d^{\text{conf}}(n_{\text{LiCl}}^S)}{\partial n_{\text{LiCl}}^S} = -2 \ln \left(\frac{\eta_{\text{LiCl}}^S}{\sqrt{3}} \right). \quad (69)$$

onde

$$\eta_{\text{LiCl}}^S = \frac{n_{\text{LiCl}}^S}{N} \quad (70)$$

é concentração de defeitos de Schottky de LiCl .

Finalmente, substituindo a equação (69) na (58), obtemos a expressão analítica para a concentração de defeitos de Schottky de LiCl em termos da temperatura e da energia de Gibbs de formação desse defeito:

$$\boxed{\eta_{\text{LiCl}}^S = \sqrt{3} \exp \left(-\frac{\beta g_{\text{LiCl}}^S}{2} \right)}. \quad (71)$$

Podemos ainda expressar esse resultado em termos da concentração η_{Li} de vacâncias de Li^+ criadas por esse defeito:

$$\boxed{\eta_{Li} = \sqrt{3} \exp\left(-\frac{\beta g_{LiCl}^S}{2}\right)}, \quad (72)$$

onde

$$\eta_{Li} = \frac{n_{Li}}{N} = \frac{n_{LiCl}^S}{N} = \eta_{LiCl}^S. \quad (73)$$

Notamos que o termo da energia de Gibbs de formação do defeito de Schottky de LiCl aparece dividido por 2 (número de defeitos pontuais que o compõem), o que era esperado, conforme discutido na seção anterior.

2.7.3 Concentração de defeitos de Schottky de LiCl (associação inclusa)

Se agora considerarmos que as vacâncias de Li^+ e Cl^- do defeito de Schottky de LiCl não necessariamente estão dissociadas e levamos em conta os N estados acessíveis para associação (caracterizados aqui pelas diferentes distâncias possíveis que a vacância Li^+ pode estar da vacância de Cl^- à qual está associada), cada um fornecendo uma energia de Gibbs de formação do defeito de Schottky de LiCl associado $(g_{Cl+Li})_i$, então a equação (17) assume a seguinte forma:

$$\begin{aligned} G(n_{Li,\infty}, n_{Cl,\infty}, (n_{Cl+Li})_1, \dots, (n_{Cl+Li})_i, \dots, (n_{Cl+Li})_N, n_{LiCl}) = & G_0 + n_{Li,\infty} g_{Li,\infty} \\ & + n_{Cl,\infty} g_{Cl,\infty} + (n_{Cl+Li})_1 (g_{Cl+Li})_1 + \dots + (n_{Cl+Li})_i (g_{Cl+Li})_i + \dots \\ & + (n_{Cl+Li})_N (g_{Cl+Li})_N + n_{LiCl} g_{LiCl} \\ -TS_d^{conf}(n_{Li,\infty}, n_{Cl,\infty}, (n_{Cl+Li})_1, \dots, (n_{Cl+Li})_i, \dots, (n_{Cl+Li})_N, n_{LiCl}), \end{aligned} \quad (74)$$

onde $n_{Li,\infty}$, por exemplo, é o número de vacâncias de Li^+ dissociadas geradas pelo defeito de Schottky de LiCl; $(n_{Cl+Li})_i$ é o número de vacâncias de Li^+ geradas pelo mesmo defeito, mas associadas a alguma vacância de Cl^- , estando a uma distância de i -ésimos vizinhos desta; n_{LiCl} é o número de moléculas de LiCl criadas na superfície do cristal (ou nos contornos de grão) pelo defeito de Schottky de LiCl, $g_{Li,\infty}$ é a energia de Gibbs de formação de uma vacância de Li^+ dissociada e g_{LiCl} é a energia de Gibbs de rede do LiCl por fórmula unitária (energia de formação de uma molécula de LiCl).

Levando em conta que no defeito de Schottky de LiCl a proporção adequada para vacâncias dissociadas é, devido à neutralidade de carga,

$$n_{Li,\infty} : n_{Cl,\infty} = 1 : 1, \quad (75)$$

então uma das equações de vínculo é:

$$n_{Li,\infty} = n_{Cl,\infty} \equiv n_\infty, \quad (76)$$

onde n_∞ é o número de defeitos de Schottky de LiCl cujas vacâncias constituintes estão dissociadas (isto é, a distâncias ‘grandes’ entre si). Adotando a notação simplificada

$$n_i \equiv (n_{Cl+Li})_i, \quad (77)$$

a equação (74) torna-se:

$$G(n_\infty, \{n_i\}, n_{LiCl}) = G_0 + n_\infty(g_{Li,\infty} + g_{Cl,\infty}) + \sum_{i=1}^N n_i(g_{Cl+Li})_i + n_{LiCl}g_{LiCl} - TS_d^{conf}(n_\infty, \{n_i\}, n_{LiCl}), \quad (78)$$

Uma vez que

$$n_{LiCl}: n = 1:1, \quad (79)$$

a outra equação de vínculo é

$$n_{LiCl} = n = n_\infty + \sum_{i=1}^N n_i, \quad (80)$$

onde n é o número total de defeitos de Schottky de LiCl, incluindo tanto pares de vacâncias dissociados quanto associados. Definido agora a energia de Gibbs de formação de um defeito de Schottky de LiCl do tipo dissociado como sendo

$$g_\infty \equiv g_{Li,\infty} + g_{Cl,\infty} + g_{LiCl}, \quad (81)$$

e a do tipo associado i como sendo

$$g_i \equiv (g_{Cl+Li})_i + g_{LiCl}, \quad (82)$$

a equação (78) simplifica-se para:

$$G(n_\infty, \{n_i\}) = G_0 + n_\infty g_\infty + \sum_{i=1}^N n_i g_i - TS_d^{conf}(n_\infty, \{n_i\}), \quad (83)$$

de forma que agora a energia de Gibbs do cristal com defeitos é uma função de $N + 1$ variáveis.

Portanto, teremos $N + 1$ equações do tipo (23), das quais N são da forma

$$\beta g_j = \frac{1}{k_B} \frac{\partial S_d^{conf}(n_\infty, \{n_i\})}{\partial n_j}, \quad (84)$$

e a outra é

$$\beta g_\infty = \frac{1}{k_B} \frac{\partial S_d^{conf}(n_\infty, \{n_i\})}{\partial n_\infty}. \quad (85)$$

Precisamos agora calcular o número total de estados, a fim de obter a entropia configuracional. Ele será

$$\Omega_{LiCl}^S = \Omega_1 \cdot \dots \cdot \Omega_j \cdot \dots \cdot \Omega_N \cdot \Omega_{Cl,\infty} \cdot \Omega_{Li,\infty} = \Omega_{Cl,\infty} \cdot \Omega_{Li,\infty} \cdot \prod_{i=1}^N \Omega_i, \quad (86)$$

onde Ω_j , $\Omega_{Cl,\infty}$ e $\Omega_{Li,\infty}$ são o número de configurações em que podemos organizar ao longo do cristal os pares associados de vacâncias correspondentes ao estado j , as vacâncias de cloro dissociadas e as vacâncias de lítio dissociadas, respectivamente:

$$\Omega_1 = \frac{N_{Cl}! z_1^{n_1}}{(N_{Cl} - n_1)! n_1!}, \quad (87)$$

$$\Omega_j = \frac{(N_{Cl} - \sum_{i=1}^{j-1} n_i)! z_j^{n_j}}{(N_{Cl} - \sum_{i=1}^j n_i)! n_j!}, \quad (j > 1) \quad (88)$$

$$\Omega_N = \frac{(N_{Cl} - \sum_{i=1}^{N-1} n_i)! z_N^{n_N}}{(N_{Cl} - \sum_{i=1}^N n_i)! n_N!}, \quad (89)$$

$$\Omega_{Cl,\infty} = \frac{(N_{Cl} - \sum_{i=1}^N n_i)!}{(N_{Cl} - n_\infty - \sum_{i=1}^N n_i)! n_\infty!}, \quad (90)$$

$$\Omega_{Li,\infty} = \frac{(N_{Li} - \sum_{i=1}^N n_i)!}{(N_{Li} - n_\infty - \sum_{i=1}^N n_i)! n_\infty!}, \quad (91)$$

onde z_j é o número de posições equivalentes por simetria em torno da vacância de cloro em que a vacância de lítio associada a esta pode estar de forma que a distância a qual a última se encontra em relação à primeira é necessariamente aquela da distância característica ao estado i . Se o estado corresponde, por exemplo, à distância de *primeiros* vizinhos para o par $Li^+ - Cl^-$ (isto é, $j = 1$), o número de posições equivalentes será igual à coordenação usual do íon A na estrutura perovskita simples ABX_3 (grupo espacial Pm-3m):

$$z_1 = 12. \quad (92)$$

A partir das equações (87) e (88), temos que:

$$\prod_{i=1}^N \Omega_i = \frac{N_{Cl}!}{(N_{Cl} - \sum_{i=1}^N n_i)!} \prod_{i=1}^N \left(\frac{z_i^{n_i}}{n_i!} \right), \quad (93)$$

o que nos fornece, em conjunto com as equações (90) e (91),

$$\Omega_{LiCl}^S = \frac{N_{Cl}! (N_{Li} - \sum_{i=1}^N n_i)!}{(N_{Cl} - n_\infty - \sum_{i=1}^N n_i)! (N_{Li} - n_\infty - \sum_{i=1}^N n_i)! n_\infty! n_\infty!} \prod_{i=1}^N \left(\frac{z_i^{n_i}}{n_i!} \right). \quad (94)$$

Como citado na seção anterior (2.7.2), temos também as seguintes equações de vínculo:

$$N_{Li} = 3N, \quad (95)$$

$$N_{Cl} = N, \quad (96)$$

onde N_{Li} e N_{Cl} são os números de posições regulares da rede (por unidade de volume) onde vacâncias de Li^+ e Cl^- , respectivamente, podem ser formadas, e N é o número de fórmulas unitárias do Li_3OCl por unidade de volume. Assim, o número total de estados é:

$$\Omega_{LiCl}^S = \frac{N! (3N - \sum_{i=1}^N n_i)!}{(N - n_\infty - \sum_{i=1}^N n_i)! (3N - n_\infty - \sum_{i=1}^N n_i)! n_\infty! n_\infty!} \prod_{i=1}^N \left(\frac{z_i^{n_i}}{n_i!} \right). \quad (97)$$

Portanto, a expressão para a entropia nos leva a:

$$\begin{aligned} \frac{S_d^{conf}(n_\infty, \{n_i\})}{k_B} = & N \ln N - N + \left(3N - \sum_{i=1}^N n_i \right) \ln \left(3N - \sum_{i=1}^N n_i \right) \\ & - \left(3N - \sum_{i=1}^N n_i \right) + \sum_{i=1}^N n_i \ln(z_i) - \sum_{i=1}^N [n_i \ln(n_i) - n_i] \\ & - \left(N - n_\infty - \sum_{i=1}^N n_i \right) \ln \left(N - n_\infty - \sum_{i=1}^N n_i \right) + N - n_\infty - \sum_{i=1}^N n_i \\ & - \left(3N - n_\infty - \sum_{i=1}^N n_i \right) \ln \left(3N - n_\infty - \sum_{i=1}^N n_i \right) + 3N - n_\infty - \sum_{i=1}^N n_i \end{aligned} \quad (98)$$

$$-2n_\infty \ln(n_\infty) + 2n_\infty .$$

Derivando a equação acima em relação a n_j , temos:

$$\frac{1}{k_B} \frac{\partial S_d^{conf}(n_\infty, \{n_i\})}{\partial n_j} = \ln \left[\frac{z_j (N - n_\infty - \sum_{i=1}^N n_i) (3N - n_\infty - \sum_{i=1}^N n_i)}{n_j (3N - \sum_{i=1}^N n_i)} \right]. \quad (99)$$

Derivando a mesma equação (98), agora em relação a n_∞ , obtemos:

$$\frac{1}{k_B} \frac{\partial S_d^{conf}(n_\infty, \{n_i\})}{\partial n_\infty} = \ln \left[\frac{(N - n_\infty - \sum_{i=1}^N n_i) (3N - n_\infty - \sum_{i=1}^N n_i)}{(n_\infty)^2} \right]. \quad (100)$$

Assumindo agora que $N \gg n_\infty$ e que $N \gg \sum_{i=1}^N n_i$, ficamos com:

$$\frac{1}{k_B} \frac{\partial S_d^{conf}(n_\infty, \{n_i\})}{\partial n_j} = \ln \left[\frac{z_j}{\eta_j} \right] \quad (101)$$

e

$$\frac{1}{k_B} \frac{\partial S_d^{conf}(n_\infty, \{n_i\})}{\partial n_\infty} = 2 \ln \left[\frac{\sqrt{3}}{\eta_\infty} \right], \quad (102)$$

onde

$$\eta_j = \frac{n_j}{N} \quad (103)$$

é a concentração de defeitos de Schottky de LiCl associados, na configuração de j -ésimos vizinhos, e

$$\eta_\infty = \frac{n_\infty}{N} \quad (104)$$

é a concentração de defeitos de Schottky de LiCl dissociados.

Finalmente, substituindo as equações (101) e (102) nas equações (84) e (85), respectivamente, obtemos as expressões analíticas para a concentração de defeitos de Schottky de LiCl tanto do tipo dissociado quanto dos tipos associados em termos da energia de Gibbs de formação desse defeito para cada caso e da temperatura:

$$\boxed{\eta_j = z_j \exp(-\beta g_j)} ; \quad (105)$$

$$\boxed{\eta_\infty = \sqrt{3} \exp(-\beta g_\infty/2)} . \quad (106)$$

A concentração total de defeitos de Schottky de LiCl será dado pela soma de todas as contribuições:

$$\eta_{LiCl}^S = \eta_\infty + \sum_{i=1}^N \eta_i , \quad (107)$$

$$\boxed{\eta_{LiCl}^S = \sqrt{3} \exp(-\beta g_\infty/2) + \sum_{i=1}^N z_i \exp(-\beta g_i)} . \quad (108)$$

Podemos ainda expressar esses resultados em termos das concentrações de vacâncias de Li^+ criadas por esse defeito:

$$\boxed{\eta_{Li,j} = z_j \exp(-\beta g_j)} ; \quad (109)$$

$$\boxed{\eta_{Li,\infty} = \sqrt{3} \exp(-\beta g_\infty/2)} ; \quad (110)$$

$$\boxed{\eta_{Li} = \sqrt{3} \exp(-\beta g_\infty/2) + \sum_{i=1}^N z_i \exp(-\beta g_i)} , \quad (111)$$

onde

$$\eta_{Li,j} = \frac{n_{Li,j}}{N} = \frac{n_j}{N} = \eta_j ; \quad (112)$$

$$\eta_{Li,\infty} = \frac{n_{Li,\infty}}{N} = \frac{n_\infty}{N} = \eta_\infty ; \quad (113)$$

$$\eta_{Li} = \frac{n_{Li}}{N} = \frac{n}{N} = \frac{n_\infty}{N} + \sum_{i=1}^N \frac{n_i}{N} = \eta_{Li,\infty} + \eta_{Li,i} . \quad (114)$$

Notamos que a concentração de vacâncias de lítio dissociadas é a mesma encontrada na Seção 2.7.2, na qual não consideramos a possibilidade de associação. Portanto, para baixas concentrações de defeitos (limite no qual as aproximações que foram feitas aqui são válidas), notamos que os pares de vacâncias associados não competem com as vacâncias dissociadas, e sim se somam a elas. Entretanto isso só é verdade quando não há impedimento para a formação dos defeitos, de modo que a configuração de equilíbrio “global” (no que diz respeito a defeitos) pode ser efetivamente alcançada a qualquer temperatura. Se a formação (ou aniquilação) de defeitos que possibilitaria o cristal atingir o equilíbrio “global” é de alguma forma impedida (por razões cinéticas, por exemplo), de modo que o número de defeitos permanece constante, independente da temperatura, os pares de defeitos associados passam a competir com os dissociados, como mostrado a seguir.

2.7.4 Proporção entre defeitos de Schottky de LiCl associados e dissociados

Consideremos agora que a concentração total de defeitos de Schottky de LiCl é por alguma razão fixa, independente da temperatura:

$$\eta_{LiCl}^S \equiv c = cte . \quad (115)$$

Nesse caso, devemos impor mais um vínculo sobre a entropia, (equação(98)):

$$n_\infty + \sum_{i=1}^N n_i = n . \quad (116)$$

Usando esse vínculo para eliminar n_∞ , a entropia torna-se um função de N variáveis:

$$\frac{S_d^{conf}(\{n_i\})}{k_B} = N \ln N - N + \left(3N - \sum_{i=1}^N n_i \right) \ln \left(3N - \sum_{i=1}^N n_i \right) \quad (117)$$

$$\begin{aligned}
& - \left(3N - \sum_{i=1}^N n_i \right) + \sum_{i=1}^N n_i \ln(z_i) - \sum_{i=1}^N [n_i \ln(n_i) - n_i] \\
& - (N - n) \ln(N - n) + N - n - (3N - n) \ln(3N - n) + 3N - n \\
& - 2 \left(n - \sum_{i=1}^N n_i \right) \ln \left(n - \sum_{i=1}^N n_i \right) + 2 \left(n - \sum_{i=1}^N n_i \right),
\end{aligned}$$

enquanto a expressão para a energia de Gibbs torna-se:

$$G(\{n_i\}) = G_0 + n g_\infty + \sum_{i=1}^N n_i (g_i - g_\infty) - T S_d^{conf}(\{n_i\}). \quad (118)$$

Vale destacar que o termo $g_\infty - g_i$ é a energia de associação do par de vacâncias na configuração de i -ésimos vizinhos, isto é, a energia do estado associado i relativa à energia do par dissociado (as contribuições devido à formação de moléculas de LiCl na superfície é igual nos dois casos e, portanto, se cancela, de modo que podemos nos referir nesse caso somente às vacâncias).

Portanto, teremos N equações do tipo (23), todas da forma

$$\beta(g_j - g_\infty) = \frac{1}{k_B} \frac{\partial S_d^{conf}(\{n_i\})}{\partial n_j}, \quad (119)$$

Derivando a entropia em relação a n_j , temos:

$$\frac{1}{k_B} \frac{\partial S_d^{conf}(\{n_i\})}{\partial n_j} = \ln \left[\frac{z_j (n - \sum_{i=1}^N n_i)^2}{n_j (3N - \sum_{i=1}^N n_i)} \right]. \quad (120)$$

Assumindo agora que $N \gg \sum_{i=1}^N n_i$, ficamos com:

$$\frac{1}{k_B} \frac{\partial S_d^{conf}(\{n_i\})}{\partial n_j} = \ln \left[\frac{z_j (c - \sum_{i=1}^N \eta_i)^2}{3\eta_j} \right], \quad (121)$$

onde η_j possui o mesmo significado que na seção anterior e $c = \eta_{LiCl}^S = cte$. Usando a equação de vínculo novamente, desta vez para retornar a variável n_∞ à equação, ficamos com:

$$\frac{1}{k_B} \frac{\partial S_d^{conf}(\{n_i\})}{\partial n_j} = \ln \left[\frac{z_j (\eta_\infty)^2}{3\eta_j} \right]. \quad (122)$$

Esse último passo está sendo tomado como estratégia matemática para obter cada concentração individualmente, visto que elas estão acopladas entre si.

Substituindo a equação (122) na (119), obtemos a expressão analítica para a concentração de defeitos de Schottky de LiCl de cada um dos tipos associados em termos da energia de Gibbs de formação desse defeito para cada caso e da temperatura:

$$\boxed{\eta_j = \frac{\alpha_j (\eta_\infty)^2}{3}}, \quad (123)$$

onde estamos definindo

$$\alpha_j \equiv z_j \exp[-\beta(g_j - g_\infty)]. \quad (124)$$

Entretanto, para calcularmos essas concentrações, precisamos da expressão para η_∞ , que pode ser obtida ao considerarmos o somatório das concentrações η_j ,

$$\sum_{i=1}^N \eta_i = \alpha \frac{(\eta_\infty)^2}{3}, \quad (125)$$

e em seguida usamos a equação de vínculo:

$$\eta_\infty = c - \sum_{i=1}^N \eta_i = c - \alpha \frac{(\eta_\infty)^2}{3}, \quad (126)$$

onde definimos

$$\alpha \equiv \sum_{i=1}^N \alpha_i. \quad (127)$$

Resolvendo então a equação do segundo grau (126), obtemos a expressão analítica para a concentração de defeitos de Schottky de LiCl do tipo dissociado em termos da energia de Gibbs de formação desse defeito e da temperatura:

$$\boxed{\eta_\infty = \frac{3}{2\alpha} (\sqrt{1 + 12\alpha c/9} - 1)}. \quad (128)$$

Já a concentração total de defeitos de Schottky de LiCl será dado pela soma de todas as contribuições:

$$\eta_{LiCl}^S = \eta_\infty + \sum_{i=1}^N \eta_i \quad (129)$$

$$\boxed{\eta_{LiCl}^S = \frac{3}{2\alpha} (\sqrt{1 + 12\alpha c/9} - 1) + \frac{3}{4\alpha} (\sqrt{1 + 12\alpha c/9} - 1)^2}. \quad (130)$$

Podemos ainda expressar esses resultados em termos das concentrações de vacâncias de Li^+ criadas por esse defeito:

$$\boxed{\eta_{Li,\infty} = \frac{3}{2\alpha} (\sqrt{1 + 12\alpha c/9} - 1)}; \quad (131)$$

$$\boxed{\eta_{Li,j} = \frac{3}{4\alpha} (\sqrt{1 + 12\alpha c/9} - 1)^2}; \quad (132)$$

$$\boxed{\eta_{Li} = \frac{3}{2\alpha} (\sqrt{1 + 12\alpha c/9} - 1) + \frac{3}{4\alpha} (\sqrt{1 + 12\alpha c/9} - 1)^2 = c}, \quad (133)$$

onde $\eta_{Li,j}$, $\eta_{Li,\infty}$ e η_{Li} possuem os mesmos significados que na seção anterior. Podemos ainda calcular a razão entre íons de lítio associados e dissociados:

$$\boxed{\frac{\eta_{Li,j}}{\eta_{Li,\infty}} = \frac{1}{2} (\sqrt{1 + 12\alpha c/9} - 1)}. \quad (134)$$

Notamos que como as expressões para $\eta_{Li,\infty}$ e $\eta_{Li,j}$ possuem dependência com α , tais concentrações são função da temperatura, logo os defeitos associados e dissociados competem entre si.

No caso particular em que só há um estado acessível para associação e a energia de Gibbs de associação para esse estado,

$$g_{ass} \equiv h_{ass} - TS_{ass} = g_{\infty} - g_1, \quad (135)$$

é muito maior que $k_B T$, a expressão para a concentração de vacâncias de lítio livres (dissociadas) reduz-se a:

$$\boxed{\eta_{Li,\infty} \approx \sqrt{3cz_1} \exp\left(-\frac{\beta g_{ass}}{2}\right)}, \quad (136)$$

de modo que é esperada uma contribuição extra de $h_{ass}/2$ para a entalpia de ativação do processo condutivo, que será somada à entalpia de migração h_m . Ou seja:

$$h_a \equiv \frac{h_{ass}}{2} + h_m. \quad (137)$$

Fisicamente, a entalpia de ativação pode ser interpretada nesse caso como a entalpia necessária para que as vacâncias se dissociem e então possam então contribuir para a condução iônica, através da migração através do cristal. Isso é algo que pode ser diretamente verificado nos gráficos de Arrhenius para a condutividade, visto que essa contribuição não estiver presente, a entalpia de ativação deve ser aproximadamente igual à de migração.

