



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

JOSIAS SANTOS PEREIRA

**TERMODINÂMICA E CINÉTICA DE PORTADORES DE CARGA
IÔNICA NO CÁTODO Li_2S**

São Luís – MA

2022

Josias Santos Pereira

**TERMODINÂMICA E CINÉTICA DE PORTADORES DE CARGA IÔNICA NO
CÁTODO Li_2S**

Dissertação submetida ao Programa de Pós Graduação
em Física da Universidade Federal do Maranhão como
parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre
em Física.

Orientador: Prof. Clenilton Costa dos Santos, Dr.

Coorientador: Prof. Rodolpho Mouta Monte Prado, Dr.

São Luís – MA

2022

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

Santos Pereira, Josias.

Termodinâmica e cinética de portadores de carga iônica
no cátodo Li_2S / Josias Santos Pereira. - 2022.
100 f.

Coorientador(a): Rodolpho Mouta Monte Prado.

Orientador(a): Clenilton Costa dos Santos.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em
Física/ccet, Universidade Federal do Maranhão, São Luís -
MA, 2022.

1. Baterias de Li-S. 2. Cátodo de Li_2S . 3.
Condutividade iônica. I. Costa dos Santos, Clenilton. II.
Mouta Monte Prado, Rodolpho. III. Título.

Josias Santos Pereira

Termodinâmica e cinética de portadores de carga iônica no cátodo Li_2S

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Cedric Rocha Leão, Dr.
Universidade Federal do ABC

Prof. Rodolpho Mouta Monte Prado, Dr.
Universidade Federal do Ceará

Prof. Diego Augusto Batista Barbosa, Dr.
Universidade Federal do Maranhão

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de qualificação que foi julgado adequado para como parte das exigências para obtenção do título de mestre em Física.

Prof. Dr. Manoel Messias Ferreira Júnior
Coordenador do Programa

Prof. Dr. Clenilton Costa dos Santos
Orientador

São Luís, 29 de setembro de 2022.

Este trabalho é dedicado aos meus pais.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais e à minha irmã por sempre estarem comigo dando todo apoio necessário.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Clenilton Costa dos Santos, que me deu todo suporte para o desenvolvimento do projeto de pesquisa desta dissertação.

Ao meu coorientador, Prof. Dr. Rodolpho Mouta Monte Prado, que ajudou a desenvolver este trabalho de pesquisa e por ter me acompanhado desde os primeiros anos da minha graduação me ajudando no desenvolvimento da minha vida acadêmica.

Aos meus amigos e colegas, Jherfson, Mariana, Micael, Virna, João, Marcelo que fiz ao longo de todos esses anos que fiz parte do laboratório LEVI e outros que conheci durante a vivência de mestrado e na UFMA.

Às minhas amigas Ellen e Lara.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

RESUMO

Baterias são sistemas que armazenam energia eletroquímica e podem ser recarregáveis ou não. As baterias de íons de lítio são recarregáveis e têm sido aplicadas de forma muito eficiente principalmente em equipamentos eletrônicos, devido a sua alta densidade de potência e de energia, tanto gravimétrica quanto volumétrica. Nos últimos anos, a atenção tem se voltado para o desenvolvimento de veículos elétricos, nos quais baterias de íon de lítio baseadas nos cátodos $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ (NMC), $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ (NCA) ou LiFePO_4 (LFP) fornecem energia para o motor elétrico do veículo, sem emissão de poluentes na atmosfera. O mercado de veículos elétricos é multibilionário, com perspectiva de investimentos de 70 bilhões de dólares para 2026. No entanto, para aplicação em veículos elétricos, as baterias de íons de lítio ainda deixam a desejar em relação densidade de energia e custo de fabricação. Recentemente, as baterias de lítio-enxofre (Li-S) têm se destacado por causa da sua alta densidade de energia tanto gravimétrica (2500 Wh/kg) quanto volumétrica (2800 Wh/L). Entretanto, elas apresentam alguns problemas relacionados à dissolução de polissulfetos no eletrólito, formação de dendritos no ânodo, e baixas condutividades iônica e eletrônica do cátodo (tipicamente S_8). Neste trabalho, estudamos o cátodo de Li_2S (capacidade específica teórica de 1166 mAh/g) para aplicação em baterias de Li-S, investigando de formas qualitativa e quantitativa os portadores de carga e os mecanismos de transportes relevantes para condutividade iônica de Li^+ , através de uma combinação de modelagem computacional clássica – baseada em campo de força, utilizando o programa GULP – e cálculos analíticos de termodinâmica estatística e cinética. Também investigamos a viabilidade da aplicação de deformação biaxial como alternativa para melhorar a condutividade iônica do Li_2S , o que é fundamental para que possa ser aplicado comercialmente.

Palavras-chave: Baterias de Li-S. Condutividade iônica. Cátodo de Li_2S .

ABSTRACT

Batteries are systems that store electrochemical energy and may be rechargeable or non-rechargeable. Lithium-ion batteries are rechargeable and have been applied very efficiently, mainly in electronic equipment, due to their high power and high gravimetric and volumetric energy density. In recent years, attention has focused on the development of electric vehicles, in which lithium-ion batteries based on $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ (NMC), $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ (NCA) or LiFePO_4 (LFP) cathodes provide energy for the vehicle's electric motor, without emission of pollutants into the atmosphere. The electric vehicles are a multi-billion dollar market, with an investment perspective of 70 billion dollars for 2026. However, for application in electric vehicles, lithium-ion batteries still fall short in terms of energy density and manufacturing cost. Recently, lithium-sulfur (Li-S) batteries have stood out because of their enhanced energy density, both gravimetric (2500 Wh/kg) and volumetric (2800 Wh/L). However, they present some problems related to the dissolution of polysulfides in the electrolyte, formation of dendrites at the anode, and low ionic and electronic conductivities of the cathode (typically S_8). In this work, we study the Li_2S cathode (theoretical specific capacity of 1166 mAh/g) for application in Li-S batteries, qualitatively and quantitatively investigating the charge carriers and transport mechanisms relevant to Li^+ ionic conductivity, through a combination of classical computational modeling – based on a force-field, using the GULP program – and analytical calculations of statistical and kinetic thermodynamics. We also investigated the feasibility of applying biaxial strain as an alternative to improve the ionic conductivity of Li_2S , which is essential for it to be commercially applied.

Keywords: Li-S batteries. Ionic conductivity. Li_2S cathode.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Evolução das baterias primárias e secundárias desde o ano 1800 até os dias atuais. Os anos em destaque foram onde aconteceram descobertas importantes que permitiram avanços na tecnologia das baterias.	17
Figura 2 – Comparação entre os diferentes tipos de cátodos para aplicação em baterias de íon de lítio usadas atualmente. Nas pontas de cada hexágono (lendo no sentido horário) temos as seguintes perspectivas: energia específica (capacidade), potência específica, segurança, desempenho, vida útil e custo. Quanto mais próximo da ponta cada perspectiva estiver, mais desejável para a aplicação comercial o material é sob essa perspectiva.	18
Figura 3 – a) Vendas globais anuais de EVs e veículos que utilizam motor de combustão interna (ICE, do inglês internal combustion engine). b) Frota global de veículos ICE e EVs nas ruas. A linha amarela representa as porcentagens para EVs.	20
Figura 4 – a) Vendas globais anuais de EVs por mercado [22]. b) Preço da LIB e perspectivas de demanda [23].	20
Figura 5 – Processos de a) descarga e b) carga de uma bateria de Li-S.	22
Figura 6 – Condutividade iônica do Li_2S : a) sem dopagem e b) com dopagem. c) Mobilidade das vacâncias e interstícios de Li^+ no Li_2S dopado com várias porcentagens de LiCl e LiF , respectivamente; as linhas são os ajustes dos pontos das respectivas mobilidades. A área sombreada de laranja corresponde a faixa de erro nos valores da mobilidade efetiva de interstícios (aproximadamente até uma ordem de grandeza maior), por causa da incerteza na quantidade de LiF adicionado que de fato se dissolveu no Li_2S	25
Figura 7 – Representação do modelo de casca. a) Representação de um íon não polarizado. b) Representação de um íon polarizado.	28
Figura 8 – Interação entre dois íons pelo modelo de casca.	28
Figura 9 – Representação unidimensional das densidades eletrônicas de dois átomos. a) Sem superposição. b) Com superposição.	29
Figura 10 – Dependência do potencial e do gradiente do potencial de Born-Mayer para as interações Li-S e S-S no Li_2S . Usamos os seguintes valores para os parâmetros da intensidade e alcance das interações: $A_{\text{Li,S}} = 345.0519 \text{ (eV)}$, $A_{\text{S,S}} = 22764.3000 \text{ (eV)}$, $\rho_{\text{Li,S}} = 0.39223 \text{ (\AA)}$, $\rho_{\text{S,S}} = 0.18900 \text{ (\AA)}$	30

Figura 11 – a) Função erro, $\text{erf}(d)$, e função erro complementar, $\text{erfc}(d)$. b) Potencial de Coulomb ϕ_{coulomb} sentido por um íon qualquer do cristal devido a um íon de lítio de carga $+e$ a uma distância d desse primeiro íon. A decomposição desse potencial nos potenciais de curto e longo alcance também é mostrada.	33
Figura 12 – Fluxograma para parametrização de materiais utilizando o código GULP.	35
Figura 13 – Trecho do arquivo de entrada com destaque para as informações fornecidas para certa configuração. As marcações e o texto em vermelho são meramente explicativos e não fazem parte do arquivo.	36
Figura 14 – Trecho do arquivo de entrada com destaque para os parâmetros ajustáveis fornecidos. As marcações e o texto em vermelho são meramente explicativos e não fazem parte do arquivo.	36
Figura 15 – Trecho do arquivo de entrada com destaque para as <i>keywords</i> fornecidas. A marcação e o texto em vermelho são meramente explicativos e não fazem parte do arquivo.	37
Figura 16 – À esquerda temos uma vacância representada pelo círculo azul tracejado e à direita a representação de um interstício.	40
Figura 17 – À esquerda temos a representação de uma impureza intersticial e à direita a representação de uma impureza substitucional. A impureza foi representada em cinza nos dois casos.	40
Figura 18 – À esquerda temos a representação do defeito de Frenkel e à direita a representação do defeito de Schottky.	40
Figura 19 – A mobilidade foi calculada para a posição A considerando apenas primeiros vizinhos. As linhas amarelas são os possíveis caminhos que a vacância pode migrar.	52
Figura 20 – A mobilidade foi calculada para a posição A considerando apenas primeiros vizinhos. As linhas amarelas são os possíveis caminhos que a vacância pode migrar.	55
Figura 21 – A mobilidade foi calculada para a posição A considerando apenas primeiros vizinhos. As linhas amarelas são os possíveis caminhos que a vacância pode migrar.	56
Figura 22 – A mobilidade foi calculada para a posição A considerando apenas primeiros vizinhos. As linhas amarelas são os possíveis caminhos que a vacância pode migrar.	57