2.7.5 Concentração de defeitos de Schottky de Li_2O

No caso do defeito de Schottky de Li_2O , a equação (17) assume a seguinte forma:

$$G(n_{Li}, n_O, n_{Li_2O}) = G_0 + n_{Li}g_{Li} + n_O g_O + n_{Li_2O}g_{Li_2O} - TS_d^{conf}(n_{Li}, n_O, n_{Li_2O}), \quad (138)$$

onde n_{Li} , por exemplo, é o número de vacâncias de Li^+ geradas pelo defeito de Schottky de Li_2O , n_{Li_2O} é o número de moléculas de Li_2O criadas na superfície do cristal (ou nos contornos de grão) pelo defeito de Schottky de Li_2O , g_{Li} é a energia de Gibbs de formação de uma vacância de Li^+ e g_{Li_2O} é a energia de Gibbs de rede do Li_2O por fórmula unitária (energia de formação de uma molécula de Li_2O).

Levando em conta que no defeito de Schottky de Li_2O as proporções adequadas são

$$n_{Li} : n_O : n_{Li_2O} = 2 : 1 : 1, \quad (139)$$

então as equações de vínculo são:

$$n_{Li} = 2n_{Li_2O}, \quad (140)$$

$$n_O = n_{Li_2O}, \quad (141)$$

Assim, a equação (21) assume a seguinte forma:

$$G(n_{Li_2O}) = G_0 + n_{Li_2O} [2g_{Li} + g_O + g_{Li_2O}] - TS_d^{conf}(n_{Li_2O}), \quad (142)$$

de forma que agora a energia de Gibbs do cristal com defeitos é uma função de apenas uma variável. Portanto, só teremos uma equação do tipo (23), que será

$$\beta g_{Li_2O}^S = \frac{1}{k_B} \frac{\partial S_d^{conf}(n_{Li_2O}^S)}{\partial n_{Li_2O}^S}, \quad (143)$$

onde $g_{Li_2O}^S$ é a variação na energia de Gibbs do cristal associada à remoção de dois Li^+ e um O^{2-} do bulk (resultando nas vacâncias dos íons envolvidos), com a subsequente alocação deles na superfície (ou nos contornos de grãos) do cristal, na forma de uma subfase de Li_2O :

$$g_{Li_2O}^S \equiv 2g_{Li} + g_O + g_{Li_2O}. \quad (144)$$

Além disso, usamos o fato de que o número de moléculas de Li_2O formadas na superfície é igual ao número $n_{Li_2O}^S$ de defeitos de Schottky de Li_2O :

$$n_{Li_2O}^S = n_{Li_2O}. \quad (145)$$

O Li_3OCl sem defeitos possui N_{Li} e N_O posições regulares da rede (por unidade de volume) onde vacâncias de Li^+ e O^{2-} , respectivamente, podem ser formadas. A relação estequiométrica entre os números desses íons por volume unitário no Li_3OCl é

$$N_{Li} : N_O : N = 3 : 1 : 1, \quad (146)$$

onde N é o número de fórmulas unitárias do Li_3OCl por unidade de volume, de modo que as equações de vínculo correspondentes são:

$$N_{Li} = 3N, \quad (147)$$

$$N_O = N. \quad (148)$$

Logo, o número total de estados será

$$\Omega_{Li_2O}^S = \frac{(3N)! N!}{(3N - 2n_{Li_2O}^S)! (N - n_{Li_2O}^S)! (2n_{Li_2O}^S)! n_{Li_2O}^S!}, \quad (149)$$

de forma que a expressão para a entropia nos leva a:

$$\frac{S_d^{conf}(n_{Li_2O}^S)}{k_B} = \ln[(3N)!] + \ln(N!) - \ln[(3N - 2n_{Li_2O}^S)!] \quad (150)$$

$$- \ln[(N - n_{Li_2O}^S)!] - \ln[(2n_{Li_2O}^S)!] - \ln(n_{Li_2O}^S!) \Rightarrow$$

$$\frac{S_d^{conf}(n_{Li_2O}^S)}{k_B} = 3N \ln(3N) - 3N + N \ln(N) - N$$

$$- (3N - 2n_{Li_2O}^S) \ln(3N - 2n_{Li_2O}^S) + 3N - 2n_{Li_2O}^S \quad (151)$$

$$- (N - n_{Li_2O}^S) \ln(N - n_{Li_2O}^S) + N - n_{Li_2O}^S$$

$$- 2n_{Li_2O}^S \ln(2n_{Li_2O}^S) + 2n_{Li_2O}^S - n_{Li_2O}^S \ln(n_{Li_2O}^S) + n_{Li_2O}^S.$$

Derivando a equação acima em relação a $n_{Li_2O}^S$, temos:

$$\frac{1}{k_B} \frac{\partial S_d^{conf}(n_{Li_2O}^S)}{\partial n_{Li_2O}^S} = 2 \ln(3N - 2n_{Li_2O}^S) + \ln(N - n_{Li_2O}^S) \quad (152)$$

$$- 2 \ln(2n_{Li_2O}^S) - \ln(n_{Li_2O}^S) \Rightarrow$$

$$\frac{1}{k_B} \frac{\partial S_d^{conf}(n_{Li_2O}^S)}{\partial n_{Li_2O}^S} = \ln \left[\frac{(3N - 2n_{Li_2O}^S)^2 (N - n_{Li_2O}^S)}{4(n_{Li_2O}^S)^3} \right]. \quad (153)$$

Assumindo agora que $N \gg n_{Li_2O}^S$, ficamos com:

$$\frac{1}{k_B} \frac{\partial S_d^{conf}(n_{Li_2O}^S)}{\partial n_{Li_2O}^S} = -3 \ln \left[\left(\frac{2}{3} \right)^{2/3} \eta_{Li_2O}^S \right]. \quad (154)$$

onde

$$\eta_{Li_2O}^S = \frac{n_{Li_2O}^S}{N} \quad (155)$$

é concentração de defeitos de Schottky de Li_2O .

Finalmente, substituindo a equação (154) na (143), obtemos a expressão analítica para a concentração de defeitos de Schottky de Li_2O em termos da temperatura e da energia de Gibbs de formação desse defeito:

$$\eta_{Li_2O}^S = \left(\frac{3}{2} \right)^{2/3} \exp \left(- \frac{\beta g_{Li_2O}^S}{3} \right). \quad (156)$$

Podemos ainda expressar esse resultado em termos da concentração η_{Li} de vacâncias de Li^+ criadas por esse defeito:

$$\eta_{Li} = (18)^{1/3} \exp \left(- \frac{\beta g_{Li_2O}^S}{3} \right), \quad (157)$$

onde

$$\eta_{Li} = \frac{n_{Li}}{N} = \frac{2n_{Li_2O}^S}{N} = 2\eta_{Li_2O}^S. \quad (158)$$

Notamos que o termo da energia de Gibbs de formação do defeito de Schottky de Li_2O aparece dividido por 3 (número de defeitos pontuais que o compõem), o que era esperado, conforme discutido no final da Seção 2.7.1.

2.7.6 Concentração de defeitos de Frenkel de Li^+

No caso do defeito de Frenkel de Li^+ , a equação (17) assume a seguinte forma:

$$G(n_v, n_i) = G_0 + n_v g_v + n_i g_i - TS_d^{conf}(n_v, n_i), \quad (159)$$

onde n_v e n_i são, respectivamente, o número de vacâncias e interstícios de Li^+ gerados pelo defeito de Frenkel de Li^+ , e g_v e g_i são, respectivamente, a energia de Gibbs de formação de uma vacância e de um interstício de Li^+ .

Levando em conta que no defeito de Frenkel de Li^+ as proporções adequadas são

$$n_v : n_i = 1 : 1, \quad (160)$$

então a única equação de vínculo é:

$$n_v = n_i, \quad (161)$$

Assim, a equação (21) assume a seguinte forma:

$$G(n_v) = G_0 + n_v [g_v + g_i] - TS_d^{conf}(n_v), \quad (162)$$

de forma que agora a energia de Gibbs do cristal com defeitos é uma função de apenas uma variável. Portanto, só teremos uma equação do tipo (23), que será

$$\beta g_{Li}^F = \frac{1}{k_B} \frac{\partial S_d^{conf}(n_{Li}^F)}{\partial n_{Li}^F}, \quad (163)$$

onde g_{Li}^F é a variação na energia de Gibbs do cristal associada à remoção de um íon Li^+ de sua posição regular da rede (resultando em uma vacância desse íon), com a subsequente alocação dele em uma posição intersticial:

$$g_{Li}^F \equiv g_v + g_i. \quad (164)$$

Além disso, usamos o fato de que o número de vacâncias de Li^+ é igual ao número n_{Li}^F de defeitos de Frenkel de Li^+ :

$$n_{Li}^F = n_v. \quad (165)$$

O Li_3OCl sem defeitos possui N_{Li} posições regulares da rede (por unidade de volume) onde vacâncias de Li^+ podem ser formadas e N_i posições intersticiais (por unidade de volume) onde interstícios podem ser formados. Apesar de o sítio de Wyckoff intersticial nesse caso ter multiplicidade 12 (sítio 12h), a presença do interstício desloca o íon que se encontrava no vértice do octaedro para uma posição vizinha que também pertence ao sítio 12h, resultando na configuração de haltere mostrada na **Figura 25**. Assim, na prática não há como distinguir qual dos dois íons de Li^+ é o interstício e qual é o íon que foi deslocado pelo interstício. Assim, das 12 configurações, apenas 6 são de fato distinguíveis entre si, de forma que a relação estequiométrica entre N_{Li} e N_i no Li_3OCl por unidade de volume é

$$N_{Li}: N_i: N = 3: 6: 1, \quad (166)$$

onde N é o número de fórmulas unitárias do Li_3OCl por unidade de volume, de modo que as equações de vínculo correspondentes são:

$$N_{Li} = 3N, \quad (167)$$

$$N_i = 6N. \quad (168)$$

Logo, o número total de estados será

$$\Omega_{Li}^F = \frac{(3N)! (6N)!}{(3N - n_{Li}^F)! (6N - n_{Li}^F)! (n_{Li}^F!)^2}, \quad (169)$$

de forma que a expressão para a entropia nos leva a:

$$\frac{S_d^{conf}(n_{Li}^F)}{k_B} = \ln[(3N)!] + \ln[(6N)!] - \ln[(3N - n_{Li}^F)!] - \ln[(6N - n_{Li}^F)!] - 2\ln(n_{Li}^F!) \Rightarrow \quad (170)$$

$$\frac{S_d^{conf}(n_{Li}^F)}{k_B} = 3N \ln(3N) - 3N + 6N \ln(6N) - 6N - (3N - n_{Li}^F) \ln(3N - n_{Li}^F) + 3N - n_{Li}^F - (6N - n_{Li}^F) \ln(6N - n_{Li}^F) + 6N - n_{Li}^F - 2n_{Li}^F \ln(n_{Li}^F) + 2n_{Li}^F. \quad (171)$$

Derivando a equação acima em relação a n_{Li}^F , temos:

$$\frac{1}{k_B} \frac{\partial S_d^{conf}(n_{Li}^F)}{\partial n_{Li}^F} = \ln(3N - n_{Li}^F) + \ln(6N - n_{Li}^F) - 2\ln(n_{Li}^F) \Rightarrow \quad (172)$$

$$\frac{1}{k_B} \frac{\partial S_d^{conf}(n_{Li}^F)}{\partial n_{Li}^F} = \ln \left[\frac{(3N - n_{Li}^F)(6N - n_{Li}^F)}{(n_{Li}^F)^2} \right]. \quad (173)$$

Assumindo agora que $N \gg n_{Li}^F$, ficamos com:

$$\frac{1}{k_B} \frac{\partial S_d^{conf}(n_{Li}^F)}{\partial n_{Li}^F} = -2 \ln \left(\frac{\eta_{Li}^F}{\sqrt{18}} \right). \quad (174)$$

onde

$$\eta_{Li}^F = \frac{n_{Li}^F}{N} \quad (175)$$

é concentração de defeitos de Frenkel de Li^+ .

Finalmente, substituindo a equação (174) na (163), obtemos a expressão analítica para a concentração de defeitos de Frenkel de Li^+ em termos da temperatura e da energia de Gibbs de formação desse defeito:

$$\boxed{\eta_{Li}^F = \sqrt{18} \exp \left(-\frac{\beta g_{Li}^F}{2} \right)}. \quad (176)$$

Podemos ainda expressar esse resultado em termos da concentração η_v de vacâncias de Li^+ ou da concentração η_i de interstícios de Li^+ criados por esse defeito:

$$\boxed{\eta_v = \eta_i = \sqrt{18} \exp \left(-\frac{\beta g_{Li}^F}{2} \right)}, \quad (177)$$

onde

$$\eta_i = \frac{n_i}{N} = \frac{n_{Li}^F}{N} = \eta_{Li}^F; \quad (178)$$

$$\eta_v = \frac{n_v}{N} = \frac{n_{Li}^F}{N} = \eta_{Li}^F. \quad (179)$$

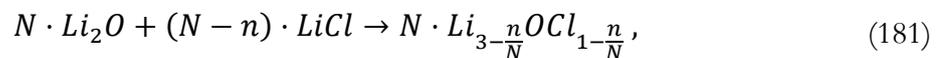
Notamos que o termo da energia de Gibbs de formação do defeito de Frenkel de Li^+ aparece dividido por 2 (número de defeitos pontuais que o compõem), o que era esperado, conforme discutido na seção 2.7.1.

2.7.7 Razão entre interstícios e vacâncias de Li^+ em cristais de Li_3OCl com deficiência em $LiCl$

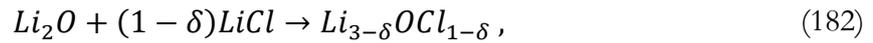
Uma reação de síntese típica do Li_3OCl na qual N moléculas de Li_2O e N moléculas de $LiCl$ estão envolvidas pode ser descrita da forma a seguir:



enquanto que a reação de síntese do Li_3OCl deficiente em $LiCl$, isto é, $Li_{3-\delta}OCl_{1-\delta}$, pode ser descrita da forma a seguir:



onde n é a diferença entre o número de “moléculas” de Li_2O e “moléculas” de $LiCl$ envolvidas na reação. Isso pode ser colocado em uma forma mais comum:



na qual definimos

$$\delta \equiv n/N \quad (183)$$

como o grau de deficiência de LiCl, isto é, a quantidade de LiCl que está faltando em relação à quantidade que seria usada em uma síntese “normal” (não deficiente em LiCl).

Em um cenário no qual tanto interstícios quanto vacâncias de lítio podem estar presentes, há uma correspondência direta entre n (que pode também ser considerado como sendo o número de “moléculas” de LiCl ausentes em relação ao número que deveria haver em uma síntese sem deficiência) e o número de interstícios (n_i) e de vacâncias (n_v) de Li^+ . Para cada vacância, há 1 “molécula” de LiCl ausente, enquanto que para cada interstício, há 2 “moléculas” de LiCl ausentes, de forma que o número total de “moléculas” de LiCl ausentes é dado pela soma das duas contribuições:

$$n = 2n_i + n_v. \quad (184)$$

Como estamos assumindo um grau fixo de não estequiometria (definido previamente, no processo de síntese do material), a equação acima é, na realidade uma equação de vínculo nos moldes da Equação (20).

Consideremos agora a energia de Gibbs do cristal com deficiência de LiCl, no qual há tanto pares ligados $v'_{Li} - v'_{Cl}$, com energia de Gibbs de formação g_v , quanto pares ligados $O'_{Cl} - Li'_i$, com energia de formação g_i . Nesse caso, a equação (17) assume a seguinte forma:

$$G(n_v, n_i) = G_0 + n_v g_v + n_i g_i - TS_d^{conf}(n_v, n_i). \quad (185)$$

A entropia configuracional, por outro lado, será:[14]

$$S_d^{conf} = k_B \ln \left[\frac{(z_v)^{n_v} (z_i)^{n_i} N_A!}{n_v! n_i! (N_A - n_v - n_i)!} \right]. \quad (186)$$

Com base nesses dados, e usando um procedimento análogo ao das seções anteriores, obtêm-se a relação

$$\frac{n_i}{n_v} = \frac{\sqrt{1 + 4\alpha\delta(2 - \delta)} - 1}{2(2 - \delta)}, \quad (187)$$

com α definido como:

$$\alpha \equiv \frac{z_i}{z_v^2} \exp\left(\frac{2g_v - g_i}{k_B T}\right), \quad (188)$$

onde $z_i = 8$ e $z_v = 12$, e os valores de g_i e g_v a 550 K são 10.263 e 19.647eV, respectivamente. Levando em conta esses valores numéricos, temos:

$$\alpha = 6.167 \times 10^6. \quad (189)$$

Uma vez que $\alpha \gg 1$, nosso resultado pode ser aproximado com excelente precisão como sendo:

$$\frac{n_i}{n_v} = \sqrt{\frac{\alpha\delta}{2 - \delta}} = 3.042 \times 10^3 \sqrt{\frac{\delta}{2 - \delta}}. \quad (190)$$

2.8 Modelo analítico para a variação da condutividade de Li^+ com o *strain*.

Nessa seção, descreveremos o modelo analítico usado mais adiante para prever o comportamento da condutividade de Li^+ do Li_3OCl em função do *strain*. A expressão analítica para a condutividade iônica σ foi calculada de acordo com o modelo de saltos, que pode sempre ser usado contanto que se conheça a estrutura cristalina, todos os portadores de carga relevantes, a concentração deles e as rotas possíveis de migração. Então, considerando a condutividade como sendo [26]

$$\sigma = \sum_i \eta_i |q_i| \mu_i, \quad (191)$$

usamos termodinâmica estatística para calcular a concentração η_i de cada um dos portadores de carga, cujas cargas são q_i , e que se encontram em posições distintas i dentro da célula

unitária a uma temperatura T . A mobilidade μ_i de cada um deles é dada por [22, 23]:

$$\mu_i = \frac{|q_i| v \beta}{2k_B T} \sum_j (\rho_{i \rightarrow j})^2 e^{-G_{i \rightarrow j}^{(m)}/k_B T}, \quad (192)$$

onde leva-se em conta todas as posições vizinhas j para as quais o portador pode migrar, estas estando a distâncias (projetadas na direção do campo elétrico aplicado externo) $|\rho_{i \rightarrow j}|$ da posição i . A expressão acima para a mobilidade é baseada no fato de que entre as posições i e j há uma barreira de energia de Gibbs de migração $G_{i \rightarrow j}^{(m)}$ que o portador de carga tenta saltar com frequência de tentativas ν , tendo probabilidade de sucesso a cada tentativa dada pelo termo exponencial. Destacamos que esse modelo tem sido usado de forma ampla e bem-sucedida tanto por teóricos quanto por experimentais para replicar, modelar e explicar o transporte iônico em materiais cristalinos. [26], [28]–[34]

Para um cristal com estrutura (anti-)perovskita cúbica ABX_3 sem *strain* tendo vacâncias do íon X como portadores de carga, a condutividade iônica pode ser escrita como [35]:

$$\sigma_0 = \frac{2}{3} \nu \beta n (a_0 |q_X|)^2 e^{-\beta G_0^{(m)}}, \quad (193)$$

onde a_0 é o parâmetro de rede do cristal sem *strain*, $G_0^{(m)}$ é a energia de Gibbs de migração de um vértice do octaedro BX_6 para outro e n é a quantidade de vacâncias do íon X por unidade de volume. Em cristais dopados ou não estequiométricos essa quantidade é geralmente independente do *strain* e da temperatura, sendo restringida pelo grau de dopagem ou não estequiometria, contanto que concentração de portadores de carga termicamente ativados possa ser desprezada, como geralmente ocorre à temperatura ambiente. Este é, por exemplo, o caso do Li_3OCl , como será mostrado adiante.

Entretanto, se um *stress* biaxial é aplicado nas direções [100] e [010], a simetria cúbica é quebrada e a equação (193) não é mais válida. Considerando que nenhum *tilt* (inclinação) octaedral ocorra e que todos os íons permanecem nas suas coordenadas fracionárias originais relativas aos parâmetros de rede, a contração do plano basal (devido a *stress* compressivo) ou expansão (devido a um *stress* distensor) leva a uma estrutura tetragonal. Então, os íons X nos planos (001) (em posições apicais relativas aos octaedros BX_6) e os íons X nos planos (002) (em posições equatoriais relativas aos octaedros) não são mais equivalentes por simetria. Isso implica

que vacâncias apicais e equatoriais terão energias de Gibbs de formação distintas $G_{ap}^{(v)}$ e $G_{eq}^{(v)}$, de forma que vacâncias do íon X tenderão a concentrar-se nos planos com menor energia de Gibbs. Além disso, agora existirão três rotas curtas distintas para migração de vacância: (i) equatorial-para-equatorial, (ii) equatorial-para-apical, e (iii) apical para equatorial, com respectivas energias de Gibbs de migração $G_{eq \rightarrow eq}^{(m)}$, $G_{eq \rightarrow ap}^{(m)}$ e $G_{ap \rightarrow eq}^{(m)}$ (as barreiras de migração das rotas apical-para-apical e equatorial-para-equatorial mais longas são sempre maiores, com contribuição desprezível para a mobilidade).

Isso resulta na distinção entre condutividades lateral (*i.e.*, no mesmo plano do *stress* aplicado) e perpendicular (ao plano do *stress* aplicado). Focaremos aqui apenas na condutividade lateral, que nesse caso é

$$\sigma = \nu \beta n (a |q_X|)^2 e^{-\beta G_{eq \rightarrow eq}^{(m)}} \left\{ \frac{1 + e^{-\beta (G_{eq \rightarrow ap}^{(m)} - G_{eq \rightarrow eq}^{(m)})}}{2 + e^{-\beta (G_{ap}^{(v)} - G_{eq}^{(v)})}} \right\}, \quad (194)$$

onde a é o parâmetro de rede (sob *strain*) paralelo a qualquer uma das duas direções equivalentes do *stress* aplicado. Então a razão entre as condutividades iônicas do cristal com e sem *strain* é

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{3}{2} \left(\frac{a}{a_0} \right)^2 e^{\beta (G_0^{(m)} - G_{eq \rightarrow eq}^{(m)})} \left\{ \frac{1 + e^{-\beta (G_{eq \rightarrow ap}^{(m)} - G_{eq \rightarrow eq}^{(m)})}}{2 + e^{-\beta (G_{ap}^{(v)} - G_{eq}^{(v)})}} \right\}. \quad (195)$$

Portanto, para determinar o aumento (ou diminuição) relativo na condutividade de Li^+ do Li_3OCl como função do *strain* biaxial, apenas precisamos saber como o parâmetro de rede basal, a , bem como as energias de Gibbs de formação e migração das vacâncias de Li^+ , variam com o *strain*.

3 RESULTADOS

Nesse capítulo mostraremos e discutiremos os vários resultados, iniciando pela parametrização obtida, e em seguida discutindo a formação e o transporte de defeitos no Li_3OCl .