Figura 23 – A mobilidade de S^{2-} para a migração longa foi calculada para a posição A considerando apenas primeiros vizinhos. As linhas vermelhas são os possíveis caminhos que a vacância pode migrar.....	58
Figura 24 – A mobilidade de S^{2-} para a migração curta foi calculada para a posição A considerando apenas primeiros vizinhos. As linhas vermelhas são os possíveis caminhos que a vacância pode migrar.....	59
Figura 25 – Parâmetro de rede do Li_2S em função da temperatura. A curva preta representa o parâmetro de rede calculado neste trabalho e os demais símbolos, os parâmetros de rede experimentais. Todas as barras de erro ou não foram fornecidas na respectiva referência original ou são menores que os símbolos representando os dados nesta figura.	67
Figura 26 – Coeficiente de expansão térmica do Li_2S em função da temperatura. A curva vermelha é o coeficiente de expansão térmica experimental calculado a partir do parâmetro de rede experimental da referência [62] para o intervalo de 50 – 300 K. E a curva preta é o coeficiente de expansão térmica teórico calculado a partir da otimização do parametro rede para o intervalo de 0 – 600 K.	68
Figura 27 – Módulo de bulk em função da temperatura. O ponto com barra de erro é o modulo de bulk a 15 K e 300 K calculados a partir de constantes elásticas experimentais.	69
Figura 28 – Dependência das constantes elásticas calculadas em função da temperatura. As esferas com suas respectivas barras de erro correspondem aos valores experimentais. O erro em C_{11} , a partir de 300 K, é de 1% e em C_{12} é de 7%, em 300 K.	70
Figura 29 – Dependência com a temperatura dos modos vibracionais Raman, longitudinal ótico (LO), transversal ótico (TO), longitudinal acústico e transversal acústico calculados.	71
Figura 30 – Calor específico a volume constante por fórmula unitária em função da temperatura para o Li_2S , à pressão ambiente. As esferas verdes são os valores correspondentes calculados, a linha azul é o limite de Dulong-Petit para altas temperaturas com $n = 3$. A curva em magenta é o calor específico a volume constante, calculado pelo método DFPT (Density Functional Perturbation Theory), disponível no site <i>Materials Project</i>	72
Figura 31 – Energia de Gibbs e entalpia da rede em função da temperatura, à pressão atmosférica.....	73

Figura 32 – Dependência da energia de Helmholtz com a temperatura. A linha vermelha é a energia de Helmholtz calculada neste trabalho e a linha preta é a energia de Helmholtz calculada por DFT, disponível no site <i>Materials Project</i>	74
Figura 33 – Energia de Gibbs de formação de defeito para vacância de S^{2-} , vacância de Li^+ e interstício de Li^+ no Li_2S em função da temperatura.....	75
Figura 34 – a) Configuração otimizada para a vacância de Li^+ no Li_2S . b) Configuração otimizada para o interstício de Li^+ no Li_2S . As esferas vermelhas representam os íons de S^{2-} e as esferas azuis os íons de Li^+	76
Figura 35 – Energia de Gibbs e entalpia de formação dos defeitos compostos neutros dissociados e associados investigados em função da temperatura. A energia de Gibbs e a entalpia de formação está dividida pelo número de defeitos. Nas configurações investigadas de primeiros vizinhos dos defeitos de Schottky associados, os átomos semitransparentes representam onde as vacâncias que foram criadas.	79
Figura 36 – Dependência com a temperatura do número vacâncias e interstícios por fórmula unitária devido aos defeitos de Frenkel de Li^+ e de Schottky dissociados no Li_2S	80
Figura 37 – Número de defeitos de Schottky associados, por fórmula unitária, para as quatro configurações investigadas na Figura 35. Os valores de z_1 e w_1 utilizados para os respectivos defeitos de Schottky foram: Schottky 1, $z_1 = 8$ e $w_1 = 3$; Schottky 2, $z_1 = 8$ e $w_1 = 3$; Schottky 3, $z_1 = 8$ e $w_1 = 2$; e Schottky 4, $z_1 = 8$ e $w_1 = 2$. Números de defeitos inferiores a 10^{-24} por fórmula unitária não são mostrados por que correspondem a menos de 1 defeito por pastilha cerâmica típica usada para obter experimentalmente a condutividade – ou seja, na prática, em média, não há nenhum defeito desse tipo no material.	81
Figura 38 – Razão entre o número de vacâncias de Li^+ , por fórmula unitária, associadas e dissociadas devido ao defeito de Schottky.	81
Figura 39 – Número de vacâncias total geradas a partir do defeito de Schottky de Li_2S e Frenkel de Li^+ em termos do tamanho do cristalito de Li_2S	82
Figura 40 – Caminhos de migração de vacância de Li^+ investigados para o Li_2S . A energia de Gibbs de migração dos respectivos caminhos está em ordem crescente de energia e é dada pela seguinte sequência: $g_{V1}^m < g_{V2}^m < g_{V3}^m$	83

Figura 41 – Caminhos de migração de interstício Li^+ investigados para o Li_2S . A energia de Gibbs de migração dos respectivos caminhos está em ordem crescente de energia e é dada pela seguinte sequência: $g_{I1}^m < g_{I2}^m < g_{I3}^m$	83
Figura 42 – Energia de Gibbs de migração e entalpia de migração em função da temperatura para os três caminhos possíveis para vacâncias e os outros três caminhos para interstícios. A letra “I” refere-se a um caminho de migração de interstício de Li^+ , enquanto a letra “V” refere-se a um caminho de migração de vacância de Li^+	84
Figura 43 – Barreira de migração de vacâncias para o caminho V1. Em verde temos um íon de Li^+ que sai da configuração inicial, passa pelo ponto de sela e chega ao ponto final da migração. Essa migração pode se repetir indefinidamente pelo material.	85
Figura 44 – Barreira de migração de interstício de Li^+ para o caminho I1. Em verde temos um íon de Li^+ inicialmente em sua configuração intersticial estável, da qual ele sai, passa pelo ponto de sela e chega ao ponto final da migração (um ponto regular da rede). Simultaneamente, há o movimento coordenado do lítio que estava na posição regular da rede: ele sai de sua posição inicial, vai para uma configuração de ponto de sela, e chega a uma posição intersticial estável. Essa migração coordenada envolvendo dois íons de Li^+ vizinhos (um em uma posição regular da rede e outro em uma posição intersticial) pode se repetir indefinidamente pelo material... ..	85
Figura 45 – Energia de Gibbs de migração de vacâncias de S^{2-} e barreira de migração das respectivas vacâncias. Os círculos tracejados em vermelho representam a posição de uma vacância. Essa migração pode se repetir indefinidamente pelo material.	86
Figura 46 – a) Mobilidade de vacâncias de Li^+ e S^{2-} e interstícios de Li^+ . b) Difusividade de vacâncias de Li^+ e S^{2-} e interstícios de Li^+ calculadas a partir da relação de Einstein: $D = k_B \mu T / e$, onde e é a carga elementar.	87
Figura 47 – Condutividade iônica de vacâncias de Li^+ devido a defeitos de Schottky, Frenkel e um dopante divalente com carga $2+$. A reta em preto é a condutividade iônica para o caso sem dopagem e as demais curvas para o caso com dopagem, em que o número de dopantes divalentes por fórmula unitária varia de 10^{-11} até 10^{-7}	88
Figura 48 – Condutividade iônica de interstícios de Li^+ devido a defeitos de Frenkel e a um dopante ou impureza intersticial x capaz de gerar interstícios de Li^+ . A reta em laranja é a condutividade iônica para o caso sem dopagem e a vermelha e azul correspondem a um percentual de um dopante x de 0,11% e 0,25%, respectivamente.....	88

Figura 49 – Dependência da energia de formação do defeito de Frenkel e Schottky em função da deformação biaxial aplicada.	90
Figura 50 – Razão entre o número total de vacâncias por fórmula unitária para o Li_2S submetido a deformação biaxial e esse número para o caso sem deformação biaxial.....	91
Figura 51 – Dependência da energia de Gibbs de migração para o caminho V1 e I1 em função da deformação biaxial aplicada. O caminho V1 de migração de vacâncias possui dois caminhos possível, um no plano da aplicação da deformação biaxial (Paralelo) e outro na direção perpendicular ao plano de aplicação da deformação biaxial (Ortogonal).	92
Figura 52 – Razão entre a condutividade iônica de Li^+ para o Li_2S submetido a uma deformação biaxial e a condutividade iônica de Li^+ sem deformação biaxial. O caminho V1 (Ortogonal) corresponde a migração de vacâncias na direção perpendicular ao plano de aplicação da deformação biaxial e o caminho V1 (Paralelo) corresponde à migração de vacâncias paralela ao plano de aplicação da deformação biaxial.	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Diferentes tipos de materiais ativos para cátodo usados nas baterias de íon de lítio e as respectivas aplicações para cada tipo de bateria. [15–17] As siglas estão descritas no texto.	19
Tabela 2 – Parâmetros do modelo de íon rígido e de casca usados neste trabalho para os íons de lítio e enxofre, respectivamente.	66
Tabela 3 – Parâmetros do potencial de Buckingham usados neste trabalho.	66
Tabela 4 – Valores da energia de Gibbs de formação de defeitos pontuais no Li_2S para a temperatura de 0 K, 300 K e 600 K, em que foi utilizada a notação de Kröger-Vink para especificar cada defeito.	75

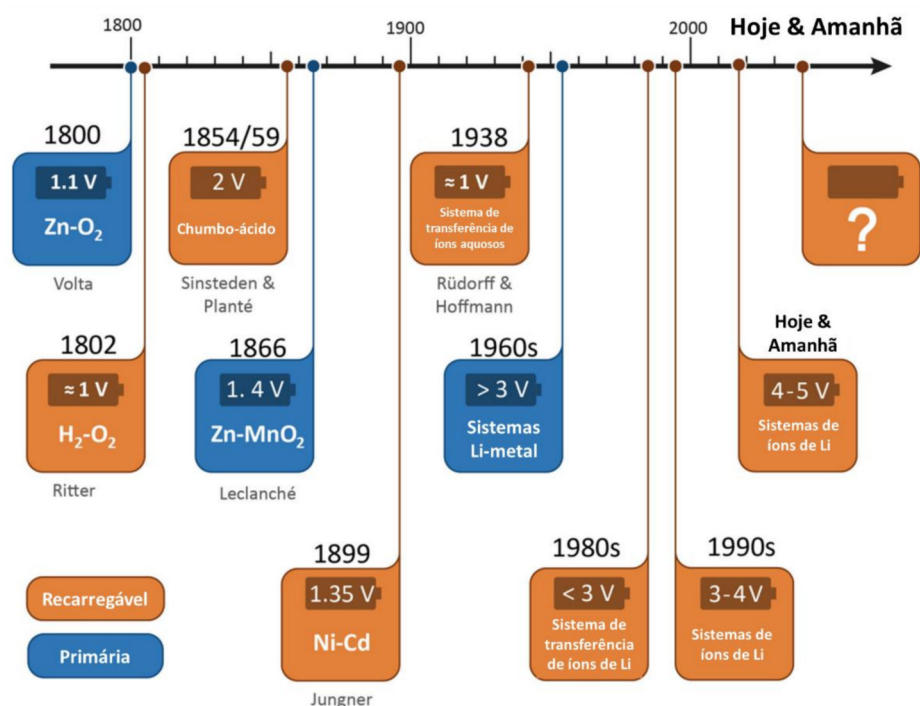
SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	Baterias de Lítio-Enxofre (Li-S)	21
1.2	Propriedades calculadas e experimentais do Li₂S relevantes para este trabalho	23
2	MÉTODOS COMPUTACIONAIS E FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	27
2.1	Modelo iônico	27
2.2	Potenciais de interação interiônicos	28
2.2.1	Interação de Born-Mayer	29
2.2.2	Interação de van der Waals	30
2.2.3	Interação de Coulomb	31
2.2.4	Potencial de Buckingham	33
2.3	Obtenção dos parâmetros	34
2.4	Minimização da energia da rede	38
2.5	Defeitos pontuais e compostos	38
2.6	Obtenção do número de defeitos por fórmula unitária <i>via</i> termodinâmica estatística	41
2.6.1	Número de defeitos de Frenkel de Li ⁺ no Li ₂ S por fórmula unitária	42
2.6.2	Número de defeitos de Schottky no Li ₂ S por fórmula unitária	44
2.6.3	Número de defeitos de Schottky dissociados e associados no Li ₂ S por fórmula unitária	47
2.7	Modelo analítico para o cálculo da condutividade de Li⁺ no Li₂S	51
2.7.1	Cálculo da mobilidade de vacâncias de Li ⁺ no Li ₂ S	52
2.7.2	Cálculo da mobilidade de interstícios de Li ⁺ no Li ₂ S	55
2.7.3	Cálculo da mobilidade de vacâncias de S ²⁻ no Li ₂ S	57
2.7.4	Condutividade de Li ⁺ no Li ₂ S sem deformação biaxial	59
2.7.5	Condutividade de Li ⁺ paralela à aplicação da deformação biaxial	62
2.7.6	Condutividade de Li ⁺ ortogonal à aplicação da deformação biaxial	64
3	RESULTADOS E DISCUSSÕES	66
3.1	Parametrização utilizada	66
3.2	Comparação entre as propriedades calculadas e as experimentais	67
3.3	Energia de Gibbs da rede	72
3.4	Defeitos pontuais carregados	74
3.5	Defeitos compostos neutros dissociados e associados	76
3.6	Número de vacâncias e interstícios de Li⁺ por fórmula unitária	79
3.7	Transporte de portadores de cargas e condutividade teórica	82
3.8	Deformação biaxial para aumentar a condutividade iônica de Li⁺ no Li₂S	89
4	CONCLUSÃO	93
	REFERÊNCIAS	95

1 INTRODUÇÃO

Baterias, em geral, são sistemas de armazenamento de energia eletroquímica [1]. Durante o uso de uma bateria, a energia é armazenada ou liberada por meio de reações eletroquímicas que transformam a energia química em energia elétrica, fazendo um determinado dispositivo funcionar [2]. As baterias podem ser classificadas em dois tipos: primárias e secundárias. As primárias não são recarregáveis, podendo ser utilizada apenas um vez, pois os materiais dentro da bateria mudam irreversivelmente durante o processo de descarga [3]. Essas baterias são baratas, de fácil acesso, fácil uso, possuem boa vida útil, alta densidade de energia com baixas ou moderadas taxas de descarga; estão presentes em relógios, rádios, lanternas, brinquedos etc. e os tipos mais populares são as de zinco-carbono (Zn-C) e as alcalinas [4–6]. Já as secundárias são recarregáveis, o que possibilita o uso da mesma bateria por várias vezes. Os principais tipos de baterias secundárias existentes no mercado são as de chumbo-ácido (Pb), níquel-cádmio (NiCd), níquel-metal-hidreto (NiMH) e as de íon de lítio (Li-íon) [2,7,8]. Na Figura 1, podemos observar a evolução tanto das baterias primárias quanto das secundárias e a incógnita de novos tipos de baterias que podem ser desenvolvidas para o futuro.

Figura 1 – Evolução das baterias primárias e secundárias desde o ano 1800 até os dias atuais. Os anos em destaque foram onde aconteceram descobertas importantes que permitiram avanços na tecnologia das baterias.



Fonte: Adaptada de [9].

Dentre as baterias secundárias disponíveis no mercado, as de íon de lítio (LIBs) são as que oferecem maior densidade de energia. Isso resulta das características dos eletrodos, que oferecem uma voltagem de cerca de 3,7 V e possuem superior capacidade específica. Nas LIBs, o material ativo amplamente utilizado no eletrodo negativo (que chamaremos de “ânodo” por simplicidade) é o grafite, por possuir baixo potencial eletroquímico e excelente desempenho [10–13]. Já para o eletrodo positivo (que chamaremos de “cátodo” por simplicidade), há várias opções de materiais ativos sendo comercializados, destacando-se os seguintes: LiCoO_2 (LCO), LiMn_2O_4 (LMO), $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ (NMC), $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ (NCA) e LiFePO_4 (LFP). As diferentes composições e estruturas cristalinas resultam em diferentes graus de adequação a cada um dos principais critérios comerciais, como comparado nos gráficos de radar da Figura 2. Como diferentes aplicações exigem diferentes conjuntos de características, são essas características de cada material ativo que ditam seus usos comerciais mais comuns, como mostrado na Tabela 1.

Figura 2 – Comparação entre os diferentes tipos de cátodos para aplicação em baterias de íon de lítio usadas atualmente. Nas pontas de cada hexágono (lendo no sentido horário) temos as seguintes perspectivas: energia específica (capacidade), potência específica, segurança, desempenho, vida útil e custo. Quanto mais próximo da ponta cada perspectiva estiver, mais desejável para a aplicação comercial o material é sob essa perspectiva.



Fonte: Adaptada de [14].

Tabela 1 – Diferentes tipos de materiais ativos para cátodo usados nas baterias de íon de lítio e as respectivas aplicações para cada tipo de bateria. [15–17] As siglas estão descritas no texto.

Composto Químico	LCO	LMO	NMC	LFP	NCA
Comentários	Alta densidade de energia, potência limitada. Participação no mercado em queda.	Alta potência, menor capacidade, boa estabilidade térmica, ciclo de vida moderado.	Alta capacidade e alta potência, estão em alta no mercado, ciclo de vida e estabilidade térmica.	Alta potência, baixa capacidade, segura, boa estabilidade térmica, condições especiais de preparação.	Maior capacidade com potência moderada, bom ciclo de vida, estabilidade térmica moderada carregado, sensível à umidade descarregado.
Usos Comuns	Dispositivos eletrônicos portáteis como laptops, smartphones e câmeras digitais.	Dispositivos médicos, ferramentas elétricas, veículos elétricos.	Veículos elétricos, ferramentas elétricas sem fio, armazenamento de energia da rede elétrica.	Dispositivos portáteis e estacionários que precise de altas correntes de carga e resistência.	Veículos elétricos, dispositivos hospitalares, equipamentos industriais.

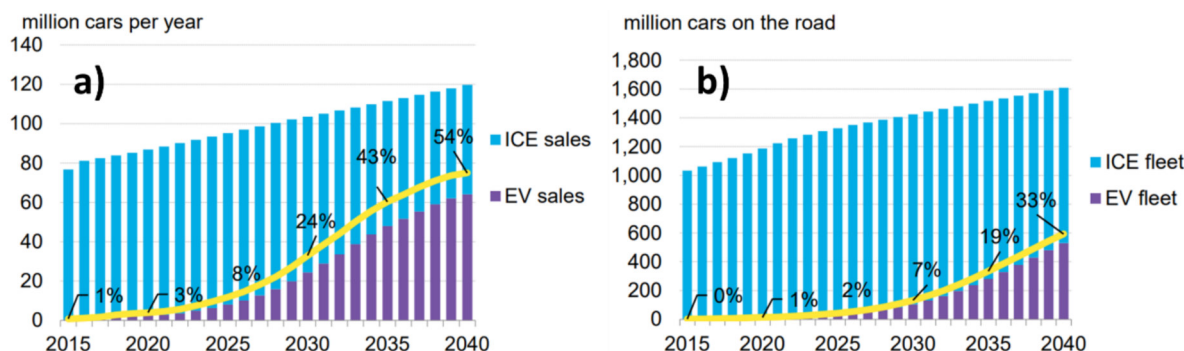
Fonte: Adaptada de [15–17].

Com a sua superioridade em termos de densidade de energia, as LIBs revolucionaram o mundo dos eletrônicos portáteis e recentemente vêm sendo aplicados em veículos elétricos – como alternativa à utilização de combustíveis fósseis – e no armazenamento de energia de fontes renováveis, como energia solar e energia eólica. Devido aos enormes benefícios que as LIBs trouxeram e ainda prometem trazer para a humanidade, o Prêmio Nobel de Química de 2019 foi para seus principais desenvolvedores. M. Stanley Whittingham (Universidade de Binghamton, EUA) foi laureado por ter desenvolvido o primeiro protótipo de baterias de íon de lítio, por volta do ano de 1970; John B. Goodenough (Universidade do Texas em Austin, EUA) pela descoberta do cátodo de LiCoO_2 (cátodo de intercalação de íons de lítio) em 1980, permitindo dobrar a voltagem da bateria, e Akira Yoshino (Universidade de Meijo, Japão) por ter desenvolvido, em 1985, a primeira bateria comercializável substituindo o ânodo de lítio metálico, da bateria de Whittingham, por coque de petróleo, que é um material feito de carbono e que permite a intercalação de íons de lítio, assim como o cátodo LiCoO_2 [18–20]. Nos anos seguintes, descobriram que o grafite, material também feito de carbono, poderia ser utilizado como ânodo nas LIBs. Assim, no ano de 1991, a Sony Corporation começou a comercializar em larga escala as LIBs.

Atualmente, veículos elétricos (EVs, do inglês *electric vehicles*) já respondem pela maior fatia do mercado de LIBs, impulsionados por esforços globais crescentes para desacelerar os impactos climáticos de combustíveis fósseis. O mercado dos veículos elétricos é multibilionário e com perspectivas de investimentos de 70 bilhões de dólares para 2026 [21]. De acordo com projeções mostradas na Figura 3a, em 2030, de todos os veículos vendidos no mundo, 24% serão elétricos e em 2040 irão representar 54% das vendas, sendo mais comercializados que os veículos movidos a motor de combustão interna. Já as projeções mostradas na Figura 3b indicam que a porcentagem de veículos elétricos nas ruas em 2030 será

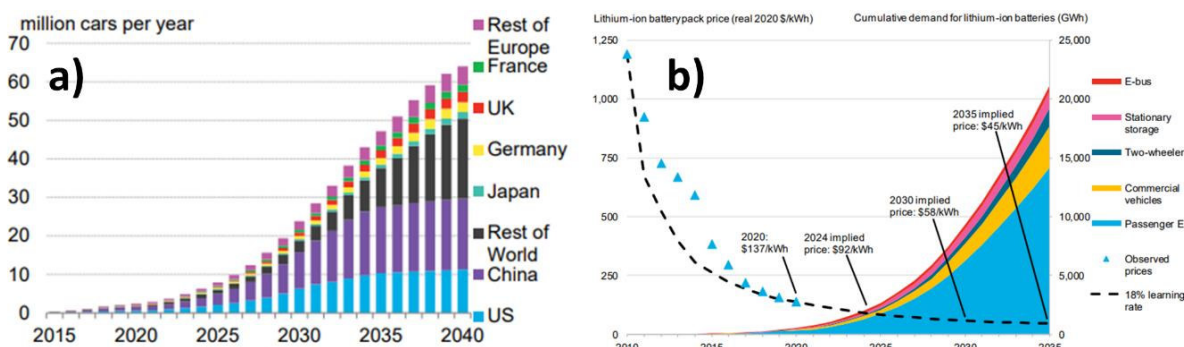
de 7% e em 2040 esse valor deve passar para 33%, mostrando que este é um mercado bastante promissor tanto do ponto de vista econômico quanto ambiental [22]. Essa tendência de crescimento é impulsionada majoritariamente por vendas de EVs de passageiros nos Estados Unidos e China, as duas principais econômicas do mundo, como mostrado na Figura 4 [22].