3.1 Parametrização utilizada

Uma vez que tal parametrização seria utilizada para a modelagem de defeitos cristalinos, que em muitos casos acarretam em severas distorções estruturais em relação às posições iônicas no equilíbrio, era de fundamental importância que as interações entre os íons fossem bem descritas para um intervalo amplo de distâncias entre primeiros vizinhos, não apenas para as distâncias presentes no LOC. Portanto, buscamos uma parametrização que reproduzisse não apenas a estrutura do LOC, mas também do LiCl e do Li_2O , onde as distâncias entre $\text{Li} - \text{Cl}$ e $\text{Li} - \text{O}$ diferem das encontradas no LOC. Esses dois materiais foram escolhidos por não possuírem nenhum íon externo à fórmula química do LOC e por os íons de Cl , Li e O manterem o mesmo estado de oxidação encontrado no LOC, o que facilitou a parametrização e também permitiu a transferibilidade desta. Além disso, como queríamos estudar o efeito da temperatura sobre as propriedades do LOC, incluindo as estruturais, a parametrização foi obtida de forma que reproduzisse as estruturas desses outros dois materiais em um amplo intervalo de temperaturas: 70 – 570 K.

Uma vez que a permissividade relativa estática (também chamada “constante” dielétrica) influi diretamente no cálculo de energias de formação de defeitos carregados,[20] a parametrização foi obtida de forma a também reproduzir bem os valores experimentais das permissividades relativas estáticas do LiCl e do Li_2O , assumindo-se que isso levaria a uma boa modelagem da permissividade relativa do LOC. A permissividade relativa no LOC não foi incluída diretamente no processo de obtenção da parametrização devido à indisponibilidade do valor experimental na literatura.

Tabela 1. Parâmetros do modelo de casca e de íon rígido.

Íon	$k/eV\text{Å}^{-2}$	$Y/ e $	$X/ e $
Li^+	–	–	1,000
O^{2-}	593,716	–2,183	0,183
Cl^-	39,444	–2,535	1,535

Tabela 2. Parâmetros do potencial de Buckingham.

Interação	A/eV	$\rho/\text{Å}$	$C/eV\text{Å}^6$
$\text{O}^{2-} - \text{O}^{2-}$	22764,3000 ^a	0,14900 ^a	13,185 ^b
$\text{Cl}^- - \text{Cl}^-$	5145,2755	0,30660	20,523 ^c
$\text{Li}^+ - \text{O}^{2-}$	433,2627	0,31384	0,000
$\text{Li}^+ - \text{Cl}^-$	421,0366	0,33640	0,000
$\text{Li}^+ - \text{Li}^+$	360,5269	0,16098	0,000

^a Valor obtido por Catlow[36]. ^b Para o Li_2O , foi usado $C_{\text{O-O}} = 97,328 eV\text{Å}^6$.

^c Para o LiCl , usamos $C_{\text{Cl-Cl}} = 170,068 eV\text{Å}^6$.

Os parâmetros adotados para o modelo iônico de casca (*shell model*) e para o potencial de Buckingham a fim de modelar o LOC foram os listados na **Tabela 1** e na **Tabela 2**, respectivamente. Nossa parametrização reproduz muito bem as permissividades relativas estáticas do LiCl e do Li₂O, conforme visto na **Tabela 3**. Além disso, ela reproduz muito bem os parâmetros de rede do LOC e dos reagentes LiCl e Li₂O à temperatura ambiente, como pode ser observado ainda na **Tabela 3**. Na mesma tabela podemos ver que o parâmetro de rede do Li₂O a 873 K também está bem reproduzido, indicando que a expansão térmica está em acordo com os dados experimentais. Porém, esse bom acordo é mais bem constatado através da comparação entre os coeficientes de dilatação térmica linear calculados e os experimentais, mostrada na **Figura 19**. A **Figura 19** também revela que há bom acordo a altas temperaturas entre o coeficiente do LOC calculado nesse trabalho e o calculado a partir de primeiros princípios por Zhang *et al.* [37].

Tabela 3. Comparação entre os valores calculados e experimentais para as permissividades relativas (ϵ_0) e para os parâmetros de rede (a). Todas as células unitárias são cúbicas, e a é o único parâmetro estrutural livre por simetria.

Propriedade	Li ₂ O (293 K)	Li ₂ O (873 K)	LiCl	Li ₃ OCl
a^{exp}	4,612 ^a	4,689 ^a	5,1295 ^b	3,9070 ^c , 3,9084 ^d
a^{calc}	4,616	4,683	5,1276	3,9069
ϵ_0^{exp}	8,06 ^e	-	11,05 ^f	-
ϵ_0^{calc}	8,13	9,33	10,95	8,39

^a Ref. [38] ; ^b Ref. [39] ; ^c Ref. [40] ; ^d Ref. [41] ; ^e Ref. [42] ; ^f Ref. [43].

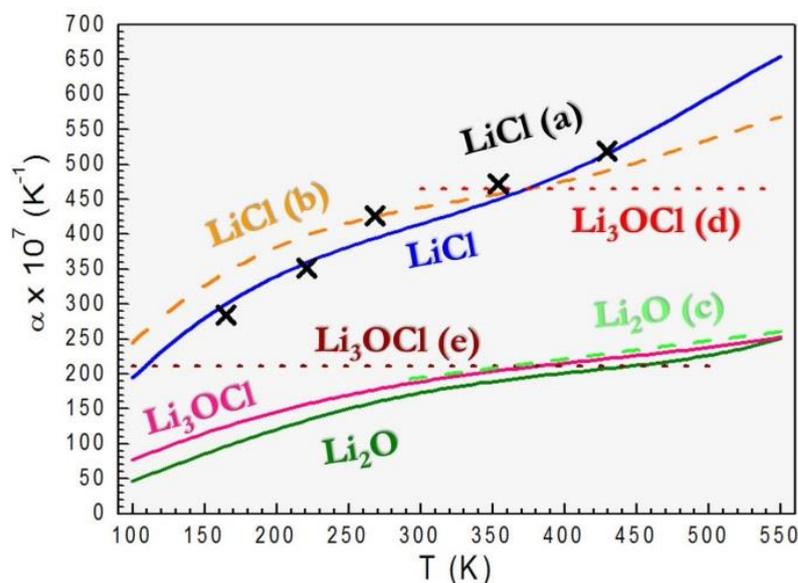


Figura 19. Dependência dos coeficientes de expansão térmica linear com a temperatura. As curvas sólidas indicam os coeficientes calculados neste trabalho. As cruzeiros e as curvas tracejadas são dados experimentais das referências (a) [44], (b) [45] e (c) [46], respectivamente. As retas pontilhadas paralelas ao eixo das temperaturas indicam valores *ab initio* retirados das referências (d) ref. [47] e (e) ref [37].

Uma vez que no formalismo da aproximação quasi-estática (utilizada neste trabalho para incorporação da temperatura) a expansão térmica é regida pelos fônons, o bom acordo entre esta e os dados experimentais disponíveis na literatura é também um indicativo de que as propriedades vibracionais foram bem descritas pela nossa modelagem. Esta indicação é reforçada quando consideramos o calor específico por fórmula unitária calculado em função da temperatura, mostrado na **Figura 20**: observa-se que a curva segue o comportamento $\propto T^3$ previsto pela lei de Debye no limite de baixas temperaturas, enquanto tende para o valor constante ($15 k_B$) previsto pela lei de Dulong-Petit a altas temperaturas para esse material.

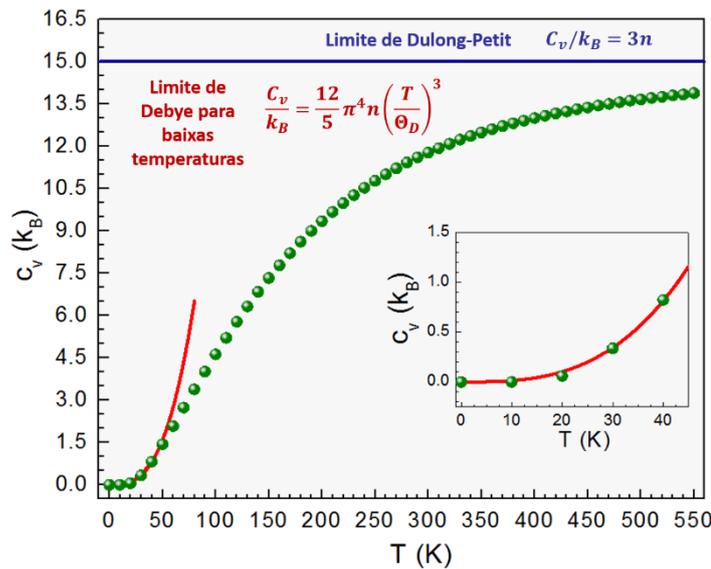


Figura 20. Dependência com a temperatura do calor específico a volume constante por fórmula unitária calculado (esferas verdes). A linha vermelha mostra o limite de baixas temperaturas de Debye, correspondente à temperatura de Debye $\theta_D = 451,07$ K, e a azul é o limite de Dulong-Petit a altas temperaturas com $n = 5$ (número de íons por fórmula unitária). O detalhe mostra o comportamento com T^3 , característico do modelo de Debye a baixas temperaturas.

Dessa forma, notamos que nossa parametrização apresenta boa confiabilidade em seus aspectos dielétricos, estruturais, térmicos e vibracionais. Isso nos possibilitou empregá-la nos cálculos efetuados em seguida, que envolveram um amplo intervalo de temperaturas e, na maioria dos casos, configurações distorcidas em relação àquelas de equilíbrio.

3.2 Energias de Gibbs de rede

Uma vez que as energias de Gibbs de rede do LOC, do LiCl e do Li₂O são necessárias tanto para os cálculos de estabilidade termodinâmica do LOC em relação à decomposição quanto no cálculo de energias de Gibbs de formação de defeitos compostos neutros, tais como Schottky e pseudo-Schottky, elas foram calculadas para o intervalo de temperatura entre 0 e 550 K, conforme mostrado na **Figura 21**. Observa-se que todas as três

decrecem com a temperatura, o que é consistente com uma entropia de rede positiva, de acordo com a relação termodinâmica a seguir:

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p, \quad (196)$$

onde todos os símbolos possuem os significados termodinâmicos usuais.

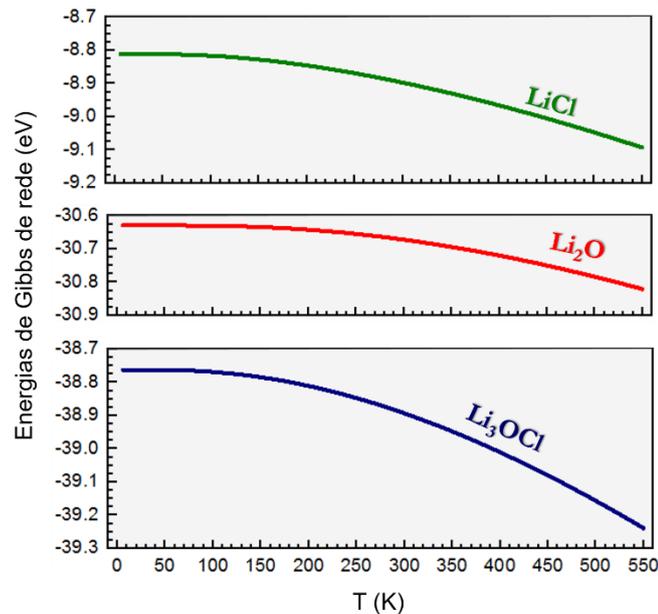


Figura 21. Energias de Gibbs de rede do Li_3OCl , Li_2O e LiCl .

3.3 Estabilidade em relação à decomposição

Cálculos por primeiros princípios disponíveis na literatura mostram um valor negativo para a entalpia de decomposição do LOC em LiCl e Li_2O , o que poderia indicar instabilidade. Entretanto, esses cálculos foram realizados a 0 K, de forma que Zhang *et al* inclusive sugeriram que o Li_3OCl poderia ser estabilizado entropicamente à temperatura ambiente. [37]

Sendo assim, calculamos a energia de Gibbs de decomposição no intervalo de 0 a 550 K, mostrado na **Figura 22**. Esse cálculo é importante porque é a energia de Gibbs, e não a entalpia, o potencial termodinâmico mais apropriado para determinar estabilidade de um sistema em relação a um processo que ocorre sob temperatura e pressão constantes. Além disso, a energia de Gibbs leva em conta a entropia, o que nos permite sondar se a entropia é a responsável pela estabilidade do LOC à temperatura ambiente.

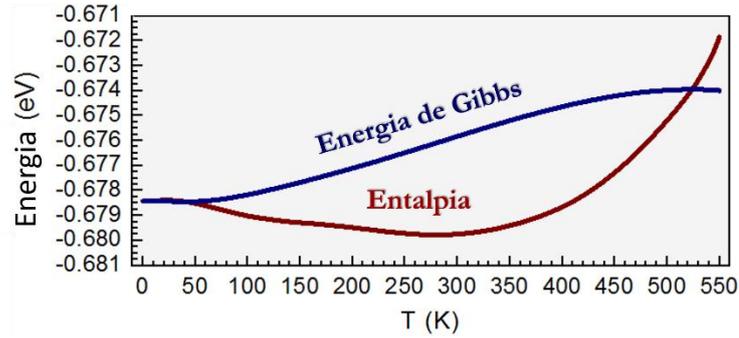


Figura 22. Dependência com a temperatura da energia de Gibbs e entalpia de decomposição do Li_3OCl em Li_2O e LiCl .

Por completeza, a entalpia de decomposição também foi calculada (**Figura 22**), usando a relação termodinâmica

$$H = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p, \quad (197)$$

onde todos os símbolos possuem os significados termodinâmicos usuais. A reação de decomposição e as energias de Gibbs e entalpias associadas a ela são dadas por:



$$G(\text{decomposição}) = G(\text{LiCl}) + G(\text{Li}_2\text{O}) - G(\text{Li}_3\text{OCl}); \quad (199)$$

$$H(\text{decomposição}) = H(\text{LiCl}) + H(\text{Li}_2\text{O}) - H(\text{Li}_3\text{OCl}), \quad (200)$$

onde $H(\text{LiCl})$ é, por exemplo, a entalpia de rede do LiCl por fórmula unitária e $G(\text{Li}_3\text{OCl})$ é a energia de Gibbs de rede do Li_3OCl por fórmula unitária.

Nota-se que a energia de Gibbs de decomposição permanece negativa em todo o intervalo de temperatura, o que a priori indica instabilidade. No entanto, estudos experimentais mostram que o Li_3OCl apresenta boa estabilidade em relação à decomposição [3–5], logo deve haver uma alta barreira cinética de energia de Gibbs separando a configuração inicial da final durante o processo de síntese, o que também evita a decomposição. Essa barreira é ilustrada pictoricamente na **Figura 23**. O fato de que G_1 (segundo a notação da figura) é maior que G_0 e uma energia ainda maior G_2 tem que ser alcançada durante a síntese implica que uma grande quantidade de energia extra é requerida para a síntese ocorrer, o que está de acordo com os métodos usualmente utilizados para sintetizar esse material, que envolvem alta temperatura (acima do ponto de fusão do LOC) e/ou alta pressão [3,4,6,7].

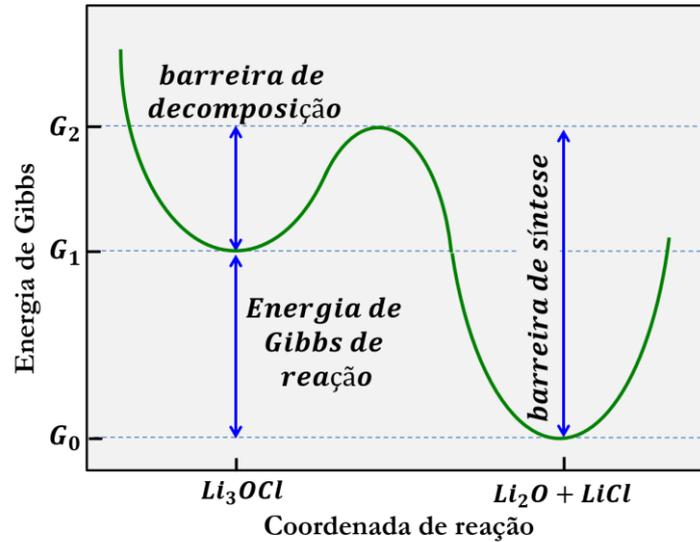


Figura 23. Barreira de energia de Gibbs esperada entre os reagentes (possuindo energia de Gibbs G_0) e Li_3OCl (com energia de Gibbs G_1). Tanto na síntese quanto na decomposição a mesma energia G_2 deve ser alcançada para que o processo ocorra.

3.4 Defeitos pontuais carregados

Uma vez que os defeitos neutros que ocorrem em cristais iônicos são formados por combinações de defeitos pontuais carregados, tais como vacâncias e interstícios, investigamos a formação de vacâncias de Li^+ , O^{2-} e Cl^- , bem como interstícios de Li^+ , no intervalo de temperatura de 0 a 550 K. As energias de Gibbs de formação de tais defeitos em função da temperatura são mostrados na **Figura 24**, enquanto a **Tabela 4** mostra valores numéricos para três temperaturas selecionadas: 0, 300 e 550 K. As energias de Gibbs de formação de interstícios calculadas foram negativas, enquanto as de vacâncias foram positivas. Isso era esperado, uma vez que a adição de um íon ao cristal diminui a já negativa energia de Gibbs da rede (a energia é proporcional às dimensões do cristal) e a remoção de um íon possui o efeito oposto.

Os resultados mostram quanto maior o módulo da carga da vacância, maior a variação da energia de Gibbs da rede associada à formação dela. Assim, vacâncias de Li^+ e Cl^- possuem energias de Gibbs de formação um tanto próximas, enquanto os valores para as de O^{2-} são consideravelmente maiores. Isso é explicado pelo fato de que a contribuição de certo íon para a energia potencial eletrostática total da rede, que responde pela maior parte da energia interna de cristais iônicos, é diretamente proporcional à sua carga. A ausência de um íon deve então aumentar a energia interna proporcionalmente à carga do íon.

Também observamos que a energia de Gibbs de formação de uma vacância de Cl^- aumenta (embora apenas levemente) com a temperatura e que com os demais defeitos acontece o oposto. Considerando a equação (196), isso leva a uma entropia negativa de formação de uma vacância de Cl^- , mas isso não é um problema, uma vez que vacâncias de Cl^- sempre são criadas junto com outros defeitos compensadores de carga, cujas entropias de formação compensam esses valores negativos.

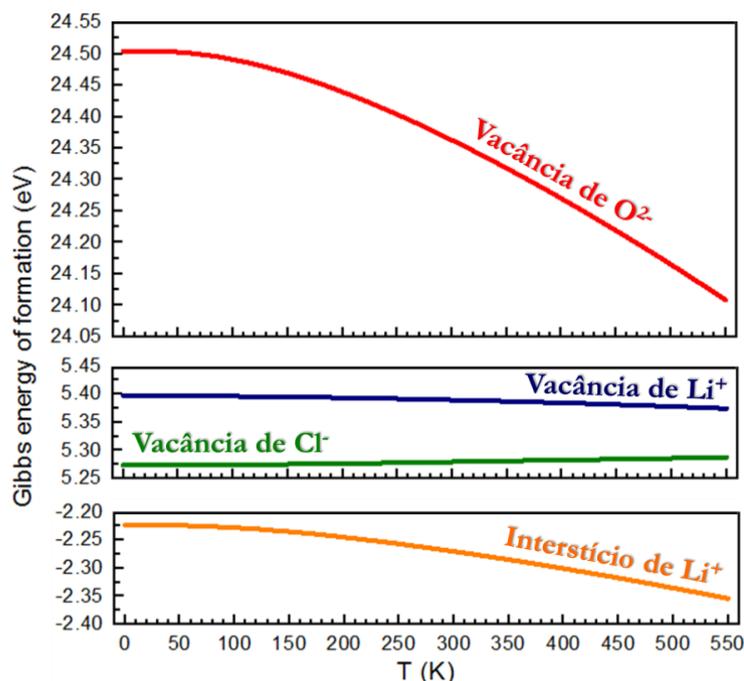


Figura 24. Comportamento com a temperatura da energia de Gibbs de formação dos quatro defeitos pontuais calculados.

Tabela 4. Energias de Gibbs (em eV) de formação de defeitos pontuais carregados a 0, 300 e 550 K.

Defeito	Notação de Kröger-Vink	0 K	300 K	550 K
Vacância de Li ⁺	v'_{Li}	5,3969	5,3898	5,3743
Vacância de O ²⁻	$v\ddot{o}$	24,5033	24,3617	24,1071
Vacância Cl ⁻	$v\dot{Cl}$	5,2727	5,2785	5,2864
Interstício de Li ⁺	Li_i	-2,2232	-2,2702	-2,3544

A energia de Gibbs de formação de um interstício listada na **Tabela 4** corresponde à única configuração estável encontrada após uma busca cabal entre diversas posições possíveis. Todas as demais configurações apresentaram pelo menos um modo com frequência imaginária dentro da região 1 de Mott-Littleton. Para chegar à posição intersticial estável, o Li⁺ foi inicialmente colocado em uma posição correspondente ao sítio de Wyckoff 12h (0,5; x ; 1) com $x \approx 0,25$, próximo a um Li⁺ no vértice do octaedro OLi₆. Durante a otimização (na qual as posições iônicas são relaxadas até alcançarem o equilíbrio), o íon Li⁺ que estava inicialmente no vértice do octaedro é afastado por repulsão eletrostática, levando a uma configuração do tipo haltere (*dumbell*), na qual ambos os íons de Li⁺ estão em um sítio 12h, deslocados simetricamente do vértice do octaedro, como mostrado na **Figura 25**.

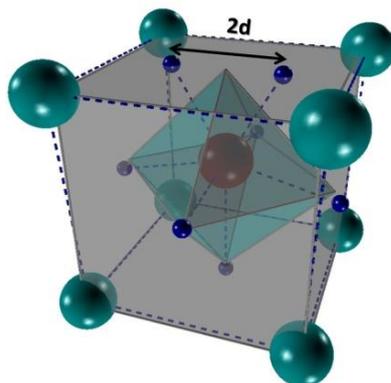


Figura 25. Configuração otimizada alcançada quando um interstício de Li^+ é inserido no cristal LOC. As linhas cinzas cheias correspondem à estrutura não distorcida, enquanto linhas azuis tracejadas conectam os íons na estrutura distorcida. Esferas azuis, cianas e vermelhas representam Li^+ , Cl^- e O^{2-} , respectivamente. O octaedro correspondente à estrutura não distorcida é também mostrado, em ciano semitransparente. Fonte: próprio autor.

Esse resultado está em completo acordo com a configuração do tipo haltere obtida por Emly *et al.* [10]. A distância $2d$ entre os dois íons de Li^+ no plano (001) (veja a **Figura 25**) aumenta sutilmente com a temperatura, como mostrado na **Figura 26**. Porém, ela aumenta de modo mais lento que o parâmetro de rede, de modo que a “distância” em coordenadas fracionárias decresce quando a temperatura aumenta.

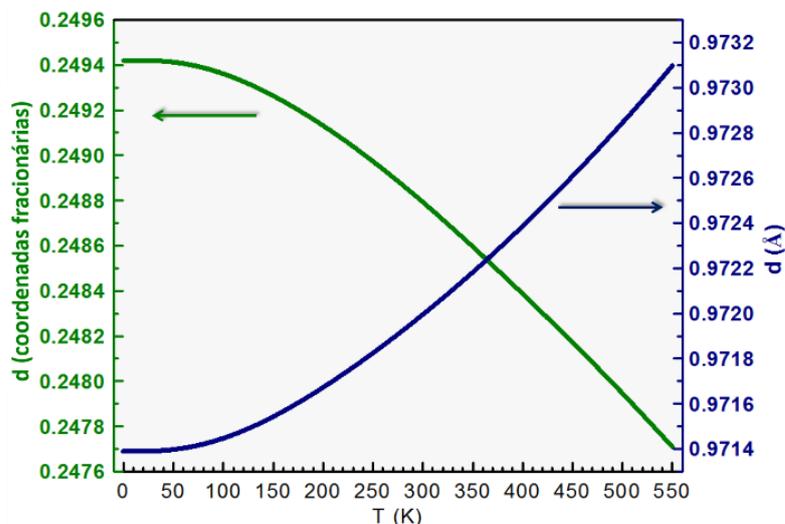


Figura 26. Dependência com a temperatura da meia distância entre os dois íons de Li^+ da **Figura 25**.

3.5 Defeitos compostos neutros

Geralmente uma alta condução iônica está associada à presença de defeitos carregados, combinados na forma de defeitos neutros. Sendo assim, baseado nas energias de Gibbs de formação de defeitos pontuais carregados e nas energias de Gibbs de rede adequadas, calculamos a energia de Gibbs dos defeitos neutros mais comuns, conhecidos como defeitos de Schottky e Frenkel. Apesar de haver outros tipos de defeitos neutros intrínsecos que podem levar

à criação de portadores de carga, como o defeito de Anti-Schottky, desconhecemos casos práticos em que a concentração deles seja predominante ou mesmo relevante em um cristal iônico, o que é um bom indicativo de que são sempre desfavoráveis energeticamente.

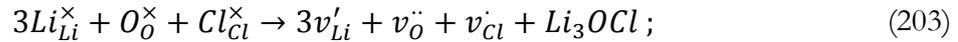
A reação de formação de cada um dos quatro defeitos investigados e as correspondentes energias de Gibbs de formação são dadas por:

(a) Frenkel de Li^+



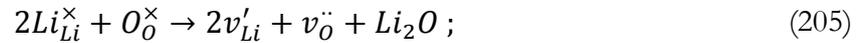
$$G_{\text{Li}}^{\text{F}} = G(v'_{\text{Li}} + \text{Li}_i); \quad (202)$$

(b) Schottky



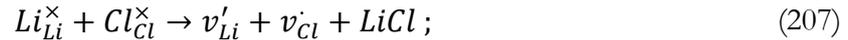
$$G^{\text{S}} = G(3v'_{\text{Li}} + v''_0 + v_{\text{Cl}}) + G(\text{Li}_3\text{OCl}); \quad (204)$$

(c) Schottky de Li_2O



$$G_{\text{Li}_2\text{O}}^{\text{S}} = G(2v'_{\text{Li}} + v''_0) + G(\text{Li}_2\text{O}); \quad (206)$$

(d) Schottky de LiCl



$$G_{\text{LiCl}}^{\text{S}} = G(v'_{\text{Li}} + v_{\text{Cl}}) + G(\text{LiCl}). \quad (208)$$

Nas equações acima foi usada a notação de Kröger-Vink.[50] Por exemplo, de acordo com essa notação, $\text{Li}_{\text{Li}}^{\times}$ é um íon de Li^+ na sua posição regular no cristal, v'_{Li} é uma vacância de Li^+ (que possui carga $-|e|$), Li_i é um interstício de Li^+ (que possui carga $|e|$) e Li_3OCl é uma molécula depositada na superfície do cristal. Concordemente, $G(v'_{\text{Li}} + v_{\text{Cl}})$ é a energia de Gibbs de formação de uma vacância de Li^+ mais um interstício de Li^+ , e $G(\text{Li}_3\text{OCl})$ é a energia de Gibbs de rede do Li_3OCl por fórmula unitária. Como usual, assumimos aqui que a energia de rede por fórmula unitária é a mesma para células no bulk ou na superfície, de forma que valores do bulk foram usados.

A **Figura 27** mostra a dependência com a temperatura da energia de Gibbs de formação (por defeito pontual) dos quatro defeitos neutros investigados. Vemos que todas as energias de Gibbs diminuem quando a temperatura aumenta, resultando em entropias de formação positivas. De todos, o defeito de Schottky de LiCl é o que apresenta a menor energia de Gibbs de formação por defeito em todo o intervalo de temperatura considerado (0 – 550 K) e sua energia é significativamente menor que a dos demais, o que implica que este é o único defeito neutro relevante nas amostras estequiométricas e não dopadas. Esse defeito corresponde à migração de íons de Li^+ e Cl^- para a superfície do cristal, dando origem à formação de uma fase de LiCl lá na superfície e à formação de vacâncias de Li^+ e Cl^- no bulk, assumindo que esses íons tenham a mobilidade necessária. Portanto, vacâncias de Li^+ devem ser os portadores de carga nas amostras de Li_3OCl estequiométricas e não dopadas. Defeitos de Frenkel, por outro lado, apresentam a energia de Gibbs de formação mais alta dentre todos os quatro defeitos neutros, resultando em uma concentração muito baixa de interstícios em amostras estequiométricas sem dopantes.

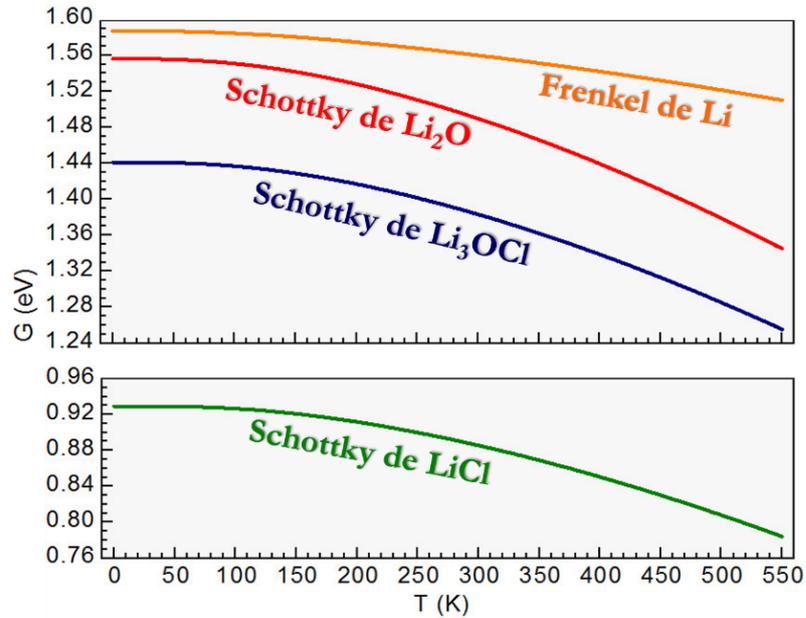


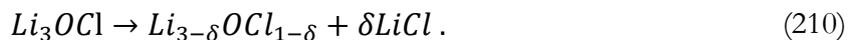
Figura 27. Comportamento com a temperatura da energia de Gibbs de formação (por defeito pontual) dos quatro defeitos neutros calculados contendo lítio.

3.6 Concentração de vacâncias e interstícios de lítio

O defeito de Schottky de LiCl, assim como os três outros defeitos investigados, é termicamente ativado. Então, sua concentração, isto é, a razão entre o número de defeitos e o número de fórmulas unitárias do LOC, depende da temperatura. Essa dependência assume a seguinte forma (veja Seção 2.7.2):

$$\delta = \sqrt{3} \exp\left(-\frac{G_{LiCl}^S}{2k_B T}\right), \quad (209)$$

de forma que certo grau de não estequiometria deve ocorrer espontaneamente, com a formação de uma subfase de LiCl:



A **Figura 28** mostra a dependência de δ – que também é a concentração de vacâncias de Li^+ (isto é, a razão entre o número delas e o número de fórmulas unitárias de Li_3OCl) criadas por esse tipo de defeito de Schottky – com a temperatura. À temperatura ambiente, observamos que a concentração de vacâncias de Li^+ é da ordem de $\sim 10^{-15}$, alcançando o limite superior de $\sim 10^{-7}$ imediatamente antes do ponto de fusão (550 K).

Não obstante, espera-se que íons de Cl^- tenham baixa mobilidade, especialmente a baixas temperaturas, de forma que os íons de Cl^- que migraram à superfície a temperaturas próximas do ponto de fusão não conseguem retornar à estrutura a baixas temperaturas. Por razões de neutralidade de carga local, os íons de Li^+ também não retornam, permanecendo na fase LiCl formada na superfície do cristal (ou nos contornos de grãos, no caso de amostras cerâmicas). Portanto, a concentração de vacâncias de Li^+ deve ser constante e da ordem de 10^{-7} mesmo a baixas temperaturas.

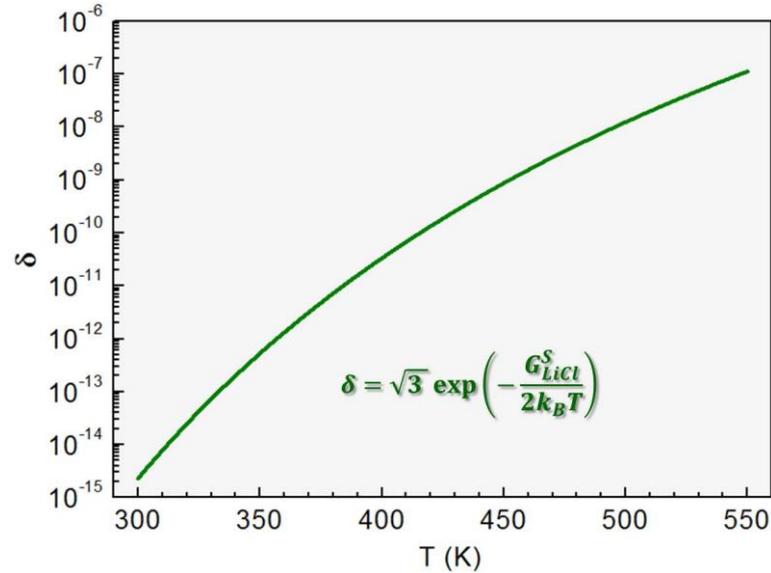


Figura 28. Dependência com a temperatura da concentração de equilíbrio de vacâncias de Li⁺ devido a defeitos de Schottky de LiCl. Veja a equação (209).

As concentrações calculadas de vacâncias de Li⁺ devido aos defeitos de Schottky de Li₂O e Schottky da molécula inteira são ambas inferiores a 10⁻¹² em todo o intervalo de temperaturas, estão eles são irrelevantes em comparação ao defeito de Schottky de LiCl.

Calculamos que a concentração de interstícios devido a defeitos de Frenkel, por outro lado, não ultrapassa 10⁻¹³, mesmo a altas temperaturas, de modo que interstícios termicamente ativados não podem ser responsáveis por condução superiônica (embora outros mecanismos que não são ativados termicamente, como, por exemplo, dopagem com ânion trivalente ou não-estequiometria, possam dar origem a interstícios).

Todos esses valores são razoavelmente baixos e são desprezíveis em comparação com a quantidade de defeitos criados por dopagem ou não-estequiometria durante o processo de síntese [3,4,7]. Portanto, em amostras dopadas ou significativamente não-estequiométricas a concentração de interstícios ou vacâncias de Li⁺ ativados termicamente deve ser virtualmente irrelevante.

Em amostras dopadas com metais divalentes, vacâncias de Li⁺ são basicamente os únicos defeitos compensadores de carga possíveis e a concentração deles será regida pelo grau de dopagem. Em amostras nas quais o processo de síntese originou um grau de deficiência de LiCl, por outro lado, interstícios de Li⁺ podem a princípio ser criados como mecanismo de compensação de carga [8,10], de modo que vacâncias podem nem sequer ser o tipo de defeito em maior quantidade, conforme mostrado mais adiante.

A entalpia de formação de defeitos de Schottky de LiCl calculada a 0 K foi 0,93 eV. No intervalo entre 300 – 550 K, uma entalpia aparente (o valor exato varia com a temperatura) de 1,01 é encontrada quando realizado um ajuste linear em um gráfico de Arrhenius da concentração de defeitos de Schottky de LiCl. A entalpia de formação de defeitos de Frenkel a 0 K é 1,59, enquanto a entalpia aparente no intervalo 300 – 550 K é 1,62 eV, que é um tanto menor que o valor de 1,94 eV relatado por Emly *et al.* a partir de cálculos de primeiros princípios.[10]

As expressões analíticas utilizadas para calcular as concentrações de vacâncias e interstícios gerados pelos defeitos de Schottky e Frenkel no Li_3OCl são fornecidas e deduzidas na Seção 2.7.

3.7 Concentração de vacâncias de lítio (associação inclusa)

Na seção anterior, consideramos que os defeitos não interagem entre si. Nesta seção, consideraremos um caso mais geral para o defeito de Schottky de LiCl (apenas para ele, por ele ter se mostrado o defeito termicamente ativado mais abundante), onde os pares de vacância podem estar associados. A principal causa de tal possível associação é a atração eletrostática, visto que podemos atribuir às vacâncias de lítio e cloro cargas de sinais opostos. Como uma primeira aproximação, consideraremos aqui apenas o caso onde as vacâncias associadas são primeiros vizinhos entre si.

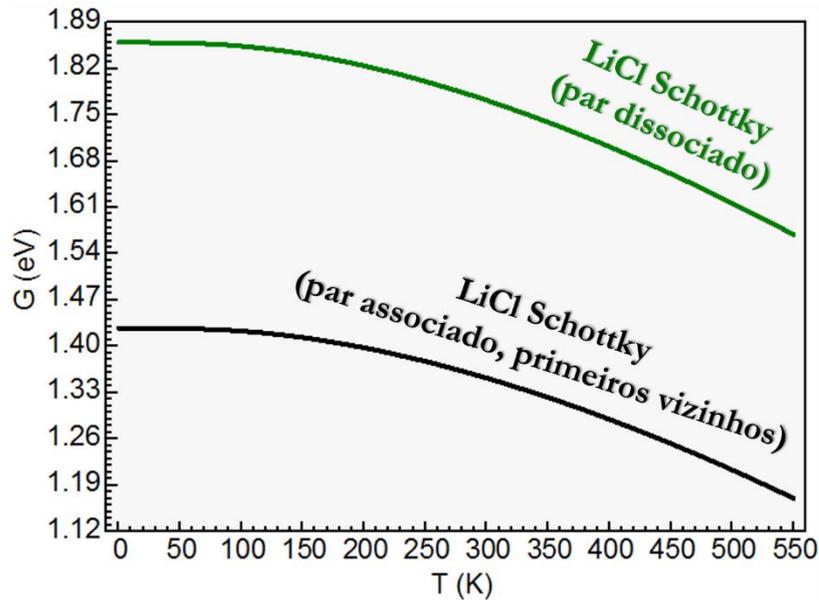


Figura 29. Energia de Gibbs de formação do defeito de Schottky de LiCl para pares de vacâncias associadas ou dissociadas.

A **Figura 29** mostra uma comparação entre as energias de formação do defeito de Schottky de LiCl nos dois casos (associado e dissociado). Aqui as energias não foram divididas pelo número de defeitos; estes são os valores integrais. Já a **Figura 30** mostra a dependência da energia de Gibbs de associação com a temperatura. Apesar desses valores serem relativamente altos, a **Figura 31** e a **Figura 32** mostram que a concentração de vacâncias de lítio dissociadas é muito maior que a de associadas, para qualquer temperatura. Isso ocorre porque apesar de a energia de Gibbs de formação de cada defeito de Schottky de LiCl individual do caso associado ser menor, ela não está dividida por dois na expressão matemática da concentração, enquanto que para o caso dissociado a energia está dividida por dois (número de defeitos pontuais presentes no defeito composto nesse caso), como pode ser visto nas equações (109) e (110), repetidas abaixo:

$$\eta_{Li,j} = z_j \exp(-\beta g_j) ; \quad (211)$$

$$\eta_{Li,\infty} = \sqrt{3} \exp(-\beta g_\infty/2) ; \quad (212)$$

A presença ou não do fator dois, por sua vez, está relacionada à entropia: o aumento de entropia por par associado é apenas cerca de metade do aumento por dissociado, como pode ser visto na equação (98). Fenomenologicamente, podemos racionalizar isso através do fato de que a formação de pares dissociados gera cerca de duas vezes mais desordem no cristal do que a formação de pares associados. Logo, para que a formação de pares associados seja tão favorável quanto a de dissociados, a energia de Gibbs de formação correspondente teria que ser cerca de metade daquela do caso dissociado, a fim de compensar o aumento inferior da entropia.

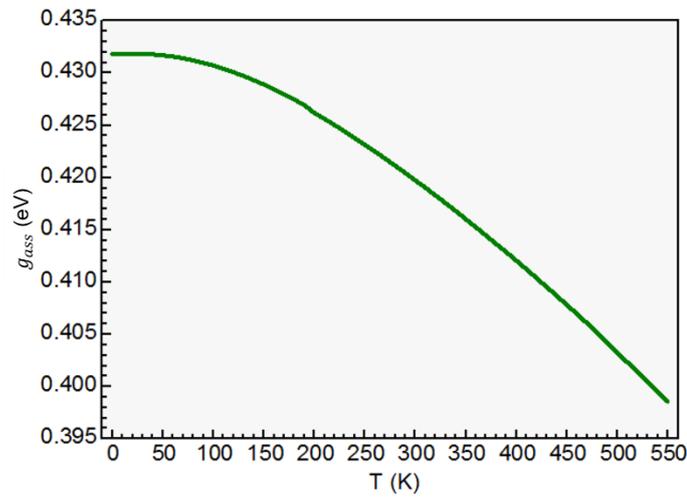


Figura 30. Energia de Gibbs de associação entre uma vacância de cloro e uma de lítio, estando a uma distância de primeiros vizinhos entre si.

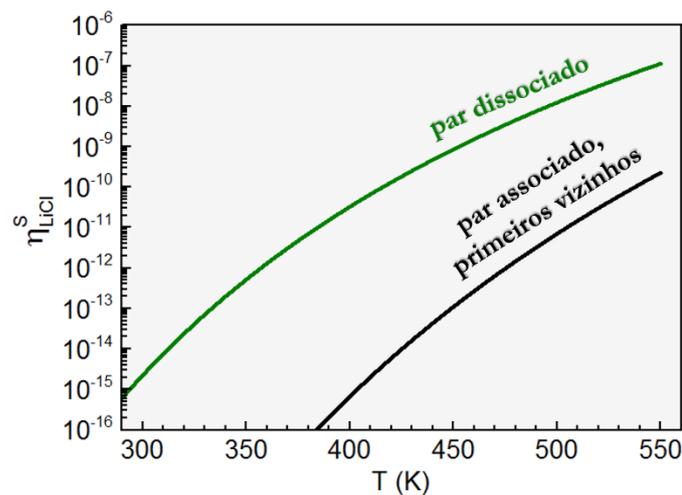


Figura 31. Concentração de vacâncias de lítio (= concentração de defeitos de Schottky de LiCl) associadas e dissociadas.

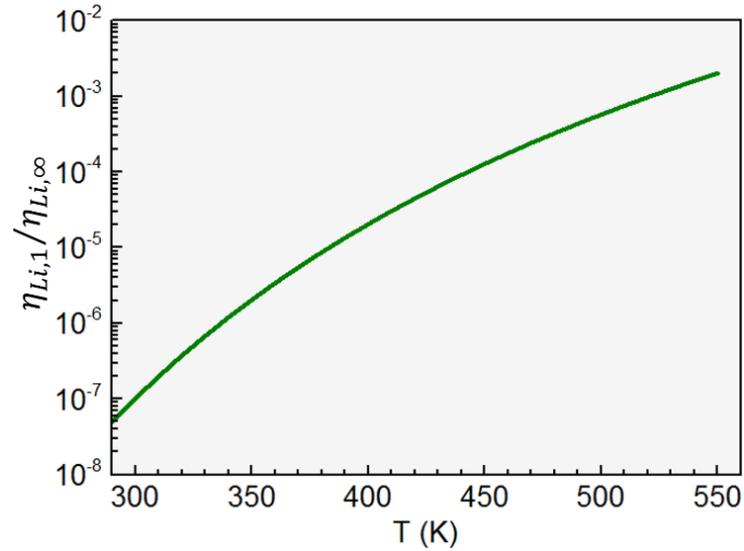


Figura 32. Razão entre a concentração de vacâncias de lítio associadas e dissociadas.

Todas as considerações que fizemos até então nesta seção partiram da hipótese de que não há impedimento para a formação de defeitos a baixas temperaturas. Porém, como já discutido, espera-se que haja um impedimento cinético para temperaturas abaixo da de fusão, de modo que a concentração total de vacâncias de lítio deve ser fixa para todas as temperaturas:

$$\eta_{Li}(T) = c \approx 1 \times 10^{-7}. \quad (213)$$

Isso gera alterações nas expressões para as concentrações individuais, que agora passam a ser aquelas descritas nas equações (131) e (132), repetidas abaixo:

$$\eta_{Li,\infty} = \frac{3}{2\alpha} (\sqrt{1 + 12\alpha c/9} - 1) ; \quad (214)$$

$$\eta_{Li,j} = \frac{3}{4\alpha} (\sqrt{1 + 12\alpha c/9} - 1)^2 . \quad (215)$$

As concentrações nesse novo cenário são mostradas na **Figura 33**, enquanto a **Figura 34** mostra a razão entre as concentrações e a **Figura 35** mostra a fração de cada uma em relação à concentração total.

Nota-se que as vacâncias associadas predominam a baixas temperaturas, ao passo que ligeiramente acima da temperatura ambiente as concentrações de vacâncias associadas e dissociadas igualam-se, e as dissociadas predominam a partir de então. Ou seja, com o aumento da temperatura a energia térmica tende a dissociar os pares de vacâncias, permitindo que mais vacâncias de lítio fiquem “livres” para migrar e contribuir com a condução iônica. Como discutido na Seção 2.7.4, isso potencialmente adicionaria cerca de $h_{ass}/2 \approx 0.25$ eV à entalpia de ativação, somando-se à entalpia de migração de vacâncias $h_m \approx 0.31$ eV (como mostrado na próxima seção), e resultando em uma entalpia de ativação total $h_a \approx 0.56$ eV, valor próximo a valores experimentais disponíveis na literatura para o Li_3OCl cristalino “puro” e estequiométrico, 0.59 eV.[8,10] Entretanto, uma análise mais detalhada deve ser feita para verificar se essa entalpia de ativação experimental pode também ser explicada como resultado da associação entre as vacâncias de lítio e traços de impurezas intrinsecamente oriundos dos reagentes usados durante a síntese, em vez de entre as vacâncias de lítio e as de cloro.