Figura 3 – a) Vendas globais anuais de EVs e veículos que utilizam motor de combustão interna (ICE, do inglês internal combustion engine). b) Frota global de veículos ICE e EVs nas ruas. A linha amarela representa as porcentagens para EVs.



Fonte: adaptada de [22].

Figura 4 – a) Vendas globais anuais de EVs por mercado [22]. b) Preço da LIB e perspectivas de demanda [23].



Fonte: adaptada de [22,23].

Paralelamente, o preço médio das LIBs para VEs apresenta uma tendência de queda, como pode ser observado na Figura 4b. Em 2020, o preço médio das LIBs era 137 USD/kWh, aproximadamente 89% mais baratas que no ano de 2010. A projeção feita mostrou a tendência da queda do preço do kWh, chegando ao valor de 92 USD/kWh já em 2024. Especialistas apontam que os veículos elétricos só se equiparam em preço em relação aos veículos que usam motor de combustão interna quando o preço por kWh é menor que 100 USD/kWh. Isso porque a bateria corresponde a uma parcela significativa do EV, onde o preço já chegou a custar quase 50% do veículo [23].

Mesmo com o crescimento do mercado dos EVs e a queda do preço das LIBs ao longo dos anos, essas baterias ainda precisam melhorar em termos de densidade de energia e custo

(ainda são relativamente caras). Para que a tendência na queda de preço das LIBs se concretize nos próximos anos, as pesquisas devem ser voltadas para o desenvolvimento e confecção de componentes que proporcionem baterias com maior densidade de energia, maior ciclo de vida, mais compactas, mais leves e mais baratas, isso utilizando elementos mais abundantes e bem mais baratos que Co, Mn e Ni (usados nos materiais ativos para cátodos listados na Tabela 1) [2].

Recentemente, parte significativa dos esforços por baterias com tais características têm se voltado para baterias de estado sólido, como alternativa para as que utilizam eletrólito líquido. Isso porque as baterias de estado sólido baseadas em lítio têm o potencial de oferecer maior durabilidade, maior densidade energética e maior segurança. Dentre elas, uma opção bastante promissora é a das baterias de lítio-enxofre (Li-S) de estado sólido, cujo funcionamento, qualidades, limitações e perspectivas serão discutidos a seguir.

1.1 Baterias de Lítio-Enxofre (Li-S)

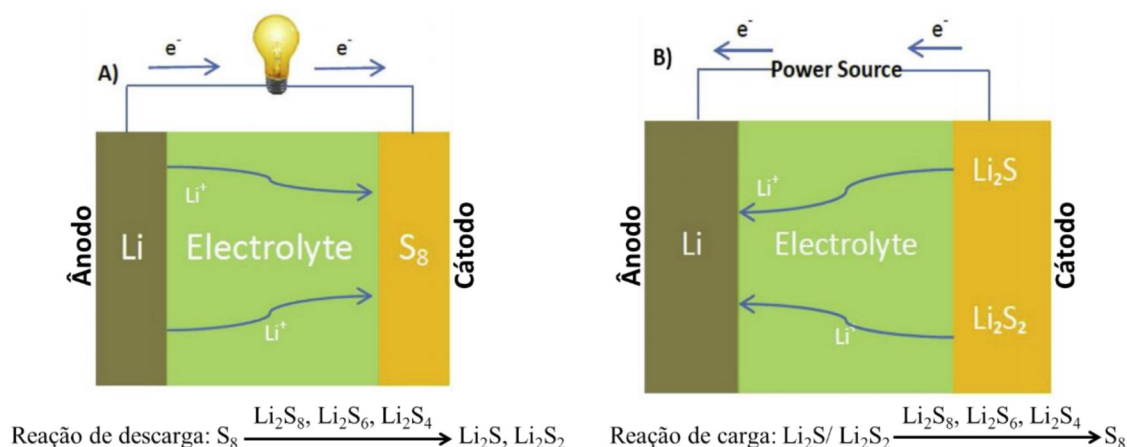
Os materiais catódicos comerciais citados na Tabela 1 são bem limitados em relação a capacidade de carga e à densidade de energia que conseguem oferecer à bateria. Esses materiais são conhecidos como cátodos de *intercalação/inserção*; eles possuem uma estrutura hospedeira, em que os íons de Li^+ são inseridos e removidos de maneira reversível sem que ocorra uma mudança drástica na estrutura cristalina do cátodo [24]. Em contrapartida, cátodos com outro princípio de funcionamento, os de *conversão*, tem sido propostos como alternativa por possuírem uma alta capacidade de carga, alta densidade de energia e também por serem mais baratos [25]. Cátodos de conversão sofrem redox de estado sólido durante os processos de litiação (descarga da bateria) e delitiação (carga da bateria). As reações de conversão durante o processo de litiação/delitiação formam novos produtos, que, muitas das vezes, são acompanhadas por mudanças drásticas na estrutura cristalina, com a quebra e recombinação das ligações químicas [24–26].

As baterias de lítio-enxofre (Li-S) utilizam o enxofre (S_8) como cátodo de conversão e nos últimos anos têm chamado bastante atenção como alternativa para a substituição das LIBs convencionais. Isso se dá porque as baterias de Li-S são mais baratas (devido à abundância do enxofre na Terra), leves e com capacidade de armazenar 5 vezes mais energia. Se forem utilizadas com eletrólito de sólido, podem solucionar o problema da inflamabilidade do eletrólito líquido, que é o maior problema das baterias convencionais do ponto de vista de segurança. A bateria de Li-S é tipicamente composta pelo ânodo de lítio metálico, um eletrólito (líquido ou sólido) e pelo cátodo de S_8 . O coletor de corrente do ânodo é o cobre e do cátodo é

o alumínio. Do ponto de vista teórico, o Li metálico é considerado o ânodo ideal, visto que possui o potencial eletroquímico mais negativo possível dentre materiais à base de lítio, densidade bem mais baixa que os outros metais ($\sim 0,59 \text{ g/cm}^3$) e uma altíssima capacidade específica de 3860 mAh/g. O cátodo S_8 possui menor capacidade específica teórica que o ânodo de Li metálico, mas ainda assim alta: 1673 mAh/g (para o LiCoO_2 , por exemplo, é 274 mAh/g). Assim, as baterias de Li-S poderiam alcançar uma densidade de energia gravimétrica e volumétrica de 2500 Wh/kg e 2800 Wh/L, respectivamente. A faixa de voltagem de operação das baterias de Li-S seria de 1,5-2,5 V vs Li/Li^+ (isto é, usando como referência o potencial eletroquímico do lítio metálico) [27–29].

Na Figura 5 temos as reações químicas que acontecem durante o processo de descarga e carga de uma bateria de Li-S. Durante o processo de descarga, o lítio metálico se oxida formando Li^+ e libera um elétron que se dirige para o coletor de corrente do ânodo. Esse elétron se desloca em direção ao coletor de corrente do cátodo através do circuito externo, gerando uma corrente elétrica, enquanto o íon de Li^+ é transportado através do eletrólito em direção ao cátodo. Quando os íons de Li^+ chegam ao cátodo, o S_8 se reduz e reage com os íons de Li^+ formando fases intermediárias, conhecidas como polissulfetos, até chegar em Li_2S_2 e Li_2S , quando a descarga da bateria é concluída [29]. O movimento dos elétrons é regido pela diferença de potencial elétrico, enquanto o movimento dos íons de Li^+ é regido pela diferença potencial químico entre os dois eletrodos. Durante o processo de carga da bateria, as reações são revertidas, formando o cátodo S_8 e o ânodo de lítio metálico novamente.

Figura 5 – Processos de a) descarga e b) carga de uma bateria de Li-S.



Fonte: Adaptada de [29].

Por outro lado, as baterias de Li-S apresentam problemas relacionados à formação de dendritos na superfície do ânodo de lítio metálico que podem perfurar o separador ocasionando curto-circuito, avalanche térmica, incêndio e possível explosão. Além disso, o cátodo de S_8

sofre de condutividade elétrica desprezível (5×10^{-30} S/cm a 25 °C), e a variação de volume do cátodo durante o processo de descarga-carga (transformação $S_8 \leftrightarrow Li_2S/Li_2S_2$) causa tensão mecânica no cátodo fazendo com que o material ativo perca o contato elétrico com o substrato condutor ou com o coletor de corrente. Outro grande problema das baterias de Li-S é a dissolução de polissulfetos intermediários (Li_2S_n ; $4 \leq n \leq 8$) no eletrólito durante o processo de descarga-carga, causando perda irreversível de materiais ativos (enxofre ativo), rápida diminuição da capacidade de energia da bateria e baixo número de ciclos, comprometendo a vida útil da bateria [27–33].

Uma alternativa para solucionar alguns problemas das baterias de Li-S seria utilizar o Li_2S (capacidade específica teórica de 1166 mAh/g) como cátodo de partida em vez de S_8 . Além de resolver o problema da expansão do volume do cátodo, o Li_2S proporcionaria a utilização de um ânodo livre de lítio (como grafite, Si, Sn etc.), resolvendo o problema de formação de dendritos e de segurança do ânodo. Outra vantagem é que o Li_2S possui ponto de fusão muito maior (938 °C) e densidade mais baixa (1,66 g/cm³) em relação ao enxofre (115 °C e 2,07 g/cm³, respectivamente). Isso faz com que o Li_2S tenha uma boa estabilidade térmica e possa ser produzido por diferentes métodos de sínteses de materiais nanoestruturados com temperaturas acima de 500 °C, para alcançar alto desempenho e custo-benefício, o que seria impossível para o cátodo de S_8 devido a sua instabilidade térmica. No entanto, o Li_2S também possui baixa condutividade eletrônica e iônica, e o efeito de transporte e dissolução de polissulfetos no eletrólito, que são os mesmos problemas existentes quando o cátodo de S_8 é usado. Além disso, a baixa condutividade eletrônica e iônica faz com que o Li_2S seja, em grande parte, eletroquimicamente inativo, necessitando de um alto potencial de carga para ativação no primeiro processo de carregamento. Este fator está diretamente relacionado ao tamanho da partícula, morfologia e cristalinidade do Li_2S empregado. Outro problema é que o Li_2S é higroscópico e seu manuseio e síntese devem ser realizados sob atmosfera inerte para evitar que o material reaja com a umidade do ar e produza sulfeto de hidrogênio (H_2S), um gás tóxico e corrosivo, o que tornaria o processo de síntese do Li_2S mais caro e complicado do que o do enxofre [34–40].

Na subseção abaixo, faremos uma breve revisão da literatura com as principais propriedades calculadas e experimentais do Li_2S que sejam relevantes para este trabalho.