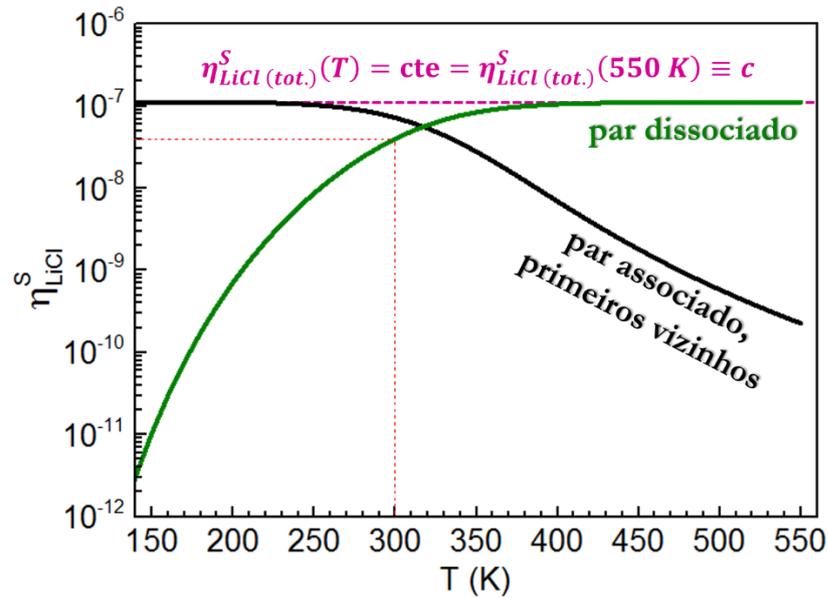


Figura 33. Concentração de vacâncias de lítio (= concentração de defeitos de Schottky de LiCl) associadas e dissociadas, assumindo um número fixo de vacâncias, independente da temperatura.

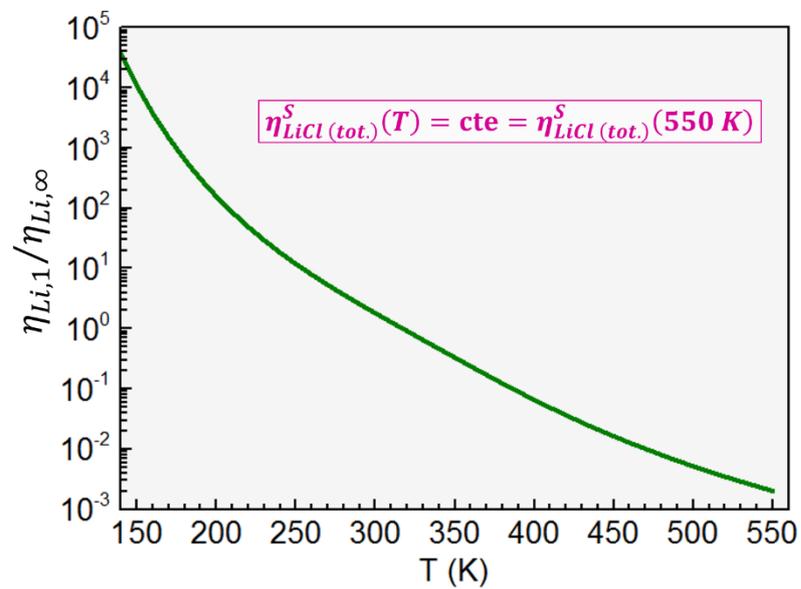


Figura 34. Razão entre a concentração de vacâncias de lítio associadas e dissociadas, assumindo um número fixo de vacâncias, independente da temperatura.

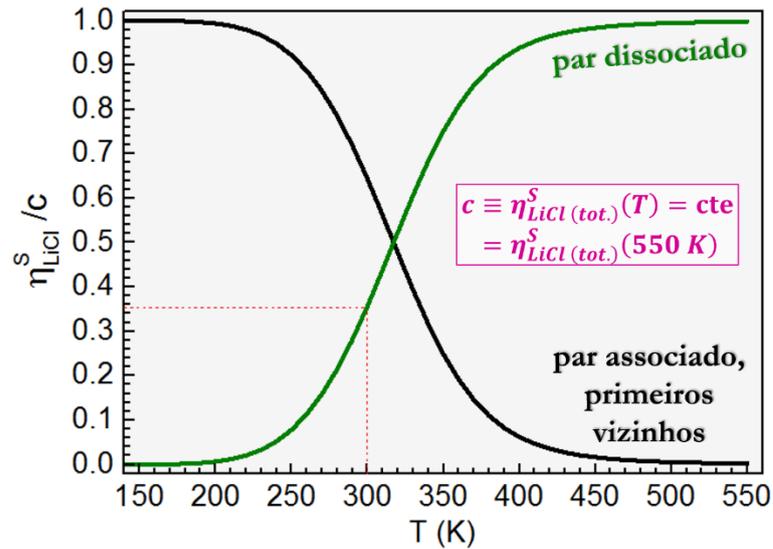


Figura 35. Fração das concentrações de vacâncias de lítio associadas e dissociadas em relação à concentração total de vacâncias de lítio, assumindo um número fixo de vacâncias, independente da temperatura.

Observa-se também que a concentração calculada de vacâncias de lítio à temperatura ambiente levando em conta a associação é apenas 35% do que a calculada sem levar ela em conta – uma redução de $\sim 1 \times 10^{-7}$ para $\sim 4 \times 10^{-8}$.

Mais cálculos estão em andamento para verificar o efeito de segundos e terceiros vizinhos, bem como o efeito da associação entre vacâncias de lítio e impurezas (tais como cátions divalentes).

3.8 Transporte de vacâncias e interstícios de lítio

Vacâncias e interstícios de lítio possuem dois mecanismos de migração cada, e todos eles foram investigados aqui. Como mostrado na **Figura 36**, existem duas rotas para vacâncias, uma curta (indicada como *short*) e uma longa (indicada como *long*). Enquanto a energia de Gibbs de migração de íons de lítio pela rota mais longa é alta suficiente para torna-la improvável (> 1 eV), a rota mais curta tem um valor relativamente baixo, indo de cerca de 0,290 eV a 0 K até cerca de 0,245 eV antes do ponto de fusão (550 K), como mostrado na **Figura 37**. Nosso valor a 0 K é bem próximo ao valor de 0,310 eV obtido por Emly *et al.* através de cálculos de primeiros princípios a essa temperatura [10].

Os dois mecanismos para migração intersticial são mostrados na **Figura 38**. Uma delas é basicamente uma rotação de dois íons de lítio em torno de um dos vértices do octaedro, no plano (001); a outra é basicamente uma rotação em grupo de três íons de lítio em torno do centro do octaedro, no plano (002).

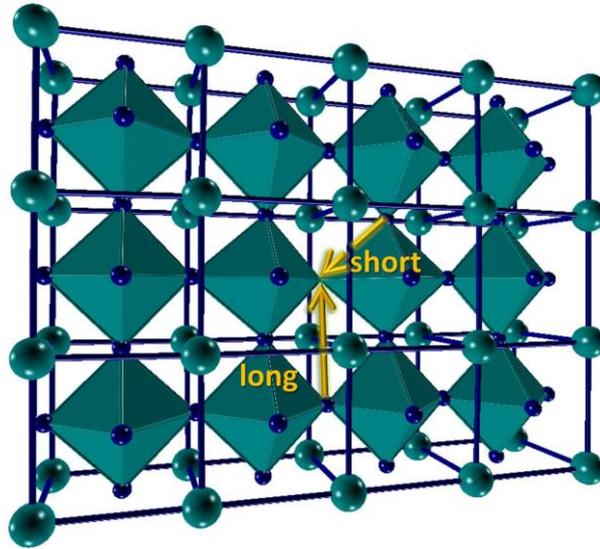


Figura 36. As duas rotas para migração de vacâncias. O código de cores é o mesmo da **Figura 25** (na página 64). Fonte: próprio autor.

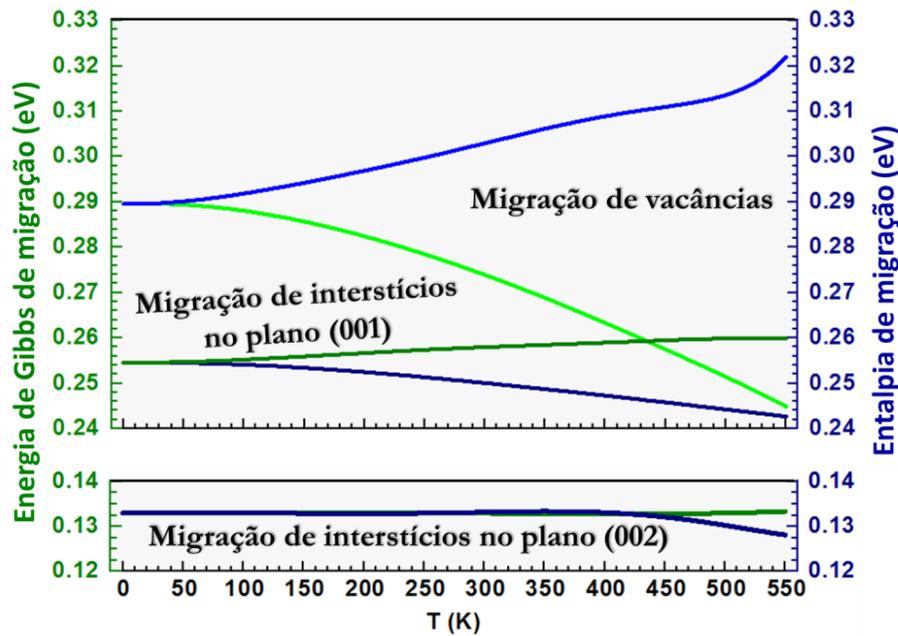


Figura 37. Comportamento com a temperatura da energia de Gibbs e da entalpia de migração para interstícios nos planos (001) e (002) e para vacâncias. As curvas verdes e azuis referem-se à energia de Gibbs e à entalpia de migração, respectivamente.

A energia de Gibbs de migração pelo último mecanismo ($\sim 0,133$ eV) é quase metade daquela pelo primeiro ($\sim 0,255 - 0,260$ eV). Essa grande diferença relativa implica que a migração intersticial ocorre mais frequentemente nos planos (002), especialmente a baixas temperaturas. A **Figura 39** mostra que, antes do ponto de fusão, para cada migração intersticial ocorrendo pelo plano (001), aproximadamente 10 ocorrem no plano (002). À temperatura ambiente essa proporção aumenta para 90/1, alcançando 1000/1 a 200 K e $\sim 10^6/1$ a 100 K (ambos não mostrados na **Figura 39**). Próximo a 0 K, a probabilidade de a migração ocorrer no plano (002) é dezenas de ordens de grandeza de ordens de magnitude mais alta que no plano (001), fazendo

esse mecanismo virtualmente não existente. Vale lembrar, porém, que no caso de os interstícios serem termicamente ativados, essas considerações relativas a baixas temperaturas são irrelevantes, uma vez que a concentração de interstícios nessa faixa de temperaturas seria desprezível.

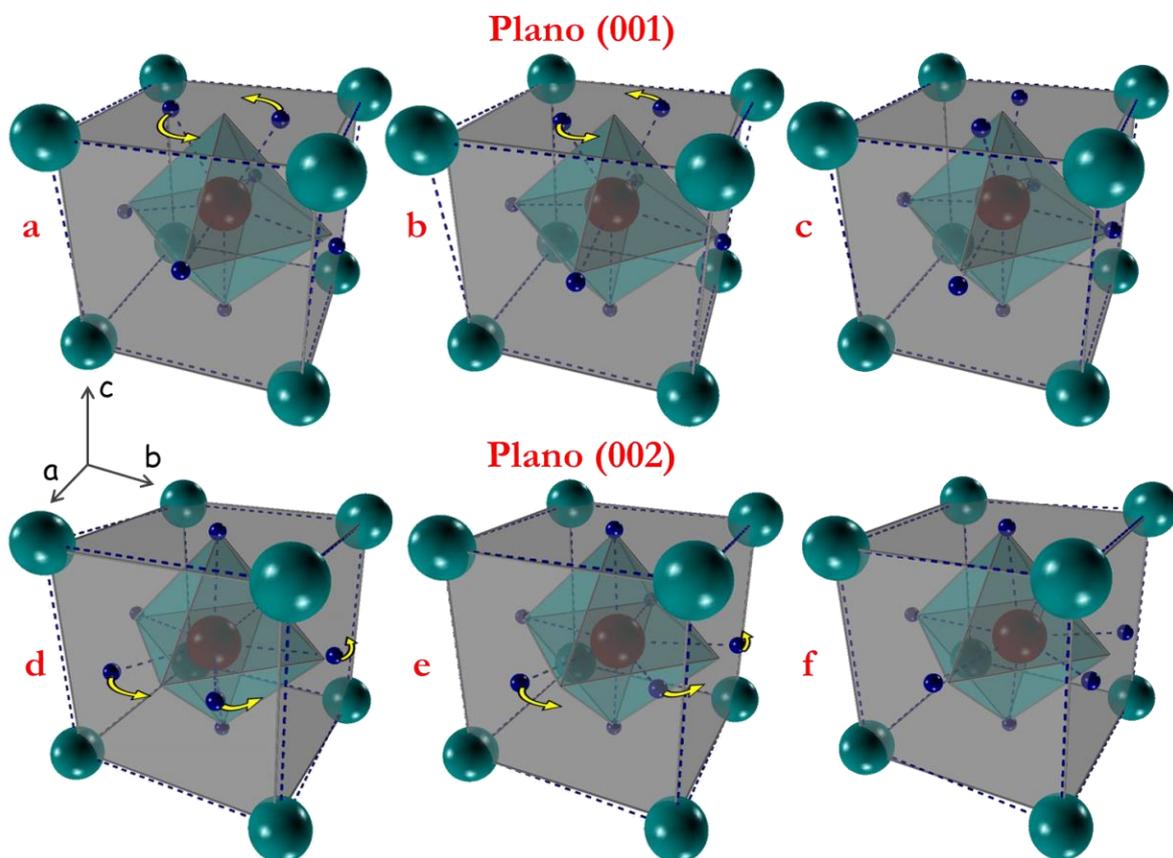


Figura 38. Mecanismos de migração intersticial nos planos (001) e (002). As configurações *b* e *e* são pontos de sela, *a* e *d* são configurações iniciais, *c* e *f* são configurações finais. Todas as configurações mostradas aqui são as otimizadas. O código de cores é o mesmo da **Figura 25** (na página 64). Fonte: próprio autor.

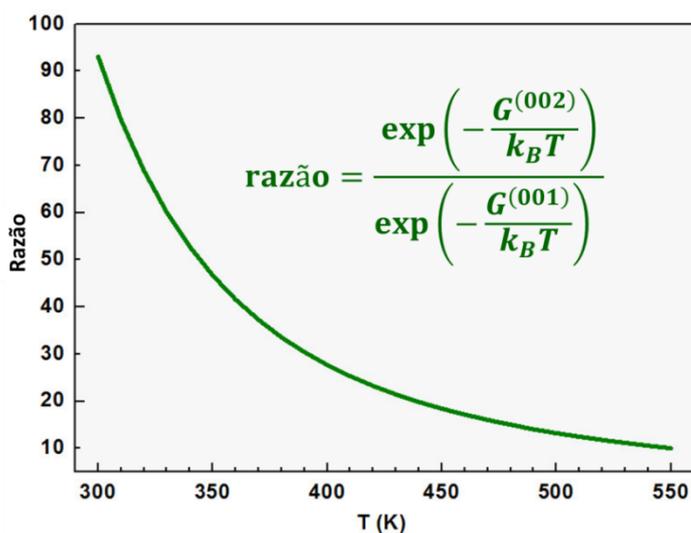


Figura 39. Razão entre as probabilidades de migração intersticial nos planos (002) e (001).

Embora o valor de 0,410 eV para a migração no plano (001) obtido por Emly *et al.* usando cálculos de primeiros princípios a 0 K seja mais alto que o calculado aqui, o valor deles de 0,145 eV para migração no plano (002) está bem próximo do valor que obtivemos [10]. Além disso, a característica qualitativa de que o mecanismo no plano (002) é o principal também está de acordo com nossos resultados.

Como defeitos de Frenkel possuem energia de formação mais alta, interstícios de lítio termicamente ativados não podem existir como portadores de carga em quantidade relevante, de forma que em amostras estequiométricas – dopadas (onde vacâncias de Li^+ são os portadores de carga, criados como defeitos compensadores de carga) ou não (onde vacâncias de Li^+ também são os portadores de carga, dessa vez criados por defeitos de Schottky de LiCl) – a entalpia de migração deve ser maior que 0,3 eV (entalpia de migração de uma vacância Li^+ pela rota curta) acima da temperatura ambiente, valor compatível com os valores experimentais reportados na literatura para o Li_3OCl [11–13].

Entretanto, em amostras deficientes em LiCl , mecanismos compensadores de carga podem dar origem à formação de interstícios de Li^+ , como será discutido mais à frente. Se considerarmos que interstícios são os portadores de carga, a entalpia de migração observada deveria ser cerca de 0,13 eV, a menos que a não-estequiometria altere significativamente a estrutura local do material e/ou faça com que os interstícios estejam associados a outros defeitos, o que pode alterar a entalpia de migração. Esse valor é próximo ao valor de 0,1 eV que pode ser obtido a partir de uma análise cuidadosa dos dados brutos experimentais de Zhao e Daemen.[8] Isso pode indicar que os portadores de carga em amostras deficientes em LiCl sejam na verdade interstícios, e não vacâncias – o que é o oposto do que vinha sendo assumido até então na literatura. Contudo, foi sugerido recentemente na literatura que as primeiras amostras reportadas por Zhao e Daemen poderiam na realidade possuir estequiometria do tipo $\text{Li}_{2-\delta}(\text{OH})\text{A}_{1-\delta}$, em vez de $\text{Li}_{3-\delta}\text{OA}_{1-\delta}$, de forma que devemos ter cautela ao relacionarmos os nossos resultados a tais amostras [9].

Ressaltamos que, como discutido acima, nossos resultados relativos à formação e migração de defeitos no Li_3OCl , bem como relativos à metaestabilidade desse material, estão de bom acordo tanto com os dados experimentais quanto com os cálculos de primeiros princípios realizados por Emly *et al.* [10].

3.9 Portadores de carga gerados por deficiência de cloreto de lítio

Dentre as anti-perovskitas ricas em lítio, as amostras cristalinas com mais alta condutividade iônica até agora são aquelas apresentando deficiência de LiA (onde A é um halogênio como Cl , Br ou I) [8]. Tem sido assumido na literatura tais altos graus de deficiência de LiA (de até 20%) induzem altas concentrações de vacâncias de A^- e Li^+ , as últimas sendo os portadores de carga responsáveis pela condutividade superiônica [4,5], uma vez que se espera que vacâncias de íons A^- possuam mobilidade muito baixa nessas anti-perovskitas.

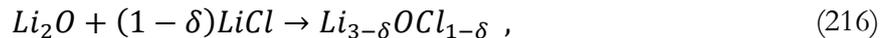
Interstícios de Li^+ também foram cogitados como portadores de carga, por possuírem mobilidade muito mais alta que vacâncias nesses materiais, como visto na Seção 3.7, mas a concentração de interstícios de Li^+ gerados pelo defeito de Frenkel de lítio é inferior a 10^{-13} mesmo próximo do ponto de fusão, como visto na Seção 3.6. Logo, interstícios gerados por defeitos de Frenkel não podem ser os responsáveis pela condução superiônica. Concordemente,

as interpretações dos resultados experimentais e os esforços para melhorar a condutividade iônica têm sido baseados estritamente em um mecanismo de transporte por vacâncias de Li^+ [4,5,13]. Não obstante, enquanto defeitos de Frenkel são a única origem possível de interstícios de Li^+ tanto nas anti-perovskitas estequiométricas quanto nas dopadas com cátions divalentes, a deficiência de LiA, por outro lado, pode potencialmente dar origem a interstícios de Li^+ , como apontado por Emly *et al.* [10], o que traz de volta a possibilidade de um mecanismo de transporte intersticial ser o responsável pela condutividade iônica.

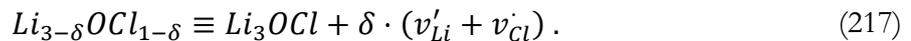
Salientamos que várias evidências apoiam um mecanismo intersticial em vez de por vacâncias em anti-perovskitas deficientes em LiA. Por exemplo, valores experimentais de entalpia de migração de amostras deficientes em LiA são apreciavelmente menores que os valores teóricos para migração de vacâncias [2,4,8,14], enquanto concordam bem com valores teóricos para migração de interstícios [8,16]. Além disso, valores experimentais de entalpia de migração obtidas a partir de amostras dopadas com cátions divalentes (nas quais os portadores de carga são necessariamente vacâncias de Li^+ , devido à compensação de carga) [12] diferem significativamente daqueles obtidos a partir de amostras deficientes em LiA [8], indicando processos condutivos distintos. Também, a condutividade iônica calculada a 300 K usando dinâmica molecular [37], assumindo apenas vacâncias de Li^+ como portadores de carga, está de bom acordo com o valor experimental para amostras estequiométricas [12], mas está uma ordem de grandeza abaixo do valor experimental para amostras deficientes em LiA, apesar de a concentração de vacâncias de Li^+ usada nos cálculos (4,17%) possuir a mesma ordem de grandeza (6,66%) que nas amostras mais deficientes em LiA [2,4]. Finalmente, cálculos *ab initio* mostraram que vacâncias de halogênios atrapalham o transporte de vacâncias de Li^+ , aumentando a entalpia de migração [37], ao passo que as entalpias de migração experimentais para as amostras deficientes em LiA na verdade são bem baixas [8].

Porém, como a deficiência em LiA pode, a princípio, levar à criação de vacâncias ou interstícios, uma pergunta importante permanece: para um grau fixo de deficiência em LiA, que portadores de carga de fato são criados, vacâncias ou interstícios? Em outras palavras, os interstícios estão presentes em uma concentração alta o suficiente para explicar a condutividade superiônica nas anti-perovskitas deficientes em LiA? A seguir nós elucidaremos essa questão calculando a energia de Gibbs da rede do Li_3OCl em cada um desses dois cenários alternativos assumindo o mesmo grau δ de não-estequiometria ($\text{LiCl}:\text{Li}_2\text{O} = 1 - \delta$) para ambos, com a configuração de menor energia sendo a mais estável.

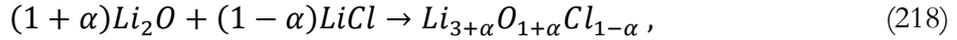
No primeiro (cenário com deficiência de LiCl), a fórmula molar adequada é $\text{Li}_{3-\delta}\text{OCl}_{1-\delta}$ e, para cada unidade de LiCl ausente comparado ao número de unidades de Li_2O envolvidas no processo de síntese, uma vacância de Li^+ e uma de Cl^- são criadas (**Figura 40a**) A reação de síntese é: [8]



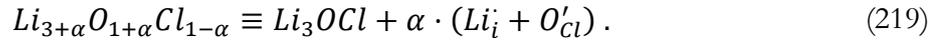
onde



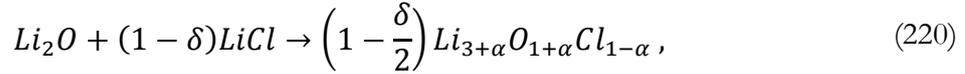
No outro (cenário com excesso de Li_2O), algumas posições da rede cristalina que deveriam idealmente ser ocupadas com íons oriundos de unidades de LiCl são na verdade ocupados com íons provenientes das unidades de Li_2O , com O^{2-} substituindo Cl^- no sítio A da perovskita, um dos íons de Li^+ ocupando sua posição regular no cristal e o Li^+ extra ocupando uma posição intersticial (**Figura 40b**), de forma que a fórmula química é melhor escrita como $\text{Li}_{3+\alpha}\text{O}_{1+\alpha}\text{Cl}_{1-\alpha}$ ou $\text{Li}_{3+\alpha}\text{O}(\text{Cl}_{1-\alpha}\text{O}_\alpha)$, com a reação de síntese sendo:



onde



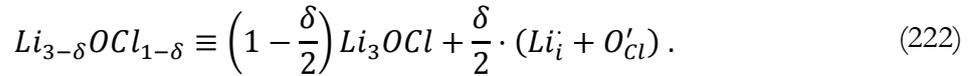
Para uma comparação adequada, devemos renormalizar essa equação para corresponder às mesmas quantidades e razões dos reagentes da Equação (216):



com

$$\delta = 2\alpha/(1 + \alpha). \quad (221)$$

Agora comparando a Equação (216) com a Equação (220) e usando a Equação (219), obtemos a equação análoga à Equação (217) que representa a estrutura de defeitos neste cenário:



Desta equação, torna-se evidente que para cada duas unidades de LiCl ausentes apenas um interstício de Li^+ é formado, e o número total de células unitárias é reduzido por uma unidade. Essa redução é esperada, uma vez que parte do Li_2O que seria a princípio usado como matéria-prima para novas células agora é usado para repor parte do LiCl ausente.