1.2 Propriedades calculadas e experimentais do Li_2S relevantes para este trabalho

Moradabadi *et al.* estudaram a formação e a difusão de defeitos no Li_2S utilizando cálculos de DFT (Density Functional Theory). Entre os tipos de defeitos compostos neutros

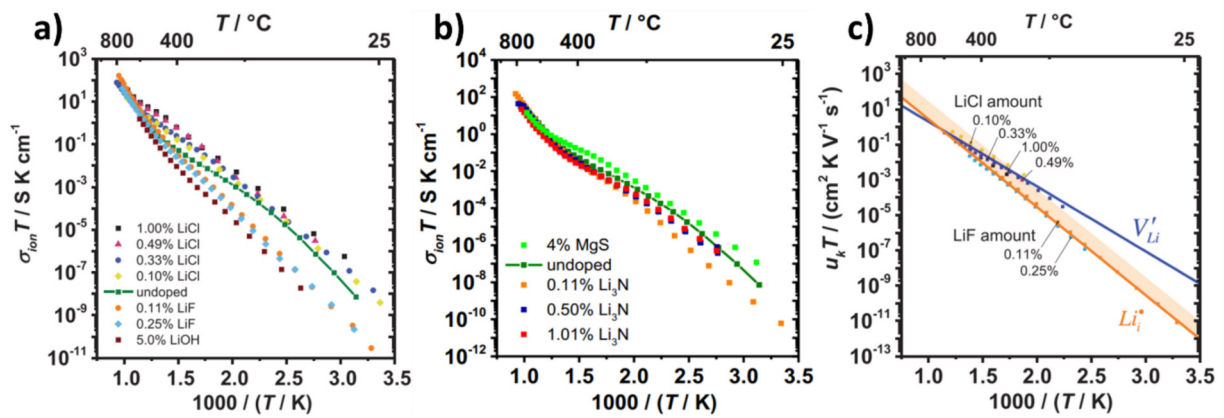
investigados, estão o de Schottky de Li_2S e o de Frenkel de Li^+ (ambos no estado associado), com energias de formação por defeito de 0,83 eV e 0,70 eV, respectivamente. Foram investigados, para o Li_2S , dois tipos de migração de defeitos: interstícios de Li^+ e vacâncias de Li^+ . A migração de interstícios de Li^+ ocorre por meio de mecanismo de troca, onde um íon de Li^+ que está na posição intersticial migra para uma posição regular empurrando o íon de Li^+ da posição regular para uma posição intersticial. A energia da barreira calculada para difusão de interstícios foi de 0,45 eV. A migração de vacâncias de Li^+ ocorre por meio de único salto, em que a energia da barreira calculada foi de 0,27 eV. Moradabadi *et al.* concluíram que a condutividade iônica no Li_2S pode ser tanto por interstícios de Li^+ quanto por vacâncias de Li^+ , sendo a de vacâncias mais favorável [41].

Em outro trabalho da literatura, usando cálculos de DFT, Kim *et al.* também investigaram os mecanismos de transporte no Li_2S , em que foi calculada a energia de formação, concentração e condutividade dos portadores de cargas. A energia de formação calculada para vacâncias de Li^+ e S^{2-} foi a mesma para ambas (1,31 eV), enquanto que a concentração desses defeitos termicamente ativados foi de $4,33$ e $2,16 \text{ cm}^{-3}$, respectivamente. A energia da barreira calculada para a migração de vacâncias de Li^+ e S^{2-} foi de 0,29 e 2,00 eV, respectivamente. De posse das concentrações e das energias da barreira de migração, foi estimada a condutividade iônica de vacâncias de Li^+ ($1,90 \times 10^{-26} \text{ S/cm}$) e S^{2-} ($3,29 \times 10^{-55} \text{ S/cm}$), em que o transporte de carga ocorre principalmente por meio de vacâncias de Li^+ . A baixa condutividade iônica foi atribuída à baixa concentração dos portadores de carga (vacâncias de Li^+ e S^{2-}) [42].

A investigação da química e do transporte de carga no Li_2S , por meio da técnica experimental de espectroscopia de impedância e de medidas de força eletromotriz para uma ampla faixa de temperatura e condições de dopagem, mostraram que os resultados obtidos podem ser modelados levando em conta a existência de defeitos de Frenkel, associação vacância-dopante e migração de interstícios e vacâncias de Li^+ . A condutividade iônica do Li_2S sem dopagem foi dividida em três regimes: regime I (altas temperaturas), onde a maior contribuição para a concentração de portadores de carga advém de um defeito intrínseco (defeito de Frenkel de Li^+); regime II (temperaturas intermediárias), onde um dopante extrínseco é que determina as concentrações de portadores de carga; e, regime III (baixas temperaturas), cuja a associação eletrostática faz com que o portador de carga iônico fique levemente preso ao sítio do dopante. A energia de ativação para os regimes I, II e III foi de 1,67 eV, 0,57 eV e 0,90 eV, respectivamente. Em amostras policristalinas de Li_2S dopadas com LiCl e MgS , para gerar vacâncias de Li^+ como portadores de carga, os resultados mostram que há uma melhora em relação a condutividade iônica de Li^+ , enquanto com a dopagem com LiF ,

LiOH e Li_3N , para gerar interstícios de Li^+ como portadores de carga, há uma leve piora na condutividade iônica, como pode ser observado na Figura 6a,b. Por outro lado, a Figura 6c mostra que a mobilidade efetiva das vacâncias de Li^+ e interstícios de Li^+ não possui mudança significativa, mesmo com a dopagem de LiCl e LiF . Para temperaturas acima de $600\text{ }^\circ\text{C}$, a mobilidade efetiva de interstícios Li^+ é maior que a mobilidade efetiva de vacâncias de Li^+ [43].

Figura 6 – Condutividade iônica do Li_2S : a) sem dopagem e b) com dopagem. c) Mobilidade das vacâncias e interstícios de Li^+ no Li_2S dopado com várias porcentagens de LiCl e LiF , respectivamente; as linhas são os ajustes dos pontos das respectivas mobilidades. A área sombreada de laranja corresponde a faixa de erro nos valores da mobilidade efetiva de interstícios (aproximadamente até uma ordem de grandeza maior), por causa da incerteza na quantidade de LiF adicionado que de fato se dissolveu no Li_2S .



Fonte: Adaptada de [43].

Os valores encontrados para entalpia de migração de vacâncias, levando em consideração amostras de Li_2S dopadas e não dopadas, ficou na faixa de 0,57 – 0,73 eV. Este resultado é muito maior em comparação com o valor de 0,27 e 0,29 eV calculados por DFT. Já a entalpia de migração de interstícios de Li^+ ficou na faixa de 0,99 – 1,01 eV, que está em desacordo com os valores 0,45 e 1,58 eV, também calculados por DFT. Em virtude da larga faixa de valores entalpias de ativação, a condutividade iônica de Li^+ no Li_2S pode variar em até quatro ordens de grandeza à temperatura ambiente a depender da dopagem utilizada. [43].

Em outro estudo envolvendo a dopagem do Li_2S com várias concentrações de MgS , $\text{Li}_{2-2x}\text{Mg}_x\text{S}$ ($0 \leq x \leq 0.2$), os autores relataram uma melhora na condutividade e uma diminuição da entalpia de ativação com o aumento da concentração de MgS [44]. Lorget *et al.* estudaram o crescimento de filmes finos de Li_2S através da técnica de deposição por *sputtering* sobre um substrato de MgO orientado ao longo do plano (100), e os resultados mostraram que a condutividade, para temperatura próxima à ambiente, é maior 3 a 4 ordens de grandeza em relação a amostras em *bulk* de Li_2S levemente dopadas; a energia de ativação para o filme fino de Li_2S foi de 0,6 eV [45].

Neste trabalho, utilizamos modelagem computacional estática clássica – baseada em campo de força, por meio do programa GULP – e cálculos analíticos de termodinâmica estatística e cinética para estudar os portadores de carga e os mecanismos de transporte de Li_2S , com o intuito de sugerir estratégias para aumentar sua condutividade iônica. Além disso, verificamos a viabilidade da aplicação de deformação biaxial como outra alternativa para melhorar a condutividade iônica do material, o que é fundamental para que possa ser aplicado comercialmente.

Nesta dissertação, usamos modelagem atomísticas clássica, baseada em campo de força, e cálculos analíticos de termodinâmica estatística, detalhados na seção 2, para compreender os principais fatores por trás da baixa condutividade iônica do Li_2S a temperaturas finitas e propor formas de aumentá-la. Então, investigamos o número de portadores de carga formados por diferentes mecanismos, a cinética de formação de defeitos intrínsecos, a mobilidade dos portadores de carga iônica e estimamos a condutividade iônica com base nas concentrações e mobilidades determinadas. Por fim, verificamos a viabilidade do uso de dopagem para aumentar a condutividade iônica e a viabilidade do uso de deformação biaxial para aumentar a condutividade iônica.

2 MÉTODOS COMPUTACIONAIS E FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A modelagem computacional de cristais iônicos pode ser feita utilizando cálculos quânticos (ou seja, partindo de “primeiros princípios”) ou clássicos, em que a escolha do método depende do tipo de material a ser modelado e do estudo a ser realizado [46]. O método empregado neste trabalho para a realização dos cálculos foi a modelagem clássica, visto que os custos de memória e processamento são mais baixos e o tempo computacional é bem menor em comparação com os cálculos a partir de primeiros princípios, principalmente quando a temperatura é levada em conta. Ainda assim, o fato de o Li_2S ter alto caráter iônico possibilita a obtenção de uma parametrização que reproduza muito bem as propriedades estruturais, vibracionais e elásticas desse material para um intervalo de temperaturas relativamente amplo (0 – 600 K). Portanto, a escolha pela modelagem clássica permite, neste caso, uma modelagem de alta qualidade a temperaturas finitas em um tempo hábil.

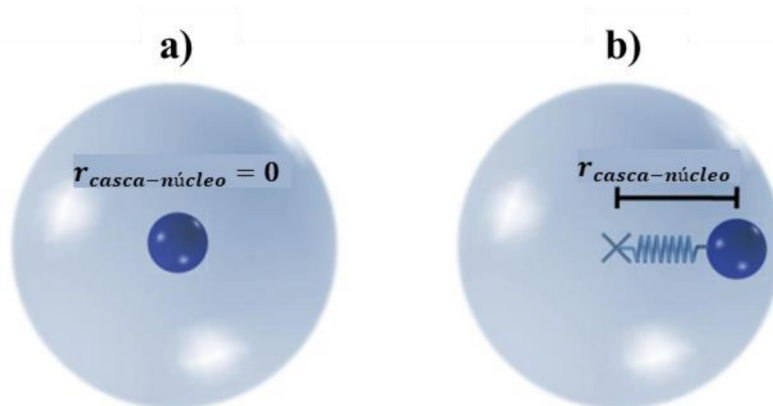
O processo de simulação clássica atômica estática, usada neste trabalho, consiste nas seguintes etapas: obter uma parametrização que descreva o material (o que engloba a adoção de um modelo iônico e de um potencial de interação entre os íons, cujas posições relativas entre si em geral são conhecidas); “otimizar” a estrutura cristalina, isto é, encontrar o conjunto de parâmetros de rede e coordenadas fracionárias correspondente ao mínimo de energia de Gibbs na temperatura em questão; e, por fim, realizar os cálculos que nos fornecerão as propriedades calculadas desejadas, a partir da energia da rede e suas derivadas. O termo ‘estática’ significa que efeitos cinéticos/dinâmicos não são simulados explicitamente, embora a sua contribuição seja levada em conta indiretamente através da contribuição vibracional harmônica para a energia de Gibbs, usando a aproximação quasi-harmônica; o ‘atômica’, que a modelagem é feita na escala atômica, ao contrário de modelagens de mesoescala ou macroescala. Os cálculos foram feitos utilizando o código GULP (General Utility Lattice Program) [47–49]. A seguir, descreveremos o modelo iônico e os potenciais interiônicos adotados para modelar o Li_2S .

2.1 Modelo iônico

Para o átomo mais polarizável (S), o modelo iônico utilizado neste trabalho foi o proposto por Dick e Overhauser [50], chamado de modelo de casca, em que os íons mais polarizáveis são considerados como sendo formados por um caroço (representando o núcleo e a nuvem eletrônica mais fortemente ligada a ele) de carga X e uma casca (representando a nuvem eletrônica mais fracamente ligada ao núcleo) de carga Y , tendo uma força harmônica restauradora entre eles de constante de mola k , como pode ser visto na Figura 7. Desta forma,

temos três parâmetros ajustáveis para cada íon descrito pelo modelo de casca: X , Y e k . Para o lítio, que é pouco polarizável, foi utilizado o modelo de íon rígido, onde o íon é considerado como sendo uma esfera maciça.

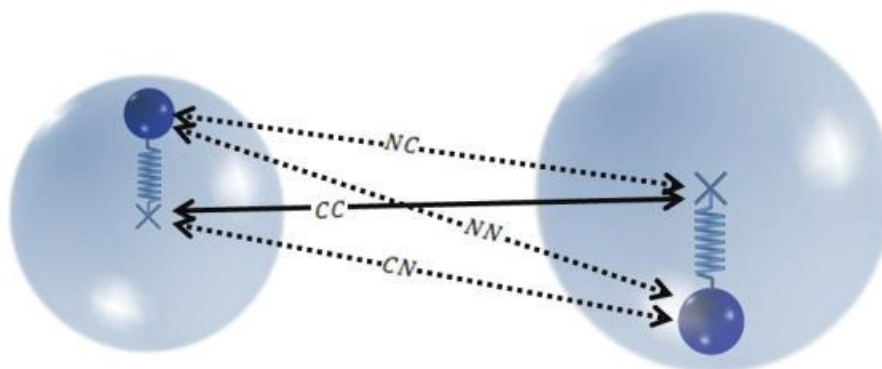
Figura 7 – Representação do modelo de casca. a) Representação de um íon não polarizado. b) Representação de um íon polarizado.



Fonte: Adaptada de [51].

Utilizando o modelo de casca, temos que as interações entre os íons podem ocorrer da forma casca-casca (CC), casca-núcleo (CN), núcleo-núcleo (NN) e núcleo-casca (NC), como ilustrado na Figura 8. No entanto, podemos desprezar as interações entre núcleo-núcleo, casca-núcleo e núcleo-casca devido à blindagem eletrostática, que a casca oferece a seu respectivo núcleo, sobrando apenas a interação casca-casca. Portanto, neste trabalho, considerou-se que todas as interações agindo sobre o íon mais polarizável (S) agiam apenas sobre a casca dele.

Figura 8 – Interação entre dois íons pelo modelo de casca.



Fonte: Adaptada de [51].

2.2 Potenciais de interação interiônicos

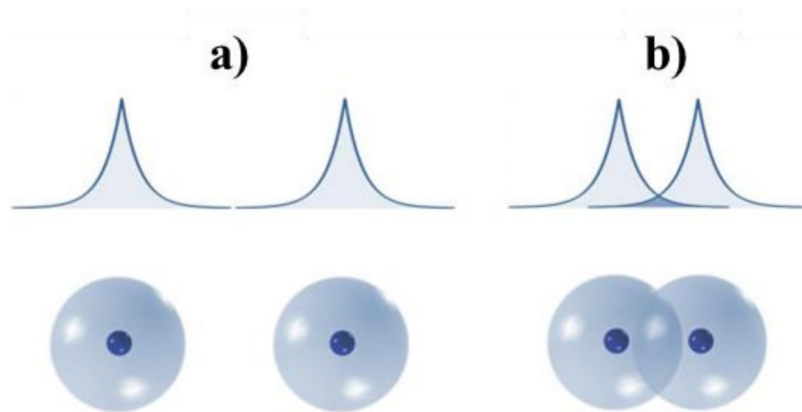
As interações entre os íons da rede podem ser descritas através das energias potenciais de interação entre eles, comumente chamadas de “potencias de interação”, ou simplesmente “potenciais”. Esses potenciais podem ser de curto (potencial de Buckingham) ou longo alcance (potencial eletrostático), de acordo com a dependência funcional deles com a distância entre os

íons envolvidos na interação. Nas seções seguintes descrevemos as interações mais relevantes presentes nos materiais estudados neste trabalho e suas expressões matemáticas, onde consideramos apenas interações de dois corpos.

2.2.1 Interação de Born-Mayer

Quando dois átomos se aproximam a ponto de haver superposição das suas nuvens eletrônicas (como ilustrado na Figura 9), estas tendem a se repelir. Esta interação é mais intensa quando os átomos estão próximos (com as nuvens eletrônicas superpostas) e menos intensa à medida que a distância vai aumentando (diminuição da superposição das nuvens eletrônicas). De tal modo, a superposição de nuvens eletrônicas de dois átomos aumenta a energia total do sistema, o que representa uma contribuição repulsiva para a interação [52].

Figura 9 – Representação unidimensional das densidades eletrônicas de dois átomos. a) Sem superposição. b) Com superposição.



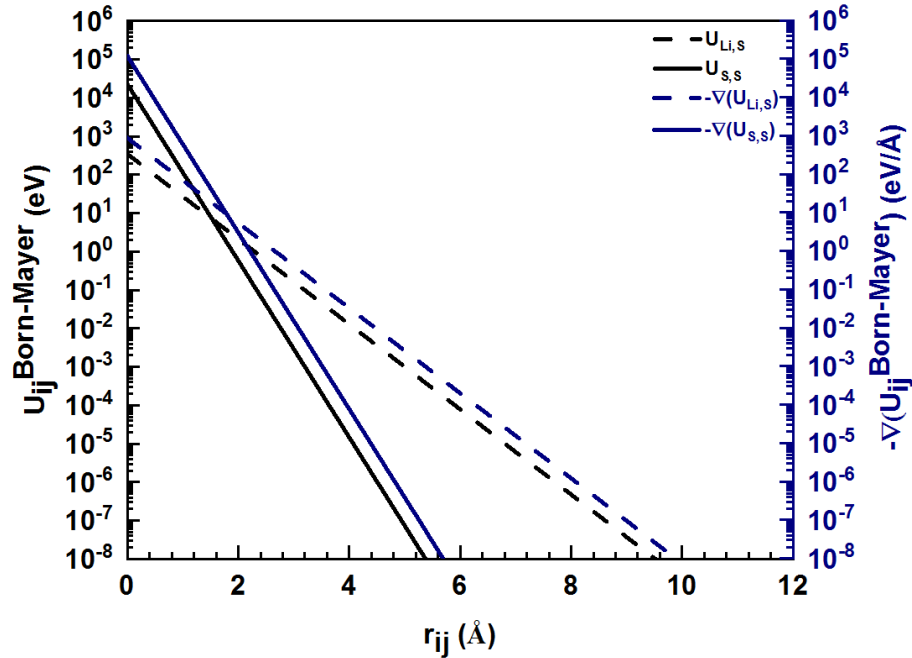
Fonte: Adaptada de [51].

O potencial de Born-Mayer (utilizado neste trabalho) é um potencial empírico que descreve bem essa interação repulsiva para cristais iônicos. Ele possui a seguinte forma funcional com a distância r_{ij} entre os íons i e j :

$$U_{ij}^{Born-Mayer} = A_{ij} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}\right); \quad i \neq j. \quad (1)$$

Neste potencial temos dois parâmetros ajustáveis: o A_{ij} , que determina a intensidade da interação, e o ρ_{ij} , que determina o alcance da interação. Ou seja, é de curto alcance e cai exponencialmente com a distância. Na modelagem realizada neste trabalho, a magnitude da energia de interação de Born-Mayer corresponde a aproximadamente 17% da magnitude da energia eletrostática total da rede. Na Figura 10, temos o gráfico do potencial e do gradiente do potencial de Born-Mayer, calculados neste trabalho, para as interações Li-S e S-S no Li_2S , em escala logarítmica, onde usamos o valor de $12\text{\AA}$ como raio de corte, visto que dentro dessa faixa a condição de convergência é satisfeita.

Figura 10 – Dependência do potencial e do gradiente do potencial de Born-Mayer para as interações Li-S e S-S no Li_2S . Usamos os seguintes valores para os parâmetros da intensidade e alcance das interações: $A_{\text{Li,S}} = 345.0519 \text{ (eV)}$, $A_{\text{S,S}} = 22764.3000 \text{ (eV)}$, $\rho_{\text{Li,S}} = 0.39223 \text{ (\AA)}$, $\rho_{\text{S,S}} = 0.18900 \text{ (\AA)}$.



Fonte: Própria autoria.

2.2.2 Interação de van der Waals

A força de interação de van der Waals é uma força de atração de curto alcance que atua entre átomos, íons e moléculas e que pode ser entendida considerando interações de natureza elétrica. Ao polarizar-se, o átomo, estando carregado ou não, gera um campo elétrico que pode induzir momentos de dipolos (deformação da nuvem eletrônica) nos íons vizinhos. A interação entre o momento de dipolo original e o induzido dá origem a uma força atrativa fraca chamada de força de interação de van der Waals. Esta força de interação independe da superposição entre as nuvens eletrônicas para poder existir [53].

A energia potencial associada à interação é proporcional à sexta potência do inverso da distância entre os dois átomos, como mostrado a seguir. Partiremos do fato que o campo elétrico gerado por um dipolo elétrico é inversamente proporcional ao cubo da distância entre os dois átomos:

$$\vec{E}_{\text{dipolo}} \propto \frac{\vec{p}_1}{r^3} . \quad (2)$$

Esse campo elétrico $\vec{E}_{\text{dipolo}}$ gerado pelo primeiro átomo induz no segundo átomo um momento de dipolo $\vec{p}_2$ proporcional ao $\vec{E}_{\text{dipolo}}$, de acordo com a expressão abaixo:

$$\vec{p}_2 \propto \alpha_2 \vec{E}_{\text{dipolo}} \propto \alpha_2 \frac{\vec{p}_1}{r^3} , \quad (3)$$

em que α_2 é a polarizabilidade do segundo átomo.

A energia potencial do dipolo é proporcional ao produto do momento de dipolo $\vec{p}_2$ com o campo elétrico agindo sobre o dipolo:

$$U_{12} \propto \vec{p}_2 \cdot \vec{E}_{dipolo} . \quad (4)$$

Substituindo a Equação (2) na Equação (4), temos:

$$U_{12} \propto \frac{\vec{p}_2 \cdot \vec{p}_1}{r^3} . \quad (5)$$

Por sua vez, substituindo a Equação (3) na Equação (5), obtemos finalmente a dependência com r^{-6} , que garante o curto alcance da interação:

$$U_{12} \propto \alpha_2 \frac{\vec{p}_1}{r^3} \cdot \frac{\vec{p}_1}{r^3} \propto \frac{\alpha_2 p_1^2}{r^6} . \quad (6)$$

Como o potencial depende do quadrado do momento de dipolo, a média temporal não é nula para a interação [46]. Podemos reescrever a Equação (6) de uma forma mais geral

$$U_{ij}^{Van\ de\ Walls} = -\frac{C_{ij}}{r_{ij}^6}; \quad i \neq j \quad (7)$$

em que C_{ij} é um parâmetro empírico positivo ajustável.

A magnitude da energia de interação de van der Walls contribui pouco para a energia total da rede (aproximadamente 2% da magnitude da energia eletrostática total da rede nas modelagens feitas neste trabalho) e só tem importância para pares de íons polarizáveis [51,53]. Neste trabalho, ela foi levada em conta apenas na interação S – S, mas não na interação Li – S, visto que o lítio é pouco polarizável.