A partir das equações (217) e (222) obtivemos a energia de Gibbs da rede por fórmula unitária de $Li_{3-\delta}OCl_{1-\delta}$ para cada cenário (linhas tracejadas na **Figura 41**) baseado na energia de Gibbs de rede do cristal estequiométrico e na energia de Gibbs dos defeitos correspondentes no limite de diluição infinita no cristal. Tais energias dependem da temperatura do cristal e devem ser tomadas imediatamente antes do ponto de fusão, ~ 550 K. Afinal, uma vez que reduzimos a temperatura, mesmo se a configuração mais provável seja invertida e não seja mais a mesma do ponto de fusão, espera-se que as mobilidades dos íons de Cl^- e O^{2-} sejam baixas o suficiente para evitar tal mudança radical de um tipo de configuração microscópica para outra. Portanto, todos os cálculos foram efetuados a 550 K.

Cálculos usando supercélula (esferas na **Figura 41**) também foram realizados, uma vez que eles levam em conta as interações entre defeitos explicitamente, exibindo, portanto, melhor confiabilidade no limite de alta concentração de defeitos. Usamos supercélulas de dimensões $2 \times 2 \times 2$, $2 \times 2 \times 4$, $3 \times 3 \times 3$ e $4 \times 4 \times 4$,¹⁵ com uma vacância (interstício) por supercélula, correspondente aos seguintes valores de δ no cenário de deficiência de LiCl (excesso de Li_2O): $1/8$ ($2/9$), $1/16$ ($2/17$), $1/27$ ($1/14$) e $1/64$ ($2/65$). Os valores entre parênteses foram obtidos pela Equação (221). Em ambos os métodos de cálculo as configurações mais favoráveis energeticamente sempre corresponderam aos defeitos ligados a distâncias de primeiros vizinhos (veja detalhes centrais em verde e vermelho na **Figura 40**), com a energia de Gibbs aumentando monotonamente quanto maior a distância entre os defeitos – um comportamento que também foi observado nos cálculos de defeitos realizados por Emly *et al.* a 0 K usando supercélulas [10]. Então, todos os valores usados na **Figura 41** correspondem a defeitos ligados a distâncias de primeiros vizinhos.

¹⁵ Os Algarismos representam o número de células que compõem a supercélula em cada uma das três direções cristalográficas.

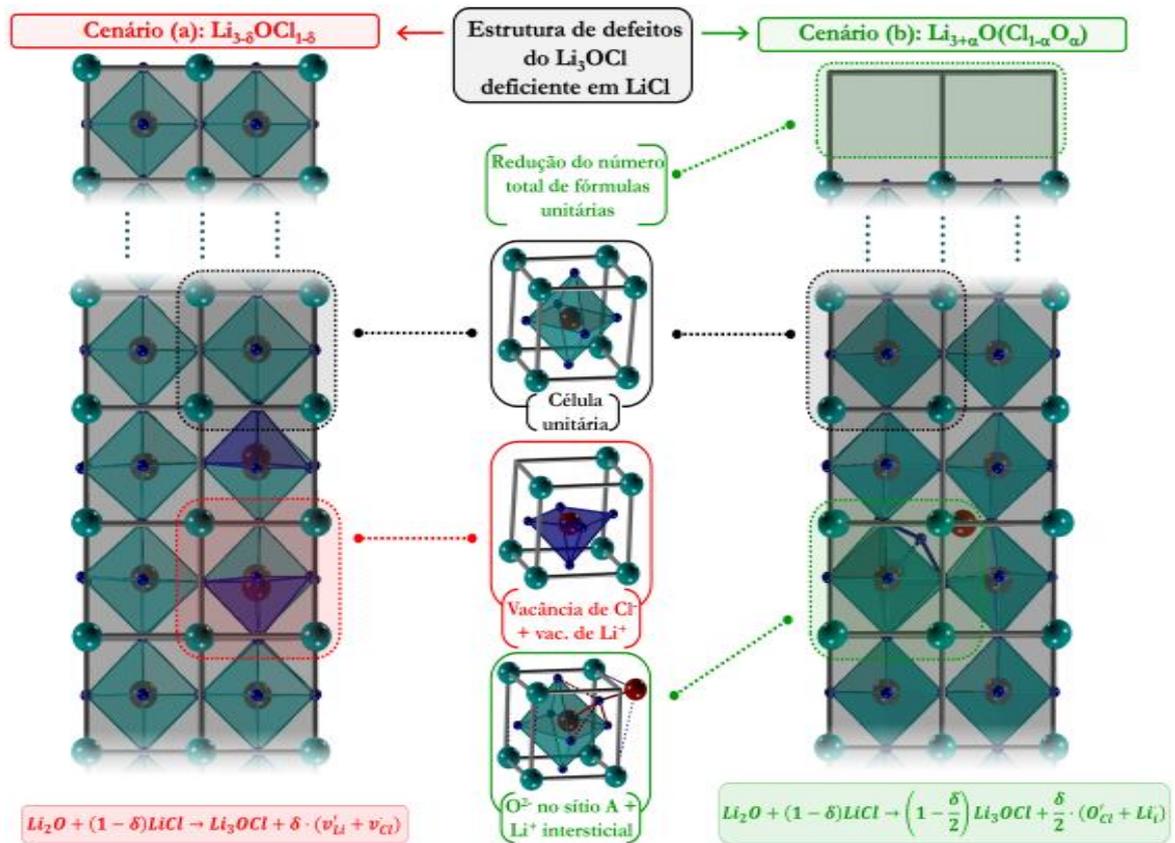


Figura 40. Os dois cenários possíveis que podem dar origem a portadores de carga de lítio no Li_3OCl devido ao esgotamento parcial de LiCl durante o processo de síntese. Li^+ , O^{2-} e Cl^- são representados por esferas azuis escuras, vermelhas e cianas, respectivamente. No cenário (a), a deficiência de LiCl leva à formação de vacâncias de Li^+ e Cl^- , como mostrado no detalhe central em vermelho. No cenário (b), o excesso de Li_2O leva à substituição de alguns íons de Cl^- por íons de O^{2-} e à formação de interstícios, preferencialmente assumindo a configuração mostrada no detalhe inferior em verde. As unidades de Li_2O gastas nesse processo, junto com a falta de outras unidades de LiCl (uma vez que eles são superados em número por unidades de Li_2O), resulta em esgotamento de material para formar novas células e na consequente redução do volume e do número de células unitárias, como mostrado no detalhe verde superior. As regiões de bulk mostradas nos lados direito e esquerdo são vistas laterais da configuração mais favorável em cada cenário, calculadas usando supercélulas de dimensões $2 \times 2 \times 4$ (as configurações obtidas usando outras dimensões de supercélula foram idênticas). As caixas inferiores mostram a reação de síntese em cada caso, com a redução de fórmulas unitárias devido a esgotamento de matéria-prima para criação de novas células ficando explícita no cenário (b). Fonte: próprio autor.

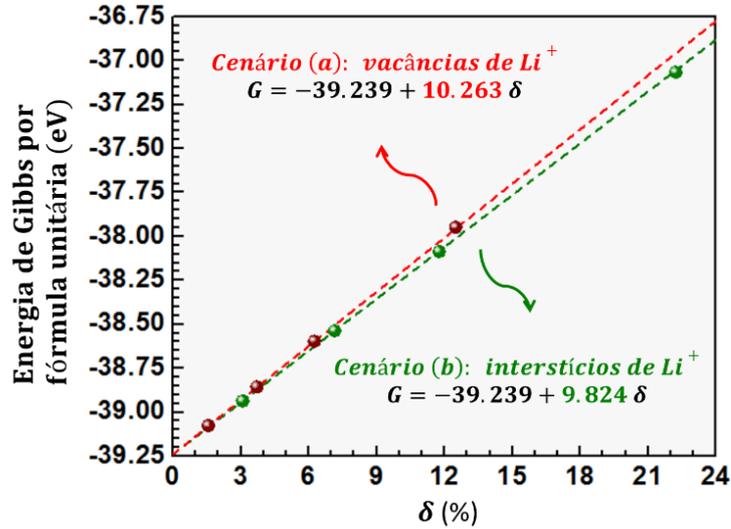


Figura 41. Dependência da energia de Gibbs do $\text{Li}_{3-\delta}\text{OCl}_{1-\delta}$ com o grau de deficiência de LiCl em ambos cenários. As linhas tracejadas foram obtidas a partir das equações (217) e (222), enquanto as esferas foram obtidas por cálculos de supercélulas.

Notamos na **Figura 41** um excelente acordo entre as energias de Gibbs calculadas pelos dois métodos, o que significa que, neste caso, calcular as energias de Gibbs sem levar em conta as interações entre os diversos pares de defeitos ligados é uma aproximação muito boa, mesmo para $\delta > 20\%$. A razão para isso é que a única interação entre distintos pares de defeitos é a eletrostática, uma vez que as demais são de curto alcance. Como consideramos pares neutros de defeitos, a contribuição eletrostática dos defeitos carregados positivamente cancela aquela de defeitos negativamente carregados.

Mais importante ainda, observamos a partir da **Figura 41** que a configuração na qual os interstícios são os portadores de carga é a energeticamente mais favorável sobre todo o intervalo de graus de deficiência de LiCl investigados. Apesar da aparentemente pequena diferença de energia de Gibbs entre os dois cenários por célula unitária, essa diferença é grande para amostras microscópicas, alcançando cerca de 8.5 kJ para 1 mol de fórmulas unitárias quando $\delta = 20\%$.

Para ajudar a visualizar a correta significância dessa diferença de energia de Gibbs, a **Figura 42** mostra a razão entre o número de interstícios e vacâncias em um cenário mais flexível onde permite-se que ambos os cenários anteriores coexistam. Essa razão foi calculada usando termodinâmica estatística (detalhes na Seção 2.7.7) assumindo que o cristal deficiente em LiCl está no equilíbrio termodinâmico, o que implica que a energia de Gibbs deve assumir um valor de mínimo. Tal cálculo levou à seguinte expressão para a razão entre o número de interstícios e vacâncias a 550 K, que é dependente do grau de deficiência δ :

$$\frac{n_i}{n_v} = 3.042 \times 10^3 \sqrt{\frac{\delta}{2-\delta}}. \quad (223)$$

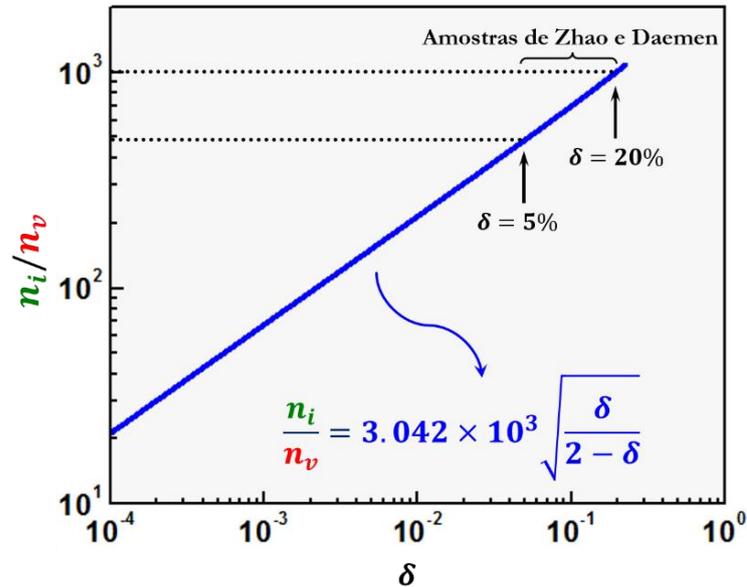


Figura 42. Razão entre o número de interstícios e vacâncias de lítio. O intervalo de deficiência de LiCl nas amostras sintetizadas por Zhao e Daemen ($5\% \leq \delta \leq 20\%$) também é mostrado.[8]

Observamos que, mesmo para graus de deficiência tão baixos quanto 1%, o número de interstícios é mais de 200 vezes maior que o número de vacâncias, com essa razão atingindo valores superiores a 1000/1 para 20%. Conseqüentemente, a fórmula apropriada é $Li_{3+\alpha}O(Cl_{1-\alpha}O_{\alpha})$, com as amostras sendo na realidade mais densas que as estequiométricas. Mais importante, levando em conta que vacâncias possuem mobilidade muito menor que interstícios nesses materiais, como mostrado na Seção 3.7, para todos os propósitos práticos a contribuição de vacâncias para a condução iônica deve na verdade ser desprezível em amostras fortemente deficientes em LiCl, contanto que os interstícios consigam se dissociar dos defeitos substitucionais O'_{Cl} ou que seja usado um campo elétrico externo alternado (como nos experimentos de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica) em vez de contínuo (como acontece no funcionamento prático nas baterias).

Ressaltamos aqui que devemos ter cautela a correlacionar diretamente o caso considerado nessa seção ao das primeiras amostras relatadas por Zhao e Daemen,[8] uma vez que se suspeita que essas amostras possuam na verdade fórmula $Li_2(OH)Cl$, em vez de Li_3OCl . [9] Entretanto, há fortes semelhanças nas estruturas cristalinas dos dois materiais, e independente de qual a fórmula correta, ainda se acredita que tais amostras possuam deficiência em LiCl,[9] de modo que é possível que este resultado aplique-se também às primeiras amostras relatadas por Zhao e Daemen. Isso é corroborado pelo fato de que a condutividade do $Li_2(OH)Cl$ dopado com uma concentração relativamente alta de F^- no lugar da hidroxila (o que induz vacâncias no sítio X da perovskita, o mesmo ocupado por íons de Li^+) não é tão alta quando a das amostras de Zhao e Daemen,[4,12] o que indica a presença de portadores de carga diferentes e com diferentes mobilidades nos dois casos.

3.10 Uso de *strain* para aumentar a condutividade do Li₃OCl

Para a aplicação comercial de baterias de íon de lítio em veículos, ainda é necessário aumentar a densidade de potência delas através da redução da resistência interna delas. Uma forma de fazer isso é aumentando a condutividade de Li⁺ (seja pela busca e *design* de novos materiais superiônicos, seja pelo aprimoramento de materiais bem estabelecidos através de não-estequiometria, dopagem, substituições químicas e técnicas de refinadas de síntese),[5,40–47] enquanto outra é reduzir a espessura do eletrólito usando técnicas de processamento de filmes.[10,48,49]

Uma abordagem promissora para aumentar a densidade de potência das baterias de íon de lítio é a engenharia de *strain* epitaxial de eletrólitos sólidos na forma de filmes, uma vez que essa abordagem combina o aumento da condutividade (aqui devido à diferença entre o parâmetro de rede do filme e do substrato) com a redução da espessura, e pode ainda ser combinada com a otimização da composição para alcançar condutividades ainda superiores. Apesar de muitos estudos já terem mostrado que essa estratégia consegue aumentar a condutividade de O²⁻ em ordens de grandeza,[50–56] e até mesmo aumentar efetivamente a densidade de potência de células a combustível totalmente de estado sólido (usando eletrólitos sólidos nanocompósitos ordenados verticalmente),[70] nenhum melhoramento análogo induzido por *strain* era conhecido em sólidos condutores de lítio até bem recentemente, quando Tealdi *et al.* predisseram um aumento de uma ordem de grandeza na difusividade a 500 K no cátodo LiFePO₄ para baterias de íon de lítio para um nível de *strain* de 3%.[71] Em eletrólitos para baterias de íon de lítio, por outro lado, nenhum comportamento similar foi relatado até agora.

A seguir, mostramos pela primeira vez que um aumento significativo da condutividade de Li⁺ (em ordens de grandeza) pode ser induzido em um eletrólito sólido, abrindo uma nova janela para o aprimoramento do transporte iônico nesses materiais. Esse resultado foi obtido calculando (veja a Seção 2.8) uma expressão analítica para a variação relativa que o *strain* induz na condutividade do Li₃OCl, parametrizada em termos das barreiras de energia de Gibbs para migração, por sua vez avaliadas numericamente por modelagem computacional. A equação (195), que representa a expressão analítica usada, é replicada abaixo:

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{3}{2} \left(\frac{a}{a_0} \right)^2 e^{\beta(G_0^{(m)} - G_{eq \rightarrow eq}^{(m)})} \left\{ \frac{1 + e^{-\beta(G_{eq \rightarrow ap}^{(m)} - G_{eq \rightarrow eq}^{(m)})}}{2 + e^{-\beta(G_{ap}^{(v)} - G_{eq}^{(v)})}} \right\}. \quad (224)$$

Todos os termos dessa equação foram calculados para 300 K, visto que essa é a temperatura ideal de operação de uma bateria de íon de lítio. Ressaltamos que no intervalo de valores de *strains* biaxiais investigado (0-6%), a única mudança estrutural observada em nossas modelagens computacionais foi uma distorção tetragonal simples, sem quaisquer distorções octaedrais, de forma que todas os pressupostos que levaram ao desenvolvimento da equação (224) foram satisfeitos.

O aumento relativo da condutividade lateral em função do nível de *strain* biaxial distensor, mostrado na **Figura 43**, indica que um grande aumento da condutividade, aproximadamente com comportamento exponencial, pode ser alcançado com níveis de *strain* relativamente baixos, com a condutividade iônica aumentando mais de uma ordem de grandeza para um nível de *strain* de 2% e alcançando um aumento de duas ordens de grandeza já para um nível de *strain* de 3.3%.

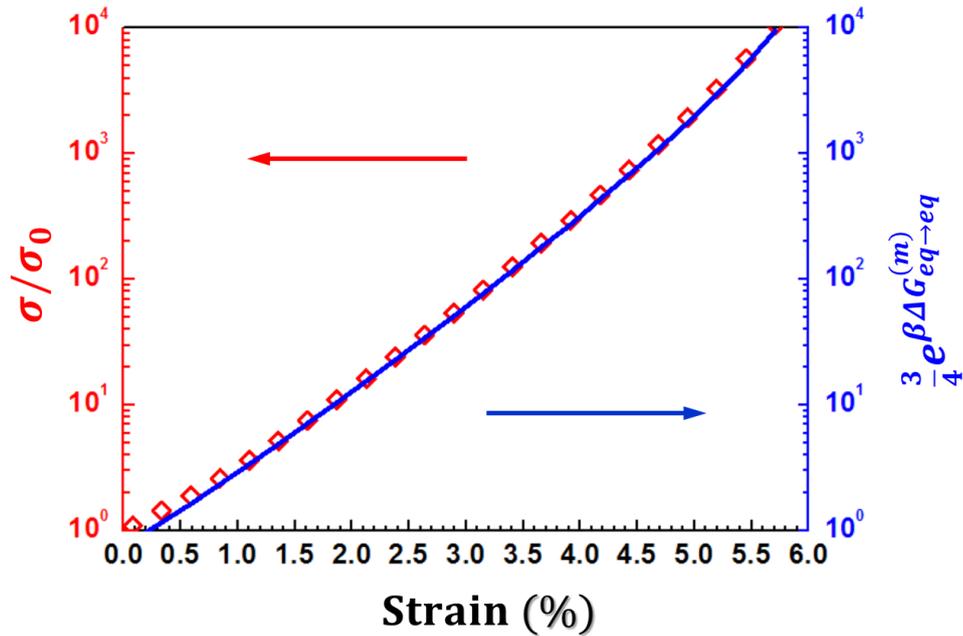


Figura 43. Razão entre as condutividades laterais do Li_3OCl com e sem *strain* para um *strain* biaxial distensor nas direções [100] e [010], calculadas tanto pela expressão completa, equação (224) (losangos vermelhos), quanto pela simples aproximação dada pela equação (228) (linha azul).

Considerando que a condutividade experimental de filmes não epitaxiais do Li_3OCl é em torno de $1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$, a possibilidade de aumentar tais valores ainda que por duas ordens de grandeza é animadora, visto que isso já elevaria a condutividade desse eletrólito sólido para o patamar de eletrólitos líquidos comerciais (como mostrado na Figura 5) e conseqüentemente poderia melhorar significativamente a densidade de potência de baterias de lítio de estado sólido, ao usar esse material como eletrólito. Uma breve discussão referente à influência do *strain* biaxial sobre a condutividade perpendicular ao plano do *strain* e também referente à influência de outros tipos de *strain* (uniaxial, biaxial sob compressão, isostático, etc.) sobre a condutividade do Li_3OCl pode ser encontrada na referência [72].

3.10.1 Origem da dependência exponencial da condutividade iônica do Li_3OCl com o *strain*

À parte do aumento da condutividade em si, a dependência exponencial simples dela com o *strain* é também bastante interessante de um ponto de vista físico, uma vez que não é diretamente óbvia a partir da equação (224). Portanto, investigamos mais a fundo essa dependência, obtendo úteis *insights* físicos ao longo do processo, como mostrado a seguir. Para *strains* distensores, a energia de Gibbs de formação de vacâncias equatoriais foi menor que a de vacâncias apicais, como pode ser visto na **Figura 44a**, *i.e.*,

$$G_{ap}^{(v)} - G_{eq}^{(v)} > 0. \quad (225)$$

Também, de acordo com a **Figura 44b**, a barreira de energia de Gibbs para migração pela rota equatorial-para-equatorial é menor que quando não há *strain*. Então, para *strains* não nulos,

$$\Delta G_{eq \rightarrow eq}^{(m)} \equiv G_0^{(m)} - G_{eq \rightarrow eq}^{(m)} > 0. \quad (226)$$

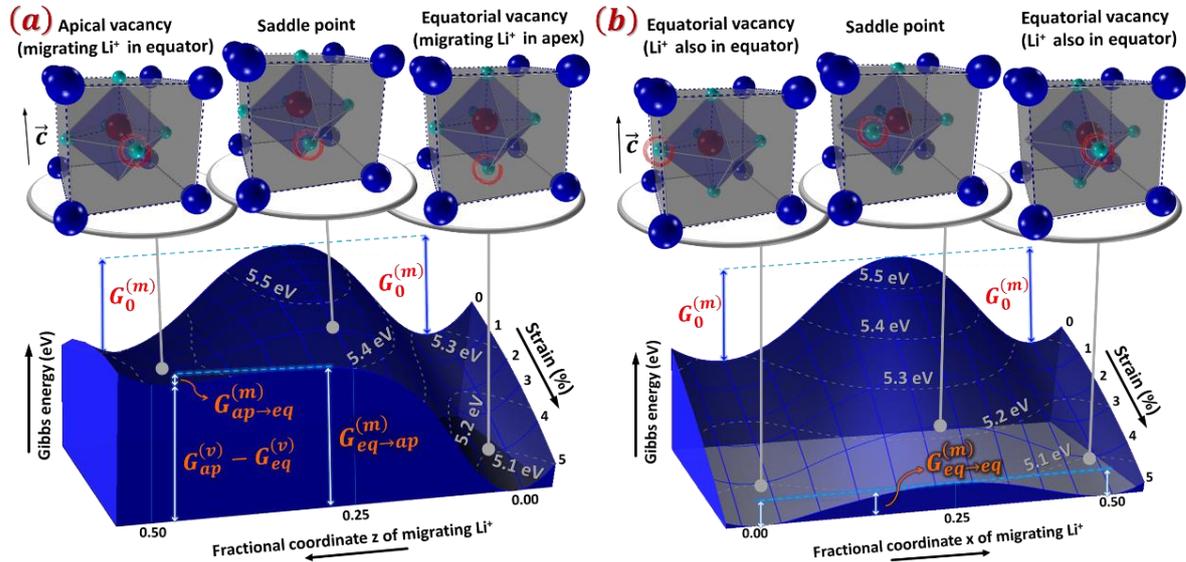


Figura 44. Perfis das barreiras de energia de Gibbs em função do *strain* para migração pelas rotas (a) equatorial-para-apical e (b) equatorial-para-equatorial, obtidas por modelagem computacional. Os contornos cinzas tracejados fornecem referência a valores numéricos da energia de Gibbs, enquanto as linhas cheias azuis evidenciam o perfil da barreira para um valor fixo de *strain*. Os detalhes superiores mostram “instantâneos” da estrutura relaxada em torno da vacância de Li^+ que está migrando, com Li^+ , O^{2-} e Cl^- coloridos de ciano, vermelho e azul, respectivamente, e com as linhas azuis pontilhadas conectando os íons ajudando a visualizar as distorções estruturais em relação à estrutura inicial (*i.e.*, sem distorções e sem vacâncias). Fonte: próprio autor.