Neste trabalho, o método de Soma de Ewald (discutido na próxima seção, 2.2.3) foi usado para computar a interação de van der Waals entre cada íon polarizável e os demais íons polarizáveis da rede.

2.2.3 Interação de Coulomb

A interação de Coulomb é uma interação de longo alcance e é responsável pela maior parte da energia total da rede em cristais iônicos (aproximadamente 80% nas modelagens deste trabalho). Esta interação é atrativa para íons de cargas opostas e repulsiva para íons de cargas iguais [53]. A energia potencial desta interação é expressa da seguinte forma:

$$U_{ij}^{Coulomb} = \frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}, \quad (8)$$

em que ϵ_0 é a permissividade do vácuo, e é a carga elementar protônica, Z_i é a relação entre a carga elementar e a carga do i -ésimo íon, e r_{ij} é a distância entre os íons [54].

Por se tratar de um potencial que decai de forma muito lenta, proporcionalmente a $1/r$, calcular essa contribuição para a energia total é um tanto complicado, pois sua convergência é dada de forma muito lenta. Então, para contornar esse problema, o GULP utiliza o método de soma de Ewald [48]. Este método é usado para sistemas de grandes números de partículas, em que as interações são de longo alcance, no intuito de alcançar a melhor precisão e rapidez do ponto de vista numérico. A ideia básica por trás desse método é mostrada a seguir.

A ideia da soma de Ewald consiste em dividir o potencial eletrostático sentido pelo íon na posição $\mathbf{r}$ em duas partes: uma local, que leva em conta apenas as contribuições de íons próximos à origem, e outra distante, que leva em conta as contribuições dos demais íons, como mostrado na equação a seguir:

$$\Phi(\mathbf{r}) = \Phi_{local}(\mathbf{r}) + \Phi_{distante}(\mathbf{r}) \quad (9)$$

A soma Φ_{local} converge rapidamente, devido às poucas interações que são levadas em conta nesta região, enquanto que a soma do $\Phi_{distante}$ converge lentamente.

O potencial de Coulomb apresenta as seguintes propriedades: varia rapidamente para d muito pequeno (tendo uma singularidade em $d = 0$) e varia lentamente para d muito grande. Podemos separar este potencial em duas funções que apresentem essas propriedades separadamente. Assim, o $\phi_{Coulomb}$ é separado em um potencial de curto alcance ϕ_{curto} , que varia rapidamente para d pequeno e decai rapidamente para d muito grande e um potencial de longo alcance ϕ_{longo} , mas que não apresenta singularidade em $d = 0$:

$$\phi_{Coulomb} = \phi_{curto} + \phi_{longo} . \quad (10)$$

O potencial de Coulomb devido a uma carga positiva que esteja a uma distância d da posição onde o potencial está sendo considerado é:

$$\phi_{Coulomb}(d) = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 d}, \quad (11)$$

De acordo com o princípio da superposição, o potencial eletrostático sentido por um íon em uma posição $\mathbf{r}$ é composto pela soma dos potenciais gerados nessa posição por cada um dos demais íons carregados, cada um deles em uma posição $\mathbf{r}_n$ (e, consequentemente, a uma distância $|\mathbf{r} - \mathbf{r}_n|$ do íon que está na posição $\mathbf{r}$):

$$\Phi(\mathbf{r}) = \sum_n \phi_{Coulomb}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_n|), \quad (12)$$

onde a soma é realizada sobre todos os íons do cristal. Para construir o potencial de curto alcance, devemos multiplicar o potencial de Coulomb por uma função janela $W(d)$ que assuma o valor 1 para d pequeno, e decaia rapidamente a zero para d grande. Com isso, temos as seguintes expressões para o potencial de Coulomb de curto e longo alcance:

$$\phi_{curto}(d) = W(d)\phi_{Coulomb}(d); \quad \phi_{longo}(d) = [1 - W(d)]\phi_{Coulomb}(d). \quad (13)$$

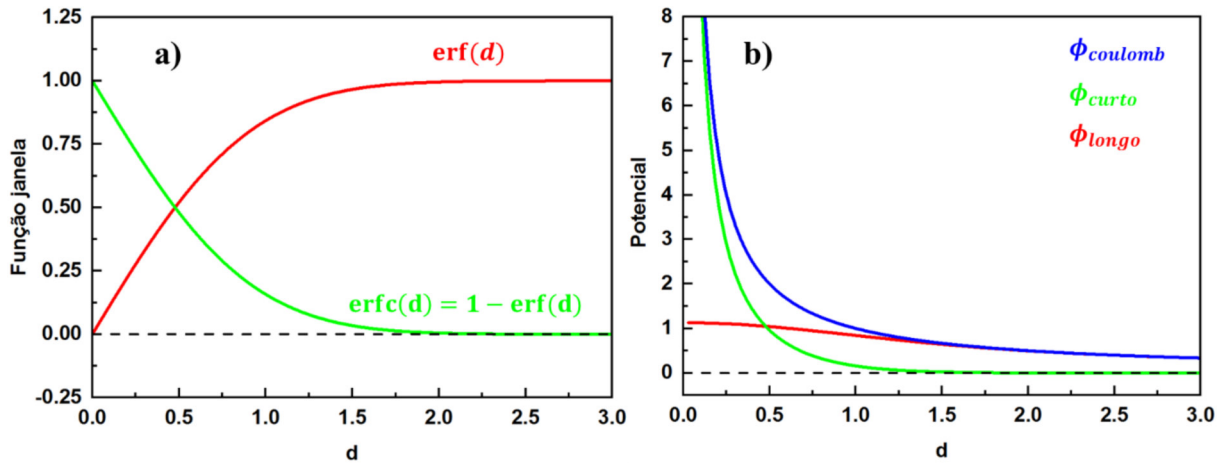
Assim, podemos definir as contribuições das interações do potencial local e distante da Equação (9):

$$\Phi_{local}(\mathbf{r}) = \sum_n \phi_{curto}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_n|); \quad \Phi_{distante}(\mathbf{r}) = \sum_n \phi_{longo}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_n|). \quad (14)$$

Como o potencial ϕ_{curto} converge rapidamente no espaço real, com $d (= |\mathbf{r} - \mathbf{r}_n|)$, Φ_{local} recebe apenas contribuições de íons vizinhos. Já ϕ_{longo} , converge lentamente no espaço real, pois a contribuição majoritária para $\Phi_{distante}$ advém de íons distantes. Para calcular $\Phi_{distante}$, usa-se a transformada de Fourier, de modo que essa soma converge rapidamente no espaço Fourier. Essas propriedades fazem com que Φ_{local} convirja rapidamente no espaço real e $\Phi_{distante}$ convirja rapidamente no espaço recíproco.

A função janela escolhida que apresenta as propriedades citadas acima foi a função erro complementar, que é muito utilizada no cálculo da soma de Ewald. O gráfico dessa função janela e do potencial de Coulomb e sua decomposição nos dois potenciais é mostrado na Figura 11.

Figura 11 – a) Função erro, $\text{erf}(d)$, e função erro complementar, $\text{erfc}(d)$. b) Potencial de Coulomb $\phi_{coulomb}$ sentido por um íon qualquer do cristal devido a um íon de lítio de carga $+e$ a uma distância d desse primeiro íon. A decomposição desse potencial nos potenciais de curto e longo alcance também é mostrada.



Fonte: Própria autoria.

2.2.4 Potencial de Buckingham

O potencial de Buckingham consiste na soma entre o potencial de van der Waals e o de Born-Mayer:

$$U_{ij}^{Buckingham} = U_{ij}^{Born-Mayer} + U_{ij}^{Van\ der\ Waals}. \quad (15)$$

Como ambos os termos constituintes são de curto alcance, o potencial de Buckingham também decai rapidamente com a distância. Isso traz a vantagem de podermos considerar sua

magnitude a partir de certa distância (chamada de “raio de corte”) como sendo nula, a fim de reduzir o custo computacional [54]. Neste trabalho, o raio de corte adotado foi de 12 Å, que é um valor padrão muito utilizado na literatura e até no manual de instruções do GULP. De acordo com a Figura 10, o potencial e o gradiente de interação de Born-Mayer convergem rapidamente para valores muito próximo de zero antes de 12 Å, de modo que a escolha desse “raio de corte” é adequada. Embora esse valor tenha se aplicado somente ao potencial de Born-Mayer, e não ao potencial de van der Waals, visto que a soma de Ewald foi utilizada para computar esse último.

A energia potencial resultante entre cada par de íons é dada pela soma da interação de Coulomb com a de Buckingham:

$$U_{ij}^{Resultante} = U_{ij}^{Coulomb} + U_{ij}^{Buckingham} . \quad (16)$$

Assim, segundo as Equações (1), (7) e (8), a expressão explícita para o potencial total de interação entre cada par de íons é:

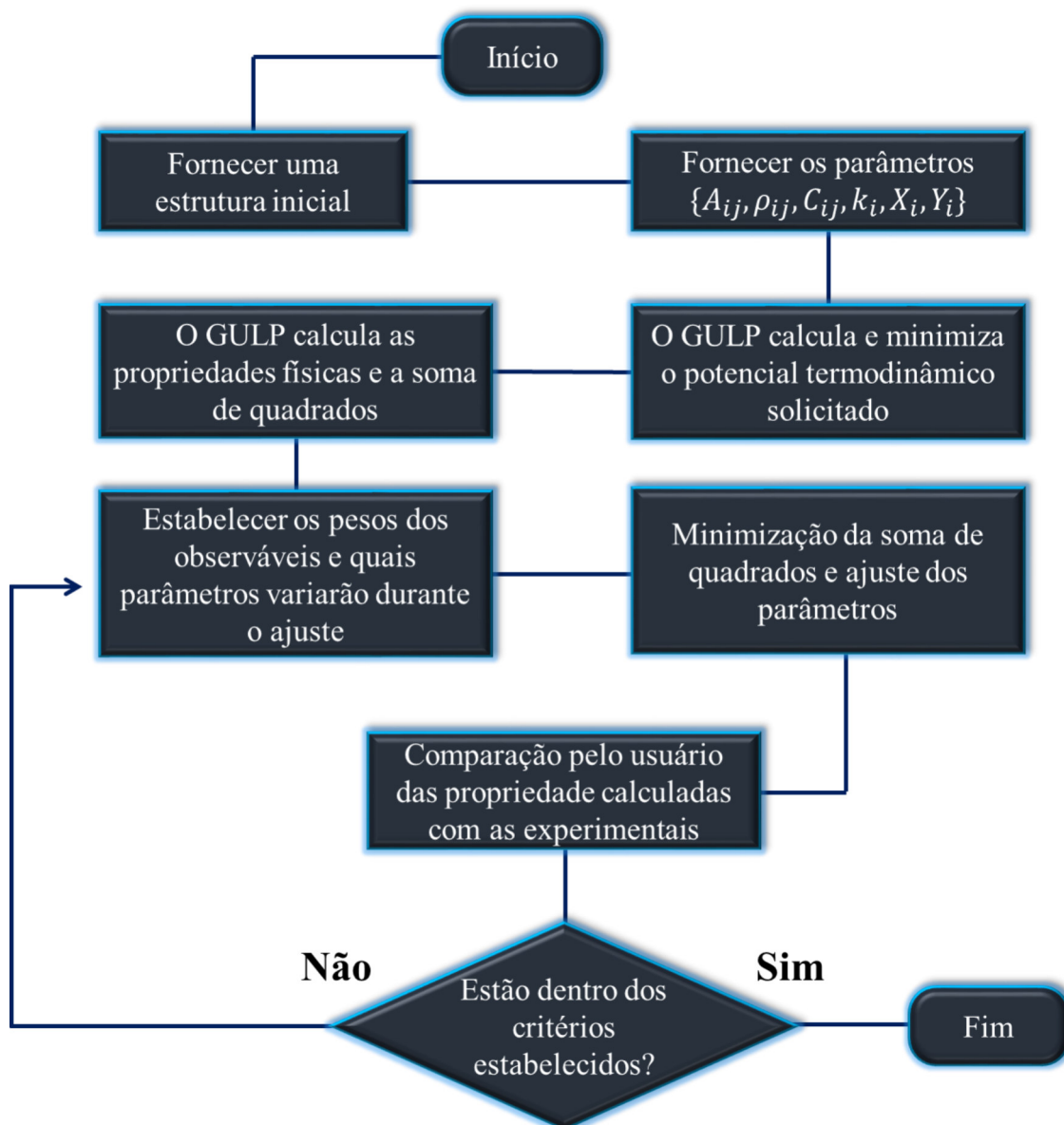
$$U_{ij}^{Resultante} = \frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + A_{ij} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}\right) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} . \quad (17)$$