Como também mostrado na **Figura 44a**, a barreira de migração equatorial-para-apical é mais alta do que quando não há *strain*, uma vez que a energia de Gibbs de formação de uma vacância equatorial diminui mais rápido com o *strain* do que a energia de Gibbs do ponto de sela. Por exemplo, para um valor de *strain* de 5%, os contornos mostram que a energia de Gibbs de formação de uma vacância equatorial é reduzida mais de 0.2 eV, enquanto a energia de Gibbs do ponto de sela é reduzida por menos de 0.2 eV. A partir disso e da equação (226) temos, também para *strain* não nulo:

$$G_{eq \rightarrow ap}^{(m)} - G_{eq \rightarrow eq}^{(m)} > 0. \quad (227)$$

Nossos cálculos mostraram que essas diferenças crescem quase linearmente quando o *strain* aumenta, a uma taxa alta o suficiente para as exponenciais das diferenças correspondentes presentes nas equações (225) e (227) tornarem-se desprezíveis para valores de *strain* superiores a 1%. Nesse caso, a equação (224) reduz-se simplesmente a

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} \approx \frac{3}{4} e^{\beta \Delta G_{eq \rightarrow eq}^{(m)}}, \quad (228)$$

uma vez que a variação do parâmetro de rede é pequena comparada à exponencial acima. Assim, para *strains* maiores que 1%, a equação (228) consegue fornecer uma ótima estimativa do aumento relativo da condutividade iônica lateral do Li_3OCl comparada à expressão completa, como observado na **Figura 43**. Note-se que a equação (228) explica diretamente o comportamento aproximadamente exponencial obtido, visto que a dependência da barreira de energia de Gibbs da rota equatorial-para-equatorial com o *strain* mostra ser praticamente linear.

Apesar desse impacto exponencial do *strain* sobre a condutividade, é importante observar que o *strain* pode não ser tão útil para aumentar a condução a altas temperaturas, visto que o aumento relativo da condutividade também possui dependência exponencial com o inverso da temperatura. Isso é consistente com cálculos de dinâmica molecular a temperaturas bem altas no LaGaO_3 , onde o aumento na difusão lateral foi pequeno, mas ainda assim exponencial com o *strain*. [73] Porém, enquanto o desempenho a temperaturas altas/intermediárias é crítico para um potencial eletrólito sólido para células a combustível de estado sólido tal como LaGaO_3 , a temperatura ideal de operação de uma bateria de íon de lítio é a temperatura ambiente, então o fato de que o aumento da condutividade a altas temperaturas pode ser pequeno não é um problema para o Li_3OCl . Além disso, a condutividade dele assume valores bem altos a temperaturas superiores, devido à alta entalpia de ativação dele.

3.10.2 *Insights* microscópicos

Agora voltamos nossa atenção para os termos presentes na equação (224), mas ausentes na equação (228), uma vez que essa comparação leva a mais *insights* a respeito da rota de migração preferencial e da distribuição de vacâncias entre sítios apicais e equatoriais.

Primeiro, observamos que a principal característica contribuindo para o aumento na condutividade de Li^+ induzida pelo *strain* é a redução da barreira equatorial-para-equatorial, sem nenhuma influência significativa das duas outras. Isso pode ser explicado pela quebra da degenerescência da energia de Gibbs de formação da vacância de Li^+ , que se separa em dois valores, um para cada plano. Por um lado, essa separação torna os planos (001) desfavoráveis energeticamente para vacâncias, de forma que muito poucas vacâncias (apenas 2% para valores de *strain* tão baixos quanto 1%) estão em posições apicais para a contribuição dos saltos pela rota apical-para-equatorial serem relevantes. Por outro lado, essa separação aumenta a energia de Gibbs de saltos pela rota equatorial-para-apical, uma vez que o estado fundamental para a migração diminui (mais do que o ponto de sela; veja a **Figura 44a**), limitando significativamente o número de saltos por essa rota. Portanto, a condução lateral ocorre quase exclusivamente nos planos (002); concordemente, apenas a barreira de migração nesses planos é relevante para valores de *strain* $> \sim 1\%$.

Segundo, à primeira vista, o transporte nos planos (002) não é fortemente influenciado pelo aumento drástico da concentração de vacâncias equatoriais, uma vez que a equação (228) não possui nenhuma dependência com as energias relativas de Gibbs de formação de vacâncias de Li^+ . Isso é intrigante, visto que a condutividade é linearmente proporcional às concentrações de portadores de carga em cada plano e deveria ser bem sensível a elas, como descrito pela equação (191), replicada abaixo:

$$\sigma = \sum_i \eta_i |q_i| \mu_i . \quad (229)$$

Entretanto, um exame da distribuição estatística das vacâncias entre os dois planos como uma função do *strain* revela que o percentual de vacâncias equatoriais já é ~98% para valores de *strain* tão baixos quanto 1%, sendo >99% quando o valor de *strain* é 1.4%, e a partir de então só sofre incrementos bem pequenos. Portanto, para valores de *strain* maiores que 1%, a concentração de vacâncias equatoriais satura, alcançando um valor praticamente constante. Concomitantemente, a contribuição dela para a equação (228) também é um termo constante, embutido no termo pré-exponencial.

3.10.3 Aplicabilidade adicional dos resultados obtidos

Destacamos que apesar de as considerações que levaram à equação (228) não levarem em conta *tilts* octaedrais, aparentemente essa dependência exponencial também é válida quando *tilts* estão presentes, como no caso da perovskita LaGaO₃, por exemplo. É fácil verificar que nossa simples equação (228) consegue reproduzir com precisão admirável o aumento relativo do transporte lateral no LaGaO₃ obtido por Tealdi e Mustarelli usando dinâmica molecular,[74] uma abordagem que é muito mais custosa computacionalmente e temporalmente que cálculos estáticos de defeitos.

Inferimos que a aplicabilidade da equação (228) para materiais com estrutura (anti-)perovskita em geral está primariamente associada à redução da barreira de migração equatorial-para-equatorial e à separação das energias de Gibbs de formação de vacâncias induzida pelo *strain*, com a conseqüente realocação de praticamente todas vacâncias para posições equatoriais já para valores pequenos de *strain*, em vez de estar primariamente associado a outras características estruturais como *tilts* octaedrais. De modo ainda mais interessante, essa dependência exponencial parece se manter mesmo para estruturas diferentes da perovskita, tais como fluorita, como mostrado por De Souza *et al.* para o material céria.[65] Portanto, a dependência exponencial parece ter uma validade um tanto geral e revela-se como uma forma simples de estimar o efeito do *strain* biaxial sobre a condutividade paralela a partir de valores teóricos de barreiras de energia de Gibbs (ou de barreiras de entalpia, como uma aproximação para a energia de Gibbs quando a entropia de migração não varia significativamente com o *strain*).

3.10.4 Direcionamentos para a verificação experimental do efeito previsto

A forma mais comum de sondar o impacto do *strain* biaxial sobre a condutividade iônica envolve a deposição – via laser pulsado (PLD, da sigla em inglês), por exemplo – de um filme fino epitaxial do material sob investigação em um substrato com parâmetro de rede diferente (o material depositado tende a deformar-se horizontalmente de modo que seu parâmetro de rede “case” com o do substrato) e subsequente obtenção da condutividade através de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica. Que configurações de eletrodos são adequados para as medidas de impedância e que substratos em particular podem ser usados depende se a condutividade a ser sondada é a perpendicular ou a lateral, além de depender do sistema sob investigação. Assim, a seguir fornecemos alguns direcionamentos nesses aspectos que podem ser úteis para experimentais dispostos a verificar as predições teóricas relatadas aqui.

Em relação aos eletrodos, eles devem ser dispostos preferencialmente nas laterais do filme (veja a **Figura 45**), uma vez que a condutividade lateral é a que está sendo sondada. Tal configuração de eletrodos já foi empregada com sucesso para observar um aumento de duas ordens de grandeza na condutividade lateral a 573 K devido a um strain biaxial distensor em um filme fino de zircônia estabilizada com yttria (YSZ) depositado em um substrato de SrTiO_3 (STO).[64] Outra configuração possível é colocar ambos eletrodos no topo, em vez de nos lados. Ela é similar à empregada por García-Barriocanal *et al.*[63] para observar um aumento de oito ordens de grandeza na condutividade lateral do YSZ próximo à temperatura ambiente (357 K) em heteroestruturas de YSZ/STO, o que foi parcialmente atribuído ao *strain*. [52,61] Porém, foi argumentado na literatura que essa última configuração pode levar a uma “resistência de eletrodo enorme”[76] devido ao pouco contato entre os eletrodos e o sistema sob investigação, de modo que o mostrado na **Figura 45** pode ser mais adequado. Ressaltamos que a configuração usual (na qual o eletrólito sólido é crescido epitaxialmente em uma camada de perovskita condutora como SrRuO_3 e então o sistema substrato/eletrólito é “sanduichado” por cima e por baixo pelos eletrodos) não pode ser usado aqui, porque envolveria condutividade perpendicular em vez de lateral.

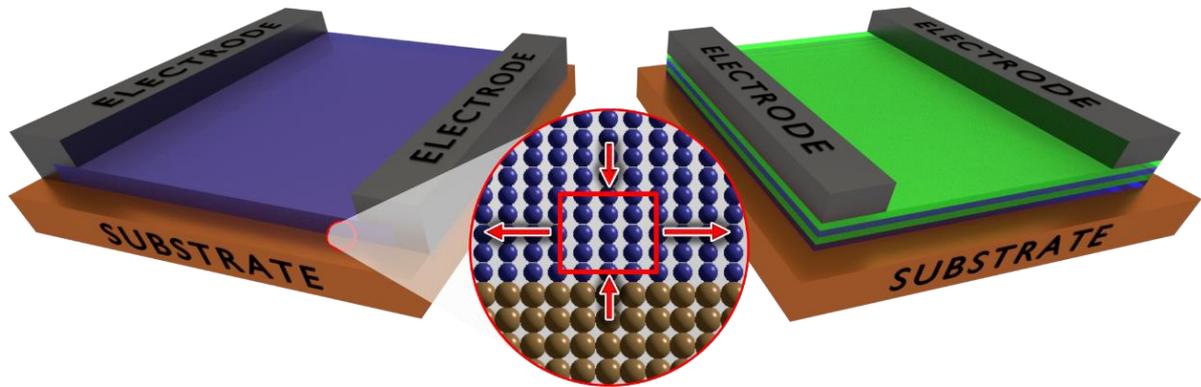


Figura 45. Aparatos sugeridos para futura verificação experimental do aumento predito da condutividade lateral em um filme fino de Li_3OCl , induzido por *strain* epitaxial devido a uma diferença entre os parâmetros de rede do filme e do substrato. O detalhe ilustra o efeito resultante do *strain*, aumentando o espaçamento dos planos cristalinos na direção do *strain* e reduzindo na direção perpendicular. Fonte: próprio autor.

Quanto ao substrato, ele deve ser um isolante. Caso contrário, para a configuração de eletrodos mostrado na **Figura 45**, haveria fluxo de corrente pelo substrato, mascarando o efeito a ser sondado. Além disso, o parâmetro de rede dele deve ser maior que o do Li_3OCl , para que ocorra o *strain* distensor. Para o Li_3OCl , um exemplo de substrato disponível comercialmente não condutor que implica em um valor de strain distensor de *ca.* 2% é o $\text{K}(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{O}_3$ (KTN), cujo parâmetro de rede encontra-se no intervalo entre 3.989 e 4.000 Å dependendo da concentração de Nb. Deve-se notar que substratos comumente usados como SrTiO_3 , LaAlO_3 e YAlO_3 não são adequados para sondar nossa predição, visto que possuem parâmetros de rede menores que o do Li_3OCl e, portanto, não implicariam em um aumento da condutividade se o Li_3OCl for crescido sobre eles na direção [001].

Outra possibilidade é depositar heteroestruturas epitaxiais com várias camadas alternadas $\text{Li}_3\text{OCl}/\text{Li}_3\text{OBr}$ sobre um substrato isolante. Nesse caso, o parâmetro de rede do substrato não é tão importante (contanto que o filme não seja muito fino), uma vez que o

parâmetro de rede do Li_3OBr ($a \sim 4.045 \text{ \AA}$), que é maior que o do Li_3OCl , é o que será “casado” e, portanto, é o que será responsável por induzir o *strain* sobre o Li_3OCl nesse caso. O valor nominal de *strain* do Li_3OCl nessas heteroestruturas é 3.5%, para o qual um aumento de aproximadamente duas ordens de grandeza da condutividade é previsto.

3.10.5 Configuração da célula comercial para melhorar a densidade de potência

Apesar de as configurações que acabamos de descrever poderem ser usadas para uma verificação experimental mais rápida do aumento previsto da condutividade, elas não são adequadas comercialmente. Mesmo levando em conta as grandes reduções na resistividade previstas aqui, a configuração com eletrodos laterais resultariam em uma resistência interna ordens de grandeza maior (logo, uma densidade de potência *menor*) que a configuração usual usada comercialmente (considerando as mesmas dimensões para o eletrólito nos dois casos), devido à área de seção transversal muito pequena do eletrólito.

Então, a única forma de tirar vantagem do aumento na condutividade induzido pelo *strain* para de fato aumentar a densidade de potência é projetar o arranjo da célula da bateria de tal forma que o aumento na condutividade seja perpendicular ao substrato, em vez de paralelo a este.

A solução natural aqui é usar como eletrólito sólido um filme nanocompósito consistindo de dois componentes orientados verticalmente (um deles sendo o Li_3OCl , e o outro, um material isolante ou condutor de Li^+), depositado epitaxialmente por PLD em um substrato (que seria um dos eletrodos), como ilustrado na **Figura 46**. Em tais sistemas o *strain* epitaxial ocorre verticalmente, devido à diferença entre os parâmetros de rede dos dois componentes do eletrólito sólido, em vez de entre o eletrólito sólido e o substrato. Assim, a condução lateral (*i.e.*, paralela ao plano do *strain* biaxial) é orientada verticalmente, e os eletrodos podem agora ser usados na configuração usual, “sanduichando” o eletrólito por cima e por baixo.

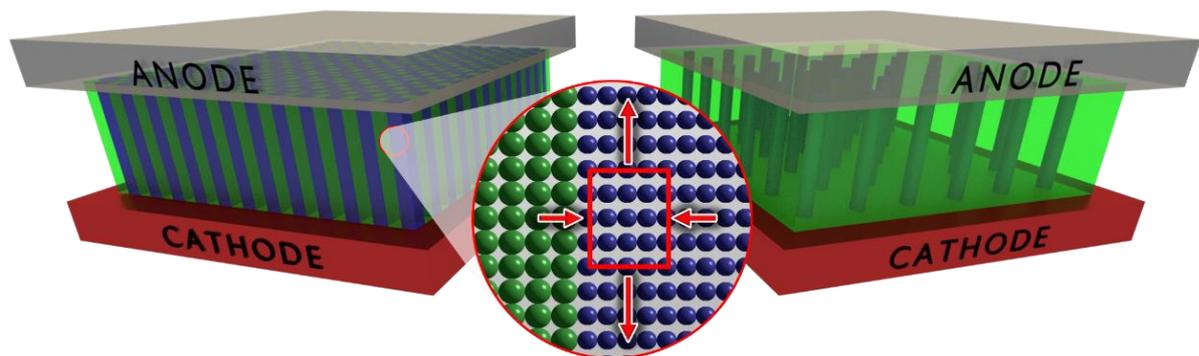


Figura 46. Configurações sugeridas para as células de forma a aumentar a densidade de potência da bateria, usando um nanocompósito alinhado verticalmente (depositado por PLD) composto pelo Li_3OCl e um material secundário com parâmetro de rede maior que o dele. O detalhe ilustra o efeito resultante do *strain*, aumentando o espaçamento dos planos cristalinos na direção do *strain* e reduzindo na direção perpendicular. Fonte: próprio autor.

Tais filmes nanocompósitos podem ser estruturados tanto como uma matriz de Li_3OCl com colunas verticais se um material secundário (MS),[56,63] como ilustrado no lado esquerdo da **Figura 46**, ou como nanocolunas verticalmente alinhadas alternadas de $\text{Li}_3\text{OCl}/\text{MS}$ de dimensões similares,[57,63,64] como ilustrado no lado direito da **Figura 46**. É interessante que, apesar do arranjo estrutural um tanto mais sofisticado desses nanocompósitos, eles são essencialmente auto organizados e, assim como os análogos com apenas um componente, também crescem com PLD em apenas um passo de deposição.[56,57,63,64] Além disso, essas estruturas possuem cristalinidade aumentada,[57, 65] o que resulta em aumento adicional do transporte iônico;[79] e podem também ter espessura de cerca de 1 micrômetro,[56,65] o que reduz as preocupações concernentes a estabilidade mecânica e durabilidade.[70]

Heteroestruturas análogas a essas já se mostraram eficientes em fornecer melhor transporte fora-do-plano (*i.e.*, perpendicular ao substrato) em condutores de O^{2-} , incluindo eletrólitos sólidos para células a combustível.[56,57] No último caso, células a combustível construídas com tais eletrólitos apresentaram aumento significativo da densidade de potência relativo a células usando apenas um dos nanocompósitos como eletrólito sólido na forma de filme (para a mesma espessura).[70]

Espera-se que o uso de um nanocompósito $\text{Li}_3\text{OCl}/\text{MS}$ verticalmente orientado como eletrólito sólido em vez de um filme contendo apenas Li_3OCl aumente a densidade de potência pela mesma ordem de grandeza que o aumento da condutividade (apesar de não ser exatamente o mesmo valor), uma vez que a potência de saída é inversamente proporcional à resistência da célula. Isso é consistente com as observações experimentais de Su et al.,[70] segundo as quais um aumento de 50% na condutividade de O^{2-} no eletrólito sólido foi acompanhada por um aumento de 40% na densidade de potência da célula a combustível.

No entanto, alguns direcionamentos para a escolha do substrato e do MS devem ser observados, uma vez que a escolha apropriada deles desempenha um papel importante nesses sistemas. Por exemplo, o substrato deve ser um cátodo monocristalino ou cerâmico para baterias de íon de lítio que seja compatível com Li_3OCl e sobre o qual esse eletrólito possa crescer epitaxialmente na direção [001]. O MS também deve ter a capacidade de crescer no substrato escolhido, embora não necessariamente na mesma orientação. A direção de crescimento do MS apenas precisa ser tal que o parâmetro de rede na direção perpendicular ao substrato seja maior que o do Li_3OCl . Também é desejável que o MS tenha módulo elástico maior que o do Li_3OCl , para que a diferença entre parâmetros de rede seja acomodada primariamente através do *strain* no Li_3OCl , em vez de no MS.[77] Adicionalmente, eles podem ser miscíveis a altas temperaturas, contanto que sofram decomposição espinodal a baixas temperaturas.[77]

Outros fatores importantes são as larguras das nanocolunas, a espessura do filme e a razão entre as duas fases do nanocompósito. O primeiro tem impacto direto na razão interface/bulk, o que é relevante, visto que o aumento predito da condutividade ocorre próximo às interfaces, onde o *strain* é mais acentuado. A largura das nanocolunas de Li_3OCl devem ter menos de 100 nm (preferencialmente ≤ 20 nm), de forma que não seja grande o suficiente para permitir relaxação completa *via* planos de falha do tipo deslocamento.[78] Tem sido relatado que a taxa de crescimento tem influência sobre a largura da coluna, de modo que esta pode ser controlada através da taxa de repetição do *laser*. [70] Quanto ao filme, ele deve ser mais espesso que metade da largura da coluna, que é aproximadamente a espessura de transição entre controle de *strain* horizontal (devido ao substrato) para vertical.[78] Já a razão $\text{Li}_3\text{OCl}:\text{MS}$ usada no alvo compósito para a PLD é a responsável por definir a ocorrência de ou colunas do MS em uma

matriz de Li_3OCl ou nanocolunas alternadas $\text{Li}_3\text{OCl}/\text{MS}$. Para razões de $\sim 35:65$, espera-se que nanocolunas/pilares formem por nucleação e crescimento em uma matriz, enquanto para razões de $\sim 50:50$, espera-se que colunas alternadas sejam formadas por decomposição espinodal.

4 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Foi usada aqui uma combinação de cálculos de termodinâmica estatística e modelagem computacional para investigar os portadores de carga e o transporte iônico no Li_3OCl , um potencial candidato a eletrólito sólido para baterias de íon de lítio. A parametrização usada para a modelagem mostrou ser confiável nos aspectos vibracional, térmico, estrutural e dielétrico.

Verificou-se que os portadores de carga termicamente ativados em maior concentração são vacâncias de lítio, que estão em parte associadas a vacâncias de cloro (o que é capaz de explicar a energia de ativação observada experimentalmente), embora a concentração delas em amostras estequiométricas e não dopadas é baixa: da ordem de 10^{-7} .

Logo, para aumentar a condutividade, que é linearmente proporcional à concentração de portadores, é essencial induzir a formação de portadores não termicamente ativados, seja por dopagem, seja por deficiência de LiCl .

Os resultados obtidos indicam que, dessas duas estratégias, a última provavelmente é a mais promissora, uma vez que a deficiência de LiCl tende a gerar interstício de Li^+ como portador de carga, cuja mobilidade é maior que a de vacâncias.

Outra possibilidade investigada para aumentar a condutividade foi o uso de *strain* distensor biaxial, que mostrou ser capaz de aumentar a condutividade desse material em ordens de grandeza. Uma forma prática de tirar proveito disso para aumentar a densidade de potência das baterias de lítio de estado sólido seria usar como eletrólito sólido um nanocompósito verticalmente alinhado composto pelo Li_3OCl e um material secundário com parâmetro de rede maior que o do Li_3OCl .

Estão em fase inicial, em andamento ou em fase de conclusão as seguintes investigações:

- Efeito da associação de vacâncias a distâncias de segundos e terceiros vizinhos;
- Efeito da associação/dissociação de defeitos sobre amostras com deficiência de LiCl ;
- Migração de interstícios em amostras deficientes em LiCl ;
- Efeito de outros tipos de *strain* sobre a condutividade iônica do Li_3OCl ;
- Efeito da dopagem com cátions divalentes;
- Associação entre cátions divalentes e vacâncias de lítio;
- Efeito da dopagem com N^{3-} ;
- Efeito da dopagem com S^{2-} ;
- Cálculo da condutividade teórica para diversos cenários: amostra pura estequiométrica, dopada, e não estequiométrica;
- Transporte de vacâncias de Cl ;
- Cálculos de dinâmica molecular;
- Cálculos *ab initio*;
- Aplicação das investigações já realizadas e em curso também para os materiais Li_3OBr , $\text{Li}_3\text{O}(\text{Cl},\text{Br})$, e os materiais análogos com sódio, as anti-perovskitas ricas em sódio (NaRAPs).
- Predição da estrutura e das propriedades do material Li_4OCl_2 , que possui estrutura Ruddlesden-Popper.

- Modelagem computacional de outros condutores iônicos, tais como haletos alcalinos, e de outros eletrólitos sólidos para baterias de íon de lítio ou sódio, tais como Na_3PS_4 , Li_3N , Li_2S , etc.
- Síntese e caracterização de eletrólitos sólidos cristalinos para baterias de íon de lítio, tais como $(\text{Li},\text{La})\text{TiO}_3$ e $(\text{Li},\text{La})_2\text{TiO}_4$, LiRAPs e NaRAPs.
- Síntese e caracterização de eletrólitos sólidos vitrocerâmicos para baterias de íon de lítio, tais como LiRAPs e NaRAPs.
- Síntese e/ou caracterização de outros materiais com potencial aplicação no campo de armazenamento e/ou conversão de energia, como por exemplo dielétricos de alto desempenho para microcapacitores, cátodos para células a combustível, e eletrólitos sólidos para célula a combustível.

REFERÊNCIAS

- [1] N.-S. Choi *et al.*, “Challenges facing lithium batteries and electrical double-layer capacitors,” *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 51, no. 40, pp. 9994–10024, Oct. 2012.
- [2] C. Zhong, Y. Deng, W. Hu, J. Qiao, L. Zhang, and J. Zhang, “A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 44, no. 21, pp. 7484–7539, 2015.
- [3] C. Liu, Z. G. Neale, and G. Cao, “Understanding electrochemical potentials of cathode materials in rechargeable batteries,” *Mater. Today*, vol. 19, no. 2, pp. 109–123, Mar. 2016.
- [4] B. Wu, S. Wang, W. J. Evans IV, D. Z. Deng, J. Yang, and J. Xiao, “Interfacial behaviours between lithium ion conductors and electrode materials in various battery systems,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, no. 40, pp. 15266–15280, 2016.
- [5] J. C. Bachman *et al.*, “Inorganic Solid-State Electrolytes for Lithium Batteries: Mechanisms and Properties Governing Ion Conduction,” *Chem. Rev.*, vol. 116, no. 1, pp. 140–162, Jan. 2016.
- [6] W. D. Richards, L. J. Miara, Y. Wang, J. C. Kim, and G. Ceder, “Interface Stability in Solid-State Batteries,” *Chem. Mater.*, vol. 28, no. 1, pp. 266–273, Jan. 2016.
- [7] C. Julien, A. Mauger, K. Zaghib, and H. Groult, “Comparative Issues of Cathode Materials for Li-Ion Batteries,” *Inorganics*, vol. 2, no. 1, pp. 132–154, Mar. 2014.
- [8] Y. Zhao and L. L. Daemen, “Superionic conductivity in lithium-rich anti-perovskites,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, no. 36, pp. 15042–7, Sep. 2012.
- [9] Y. Li *et al.*, “Fluorine-Doped Antiperovskite Electrolyte for All-Solid-State Lithium-Ion Batteries,” *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 55, no. 34, pp. 9965–9968, Aug. 2016.
- [10] A. Emly, E. Kioupakis, and A. Van der Ven, “Phase Stability and Transport Mechanisms in Antiperovskite Li_3OCl and Li_3OBr Superionic Conductors,” *Chem. Mater.*, vol. 25, no. 23, pp. 4663–4670, Dec. 2013.
- [11] X. Lü *et al.*, “Li-rich anti-perovskite Li_3OCl films with enhanced ionic conductivity,” *Chem. Commun. (Camb)*, vol. 50, no. 78, pp. 11520–2, Oct. 2014.
- [12] M. H. Braga, J. A. Ferreira, V. Stockhausen, J. E. Oliveira, and A. El-Azab, “Novel Li_3ClO based glasses with superionic properties for lithium batteries,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 15, p. 5470, 2014.
- [13] X. Lü *et al.*, “Antiperovskite Li_3OCl Superionic Conductor Films for Solid-State Li-Ion Batteries,” *Adv. Sci.*, vol. 3, no. 3, p. 1500359, Mar. 2016.
- [14] R. Mouta, E. M. Diniz, and C. W. A. Paschoal, “ Li^+ interstitials as the charge carriers in superionic lithium-rich anti-perovskites,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, no. 5, pp. 1586–1590, 2016.
- [15] J. D. Gale, “General Utility Lattice Program - Manual.” IVEC, Sydney, p. 148, 2012.
- [16] J. D. Gale, “Empirical potential derivation for ionic materials,” *Philos. Mag. Part B*, vol. 73, no. 1, pp. 3–19, Jan. 1996.
- [17] J. D. Gale, “GULP: a computer program for the symmetry-adapted simulation of solids,” *J. Chem. Soc. { } Faraday Trans.*, vol. 93, no. 4, pp. 629–637, 1997.

- [18] J. D. Gale and A. L. Rohl, "The General Utility Lattice Program (GULP)," *Mol. Simul.*, vol. 29, no. 5, pp. 291–341, May 2003.
- [19] J. D. Gale, "GULP: Capabilities and prospects," *Zeitschrift für Krist. - Cryst. Mater.*, vol. 220, no. 5–6–2005, pp. 552–554, May 2005.
- [20] C. R. A. Catlow, A. B. Lidiard, and M. J. Norgett, "Vacancy migration in uranium dioxide," *J. Phys. C Solid State Phys.*, vol. 8, no. 21, pp. L435–L438, Nov. 1975.
- [21] B. Dick and A. Overhauser, "Theory of the dielectric constants of alkali halide crystals," *Phys. Rev.*, vol. 112, no. 1, pp. 90–103, Oct. 1958.
- [22] C. Kittel, *Introduction to solid state physics*, 8th ed. Berkeley: John Wiley & Sons, Inc, 2004.
- [23] N. F. Mott and M. J. Littleton, "Conduction in polar crystals. I. Electrolytic conduction in solid salts," *Trans. Faraday Soc.*, vol. 34, no. 0, pp. 485–499, 1938.
- [24] A. B. Lidiard, "The Mott-Littleton method: an introductory survey," *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, vol. 85, no. 5, pp. 341–349, 1989.
- [25] M. A. B. Melo, "Modelagem de defeitos pontuais em antiperovskitas de Li_3OBr . (Dissertação de mestrado)." São Luís - MA, p. 49, 2015.
- [26] S. R. Bishop, H. L. Tuller, M. Kuhn, G. Ciampi, W. Higgins, and K. S. Shah, "Kinetics of Schottky defect formation and annihilation in single crystal TlBr," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, no. 28, p. 11926, 2013.
- [27] A. B. Lidiard, "Electrical Conductivity II," in *Handbuch der Physik*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1957, pp. 246–349.
- [28] D. Lynch, "Diffusion and Ionic Conductivity in Cesium Bromide and Cesium Iodide," *Phys. Rev.*, vol. 118, no. 2, pp. 468–473, Apr. 1960.
- [29] R. G. Fuller, C. L. Marquardt, M. H. Reilly, J. Wells, and J. C. Wells Jr, "Ionic Transport in Potassium Chloride," *Phys. Rev.*, vol. 176, no. 1965, pp. 1036–1045, Dec. 1968.
- [30] R. Fuller, M. Reilly, C. Marquardt, and J. Wells, "Electrical Conductivity of Potassium Chloride," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 20, no. 13, pp. 662–664, Mar. 1968.
- [31] J. Aboagye and R. Friauf, "Anomalous high-temperature ionic conductivity in the silver halides," *Phys. Rev. B*, vol. 11, no. 4, pp. 1654–1664, Feb. 1975.
- [32] P. Dorenbos, S. Vrind, J. Dolfing, and H. W. den Hartog, "Hopping ionic conductivity in Ce-doped SrF_2 . I. Ionic thermocurrent results," *Phys. Rev. B*, vol. 35, no. 11, pp. 5766–5773, Apr. 1987.
- [33] A. Tschöpe, "Grain size-dependent electrical conductivity of polycrystalline cerium oxide I. Experiments," *Solid State Ionics*, vol. 139, no. 3–4, pp. 255–265, Feb. 2001.
- [34] C. R. A. Catlow, J. Corish, and P. W. M. Jacobs, "A calculation of the Frenkel defect formation energy in silver chloride," *J. Phys. C Solid State Phys.*, vol. 12, no. 17, pp. 3433–3445, Sep. 1979.
- [35] A. . Nowick, Y. Du, and K. . Liang, "Some factors that determine proton conductivity in nonstoichiometric complex perovskites," *Solid State Ionics*, vol. 125, no. 1–4, pp. 303–311, Oct. 1999.
- [36] C. R. A. Catlow, "Point defect and electronic properties of uranium dioxide," *Proc. R. Soc. London. A. Math. Phys. Sci.*, vol. 353, no. 1675, pp. 533–561, Apr. 1977.

- [37] Y. Zhang, Y. Zhao, and C. Chen, “Ab initio study of the stabilities of and mechanism of superionic transport in lithium-rich antiperovskites,” *Phys. Rev. B*, vol. 87, no. 13, p. 134303, Apr. 2013.
- [38] T. W. D. Farley, W. Hayes, S. Hull, M. T. Hutchings, and M. Vrtis, “Investigation of thermally induced Li^+ ion disorder in Li_2O using neutron diffraction,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 3, no. 26, p. 4761, 1991.
- [39] A. F. Levin’sh, M. E. Straumanis, and K. Karlsons, “Prazisionsbestimmung von Gitterkonstanten hygroskopischer Verbindungen (LiCl , NaBr),” *Zeitschrift fuer Phys. Chemie, Abteilung B Chemie der Elem. Aufbau der Mater.*, vol. 40, pp. 146–150, 1938.
- [40] O. Reckeweg, B. Blaschkowski, and T. Schleid, “ Li_5OCl_3 and Li_3OCl : Two Remarkably Different Lithium Oxide Chlorides,” *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*, vol. 638, no. 12–13, pp. 2081–2086, Oct. 2012.
- [41] J. Zhang *et al.*, “High pressure-high temperature synthesis of lithium-rich $\text{Li}_3\text{O}(\text{Cl}, \text{Br})$ and $\text{Li}_{3-x}\text{Ca}_{x/2}\text{OCl}$ anti-perovskite halides,” *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 48, pp. 140–143, Oct. 2014.
- [42] R. D. Shannon, “Dielectric polarizabilities of ions in oxides and fluorides,” *J. Appl. Phys.*, vol. 73, no. 1, pp. 348–366, 1993.
- [43] K. F. Young and H. P. R. Frederikse, “Compilation of the static dielectric constant of inorganic solids,” *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 2, no. 2, pp. 313–410, 1973.
- [44] Trost and K. F., “Die thermische Ausdehnung der Alkalihalogenide vom NaCl -Typ bei hohen und tiefen Temperaturen,” *Zeitschrift für Naturforsch.*, vol. 1963, pp. 662–664.
- [45] J. E. Rapp, “Thermal expansion of alkali halides from 70 to 570 K,” *J. Appl. Phys.*, vol. 44, no. 9, p. 3919, 1973.
- [46] T. Kurasawa, T. Takahashi, K. Noda, H. Takeshita, S. Nasu, and H. Watanabe, “Thermal expansion of lithium oxide,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 107, no. 2–3, pp. 334–336, Jun. 1982.
- [47] M. H. Braga, J. A. Ferreira, V. Stockhausen, J. E. Oliveira, and A. El-Azab, “Novel Li_3ClO based glasses with superionic properties for lithium batteries,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 15, p. 5470, 2014.
- [48] X. Lü *et al.*, “Li-rich anti-perovskite Li_3OCl films with enhanced ionic conductivity,” *Chem. Commun. (Camb)*, vol. 50, no. 78, pp. 11520–2, Oct. 2014.
- [49] J. Zhang *et al.*, “High pressure-high temperature synthesis of lithium-rich $\text{Li}_3\text{O}(\text{Cl}, \text{Br})$ and $\text{Li}_{3-x}\text{Ca}_{x/2}\text{OCl}$ anti-perovskite halides,” *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 48, pp. 140–143, Oct. 2014.
- [50] F. A. Kröger and H. J. Vink, “Relations between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids,” *Solid State Phys. - Adv. Res. Appl.*, vol. 3, no. C, pp. 307–435, 1956.
- [51] Z. Deng, B. Radhakrishnan, and S. P. Ong, “Rational Composition Optimization of the Lithium-Rich $\text{Li}_3\text{OCl}_{1-x}\text{Br}_x$ Anti-Perovskite Superionic Conductors,” *Chem. Mater.*, p. 150430085122006, 2015.
- [52] R. Mouta, M. Á. B. Melo, E. M. Diniz, and C. W. A. Paschoal, “Concentration of Charge Carriers, Migration, and Stability in Li_3OCl Solid Electrolytes,” *Chem. Mater.*, vol. 26, no. 24, pp. 7137–7144, Nov. 2014.
- [53] N. Kamaya *et al.*, “A lithium superionic conductor,” *Nat. Mater.*, vol. 10, no. 9, pp. 682–

- 686, 2011.
- [54] Y. Seino, T. Ota, K. Takada, A. Hayashi, and M. Tatsumisago, “A sulphide lithium super ion conductor is superior to liquid ion conductors for use in rechargeable batteries,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, no. 2, pp. 627–631, 2014.
- [55] M. H. Braga, A. J. Murchison, J. A. Ferreira, P. Singh, and J. B. Goodenough, “Glass-amorphous alkali-ion solid electrolytes and their performance in symmetrical cells,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, no. 3, pp. 948–954, 2016.
- [56] T. Holzmann *et al.*, “ $\text{Li}_{0.6}[\text{Li}_{0.2}\text{Sn}_{0.8}\text{S}_2]$ – a layered lithium superionic conductor,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, no. 8, pp. 2578–2585, 2016.
- [57] Y. Kato *et al.*, “High-power all-solid-state batteries using sulfide superionic conductors,” *Nat. Energy*, vol. 1, no. 4, p. 16030, Mar. 2016.
- [58] Y. Tang, Y. Zhang, W. Li, B. Ma, and X. Chen, “Rational material design for ultrafast rechargeable lithium-ion batteries,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 44, no. 17, pp. 5926–5940, 2015.
- [59] G. Sahu *et al.*, “A high-conduction Ge substituted Li_3AsS_4 solid electrolyte with exceptional low activation energy,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 27, p. 10396, 2014.
- [60] Z. Deng, B. Radhakrishnan, and S. P. Ong, “Rational Composition Optimization of the Lithium-Rich $\text{Li}_3\text{OCl}_{1-x}\text{Br}_x$ Anti-Perovskite Superionic Conductors,” *Chem. Mater.*, vol. 27, no. 10, pp. 3749–3755, May 2015.
- [61] J. Li, C. Ma, M. Chi, C. Liang, and N. J. Dudney, “Solid Electrolyte: the Key for High-Voltage Lithium Batteries,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 5, no. 4, p. 1401408, Feb. 2015.
- [62] J. Schwenzel, V. Thangadurai, and W. Weppner, “Developments of high-voltage all-solid-state thin-film lithium ion batteries,” *J. Power Sources*, vol. 154, no. 1, pp. 232–238, Mar. 2006.
- [63] J. Garcia-Barriocanal *et al.*, “Colossal Ionic Conductivity at Interfaces of Epitaxial $\text{ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3/\text{SrTiO}_3$ Heterostructures,” *Science (80-.)*, vol. 321, no. 5889, pp. 676–680, Aug. 2008.
- [64] M. Sillassen, P. Eklund, N. Pryds, E. Johnson, U. Helmersson, and J. Böttiger, “Low-Temperature Superionic Conductivity in Strained Ytria-Stabilized Zirconia,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 20, no. 13, pp. 2071–2076, May 2010.
- [65] R. A. De Souza, A. Ramadan, and S. Hörner, “Modifying the barriers for oxygen-vacancy migration in fluorite-structured CeO_2 electrolytes through strain: a computer simulation study,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 1, pp. 5445–5453, 2012.
- [66] M. Kubicek, Z. Cai, W. Ma, B. Yildiz, H. Hutter, and J. Fleig, “Tensile Lattice Strain Accelerates Oxygen Surface Exchange and Diffusion in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ Thin Films,” *ACS Nano*, vol. 7, no. 4, pp. 3276–3286, Apr. 2013.
- [67] B. Yildiz, “‘Stretching’ the energy landscape of oxides—Effects on electrocatalysis and diffusion,” *MRS Bull.*, vol. 39, no. 02, pp. 147–156, Feb. 2014.
- [68] A. Goyal, S. R. Phillpot, G. Subramanian, D. A. Andersson, C. R. Stanek, and B. P. Uberuaga, “Impact of homogeneous strain on uranium vacancy diffusion in uranium dioxide,” *Phys. Rev. B*, vol. 91, no. 9, p. 094103, Mar. 2015.
- [69] S. Lee, W. Zhang, F. Khatkhatay, Q. Jia, H. Wang, and J. L. MacManus-Driscoll, “Strain Tuning and Strong Enhancement of Ionic Conductivity in $\text{SrZrO}_3\text{-RE}_2\text{O}_3$ (RE = Sm, Eu,

- Gd, Dy, and Er) Nanocomposite Films,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 25, no. 27, pp. 4328–4333, Jul. 2015.
- [70] Q. Su, D. Yoon, A. Chen, F. Khatkhatay, A. Manthiram, and H. Wang, “Vertically aligned nanocomposite electrolytes with superior out-of-plane ionic conductivity for solid oxide fuel cells,” *J. Power Sources*, vol. 242, pp. 455–463, Nov. 2013.
- [71] C. Tealdi, J. Heath, and M. S. Islam, “Feeling the strain: enhancing ionic transport in olivine phosphate cathodes for Li- and Na-ion batteries through strain effects,” *J. Mater. Chem. A*, 2016.
- [72] R. Mouta and C. W. A. Paschoal, “Boosting Room-Temperature Li⁺ Conductivity via strain in solid electrolytes for Lithium-ion Batteries,” Mar. 2016.
- [73] C. Tealdi and P. Mustarelli, “Improving Oxygen Transport in Perovskite-Type LaGaO₃ Solid Electrolyte through Strain,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 51, pp. 29574–29582, Dec. 2014.
- [74] C. Tealdi and P. Mustarelli, “Improving Oxygen Transport in Perovskite-Type LaGaO₃ Solid Electrolyte through Strain,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 51, pp. 29574–29582, Dec. 2014.
- [75] T. J. Pennycook, M. J. Beck, K. Varga, M. Varela, S. J. Pennycook, and S. T. Pantelides, “Origin of Colossal Ionic Conductivity in Oxide Multilayers: Interface Induced Sublattice Disorder,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 104, no. 11, p. 115901, Mar. 2010.
- [76] X. Guo, “Comment on ‘Colossal Ionic Conductivity at Interfaces of Epitaxial ZrO₂:Y₂O₃/SrTiO₃ Heterostructures,’” *Science (80-.)*, vol. 324, no. 5926, pp. 465–465, Apr. 2009.
- [77] J. L. MacManus-Driscoll, “Self-Assembled Heteroepitaxial Oxide Nanocomposite Thin Film Structures: Designing Interface-Induced Functionality in Electronic Materials,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 20, no. 13, pp. 2035–2045, Jun. 2010.
- [78] J. L. MacManus-Driscoll *et al.*, “Strain control and spontaneous phase ordering in vertical nanocomposite heteroepitaxial thin films,” *Nat. Mater.*, vol. 7, no. 4, pp. 314–320, Apr. 2008.
- [79] S. M. Yang *et al.*, “Strongly enhanced oxygen ion transport through samarium-doped CeO₂ nanopillars in nanocomposite films,” *Nat. Commun.*, vol. 6, p. 8588, Oct. 2015.
- [80] A. Lovell, “Scientific breakthrough reveals unprecedented alternative to battery power storage,” *University of Surrey - Press Release*, 2016. [Online]. Available: <http://www.surrey.ac.uk/mediacentre/press/2016/scientific-breakthrough-reveals-unprecedented-alternative-battery-power>. [Accessed: 13-Dec-2016].

APÊNDICE – ARTIGOS PUBLICADOS OU SENDO FINALIZADOS

O trabalho dessa tese rendeu duas publicações em revistas de alto impacto:

1. **“Concentration of charge carriers, migration, and stability in Li_3OCl solid electrolytes”**, com co-autoria de MSc. Maria Aguida Borges Melo, Dr. Eduardo Moraes Diniz e do Dr. Carlos William de Araújo Paschoal, publicado na revista Chemistry of Materials (IF = 9.4) em 2014. DOI: 10.1021/cm503717e .
2. **“ Li^+ interstitials as the charge carriers in superionic lithium-rich anti-perovskites”**, com co-autoria de Dr. Eduardo Moraes Diniz e do Dr. Carlos William de Araújo Paschoal, publicado no Journal of Materials Chemistry A (IF = 8.2) em 2016. DOI: 10.1039/c5ta07450a .

Há outro artigo correlato ao trabalho desta tese em processo de finalização e que *será submetido* em breve a uma revista de alto impacto:

3. **“Boosting room-temperature Li^+ conductivity via strain in solid electrolytes for lithium-ion batteries”**, com co-autoria do Dr. Carlos William de Araújo Paschoal, de 2016. arXiv:1603.04830v2 .

Há ainda outro artigo que foi publicado como resultado de um trabalho paralelo, não diretamente relacionado ao tema dessa tese:

4. **“Mechanism of luminescent enhancement in $\text{Ba}_2\text{GdNbO}_6:\text{Eu}^{3+}$ perovskite by Li^+ co-doping”**, de autoria do Dr. Marcos Vinicius dos Santos Rezende, com co-autoria de Dr. Mario Ernesto Giroldo Valério, de MSc. Rodolpho Mouta, Dr. Eduardo Moraes Diniz e do Dr. Carlos William de Araújo Paschoal, publicado no Journal of Luminescence (IF = 2.6), em 2014. DOI: 10.1016/j.jlumin.2014.09.034 .

Há um artigo em processo de finalização que *será submetido* em breve à revista Carbohydrate Polymer (IF = 4.2) como resultado de um trabalho paralelo, não diretamente relacionado ao tema dessa tese:

5. **“Chitosan-Edible Oil Based Materials as Upgraded Adsorbents for Textile Dyes”**, de autoria da MSc. Clayane Carvalho dos Santos, com co-autoria de MSc. Rodolpho Mouta, Dr. Manoel Carvalho Castro Junior, Dr. Cícero Wellington Brito Bezerra e outros.