Verifica-se na Equação (17) três parâmetros ajustáveis: A_{ij} , ρ_{ij} e C_{ij} , que representam, respectivamente, a intensidade da interação repulsiva de Born-Mayer, o alcance da mesma interação e a intensidade da interação atrativa de entre um par de dipolos, estando, portanto, relacionado à polarização iônica.

2.3 Obtenção dos parâmetros

Com os valores dos parâmetros do potencial de Buckingham e dos parâmetros do modelo de casca, podemos calcular a energia de Gibbs da rede, a partir da qual podemos calcular as propriedades físicas e estruturais do cristal estudado. A obtenção desses parâmetros é empírica, sendo feita com base em um ajuste de mínimos quadrados de dados experimentais, como pode ser visto na Figura 12 e nos passos seguintes [51].

Figura 12 – Fluxograma para parametrização de materiais utilizando o código GULP.



Fonte: Própria autoria.

1º Passo: O usuário insere no arquivo de entrada inicial várias “configurações”, segundo a nomenclatura adotada pelo GULP. Cada configuração corresponde a um cristal a uma pressão e temperatura específicas (que devem ser explicitadas no arquivo), e, para cada uma, o usuário fornece os parâmetros de rede (a, b, c), os ângulos (α, β, γ), o grupo espacial e as coordenadas de cada átomo da base assimétrica. Um trecho do arquivo de entrada é mostrado na Figura 13, para ilustrar as informações que são inseridas no arquivo de entrada nesse passo. Opcionalmente, podem ser fornecidos também observáveis cujos valores deseja-se que a parametrização reproduza, por exemplo: componentes das matrizes das constantes dielétricas estática e de alta frequência, componentes da matriz elástica (módulo de Young), módulo de *bulk*, frequências vibracionais em dado ponto da primeira zona de Brillouin, dentre outras. Tais

valores podem ser oriundos ou de fontes experimentais ou de cálculos por primeiros princípios (para 0 K).

Figura 13 – Trecho do arquivo de entrada com destaque para as informações fornecidas para certa configuração. As marcações e o texto em vermelho são meramente explicativos e não fazem parte do arquivo.

```
#####
name Li2S(15)
cell
5.689 5.689 5.689 90.0 90.0 90.0
frac
Li core 0.250000 0.250000 0.250000
S core 0.000000 0.000000 0.000000
S shel 0.000000 0.000000 0.000000
pressure 0.0001
temperature 15.0
space
225
shrink 3
kpoints 2
0.0 0.0 0.0 0.0
0.0 0.2 0.2 0.0
obse
elastic 3
1 1 95.4 1.55000000
1 2 20.9 3.85000000
4 4 31.9 0.00000000
bulk
45.73 6.50000001
freq 8
1 100.96 2 0.10000 #12.51763 TA
3 159.16 2 0.02000 #19.73447 LA
4 322.75 1 0.02000 #TO
5 322.75 1 0.02000 #TO
6 375.31 1 0.10000 #Raman
7 375.31 1 0.10000 #Raman
8 375.31 1 0.10000 #Raman
9 452.53 1 0.01000 #LO
#####
name Li2S(295)
cell
5.723 5.723 5.723 90.0 90.0 90.0
frac
Li core 0.250000 0.250000 0.250000
S core 0.000000 0.000000 0.000000
S shel 0.000000 0.000000 0.000000
pressure 0.0001
temperature 295.0
space
225
```

Nome dado para identificar a configuração

Parâmetro de rede

Coordenadas fracionárias de cada íon do cristal Li_2S

Condições termodinâmicas da configuração

Grupo espacial do Li_2S

Observáveis (elastic = constantes elásticas, bulk = módulo de bulk, freq = frequências vibracionais)

Dados de outra configuração

Fonte: Própria autoria.

2º Passo: O usuário insere no arquivo de entrada o conjunto de parâmetros ajustáveis do potencial de Buckingham, do modelo casca e de íon rígido: $\{A_{ij}, \rho_{ij}, C_{ij}, k_i, X_i, Y_i\}$, como ilustrado na Figura 14.

Figura 14 – Trecho do arquivo de entrada com destaque para os parâmetros ajustáveis fornecidos. As marcações e o texto em vermelho são meramente explicativos e não fazem parte do arquivo.

```
#####
species
Li core 1.000
S core 0.809
S shel -2.809
buckingham
S shel S shel 22764.3000 0.18900 410.409 0.0 12.0 0 0 0
Li core S shel 345.0519 0.39223 0.000 0.0 12.0 1 1 0
Spring
S 19.346 1
```

Carga dos caroços e casca

Parâmetros do potencial de Buckingham

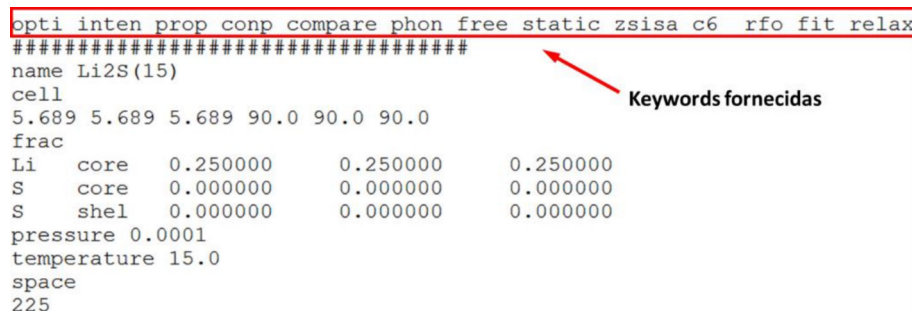
Constante de mola

Fonte: Própria autoria.

3º Passo: O GULP calcula o potencial termodinâmico solicitado pelo usuário (neste caso, a energia de Gibbs, como determinado pelo uso das *keywords* *free* e *conp*; veja a Figura 15)

usando a parametrização fornecida e varia os dados estruturais até minimizar este potencial termodinâmico da rede – o método *Rational Function Optimization* (RFO) foi utilizado para fazer esta minimização.

Figura 15 – Trecho do arquivo de entrada com destaque para as *keywords* fornecidas. A marcação e o texto em vermelho são meramente explicativos e não fazem parte do arquivo.



```

opti inten prop conp compare phon free static zsis c6 rfo fit relax
#####
name Li2S(15)
cell
5.689 5.689 5.689 90.0 90.0 90.0
frac
Li   core   0.250000   0.250000   0.250000
S    core   0.000000   0.000000   0.000000
S    shel   0.000000   0.000000   0.000000
pressure 0.0001
temperature 15.0
space
225
  
```

Fonte: Própria autoria.

4º Passo: A partir do potencial minimizado, o GULP calcula as propriedades físicas do sistema. Em seguida é calculada uma função chamada soma de quadrados, que consiste na soma ponderada dos quadrados das diferenças entre as propriedades físicas calculadas e as fornecidas no arquivo de entrada (oriundas de dados experimentais ou calculados por primeiros princípios). Os pesos de cada observável na soma de quadrados podem ser determinados explicitamente pelo usuário no arquivo de entrada, como feito neste trabalho. Caso isso não seja feito, o GULP atribui pesos padrões predeterminados pelo criador do programa.

5º Passo: Essa soma de quadrados é minimizada variando os parâmetros fornecidos no 2º passo. O usuário pode escolher variar apenas alguns desses parâmetros e fixar outros ao longo dessa minimização, que é chamada de ajuste. A *keyword fit* é usada para indicar que o programa deve fazer um ajuste dos parâmetros. Usou-se também a *keyword relax* para indicar que uma otimização do potencial termodinâmico deveria preceder o cálculo das propriedades físicas (por sua vez usadas no cálculo da soma de quadrados). Caso essa *keyword* não tivesse sido usada, o ajuste ainda assim aconteceria, mas as propriedades seriam calculadas a partir de uma energia não minimizada, de forma que o sistema não estaria em equilíbrio.

6º Passo: Analisando o arquivo de saída, que só é finalizado após o 5º passo, o usuário verifica por inspeção se as propriedades calculadas reproduzem as propriedades fornecidas no arquivo de entrada de forma satisfatória, com base em critérios quantitativos estabelecidos previamente pelo próprio usuário.

Caso a reprodução ainda não esteja satisfatória, o 5º e o 6º passos são repetidos após o usuário modificar no arquivo de entrada os pesos usados para cada observável, bem como quais parâmetros de potenciais ficarão fixos ou não durante o ajuste. O primeiro item é determinado com base em quão boa está a reprodutibilidade de cada observável. Já o segundo item leva em conta a capacidade do ajuste de fornecer parâmetros com valores fisicamente aceitáveis e outros critérios técnicos pertinentes a ajustes em geral, como correlação entre parâmetros ajustáveis. A repetição desses dois últimos passos ocorre até que as propriedades estejam bem reproduzidas com base nos critérios determinados pelo usuário.

Os critérios adotados neste trabalho para considerar os observáveis bem ajustados foram: a diferença entre o parâmetro de rede calculado com o experimental teria que ser no máximo 9×10^{-3} , as frequências vibracionais de aproximadamente 15% e para as constantes elásticas e o módulo de *bulk*, que possuem barra de erro, os resultados calculados deveriam estar dentro dessa barra.

2.4 Minimização da energia da rede

A minimização eficiente da energia é parte fundamental da modelagem de sólidos, como pré-requisito para qualquer avaliação de propriedades físicas e normalmente representa o estágio computacional mais exigente [47]. Quando essa configuração de energia é mínima, ou seja, quando o gradiente da energia potencial é nulo, podemos então calcular as propriedades físicas relevantes do material. Contudo, como o gradiente é calculado numericamente, a sua norma normalmente não é nula nos pontos estacionários da superfície de energia, devido a erros numéricos, de tal forma que valores da norma do gradiente abaixo de 10^{-4} eV/Å são aceitáveis como boa precisão.

O método escolhido para encontrar os pontos de mínimos e os de sela foi também o RFO, porque este permite a escolha explícita de quantos autovalores imaginários da matriz Hessiana possui a configuração visada [48].

2.5 Defeitos pontuais e compostos

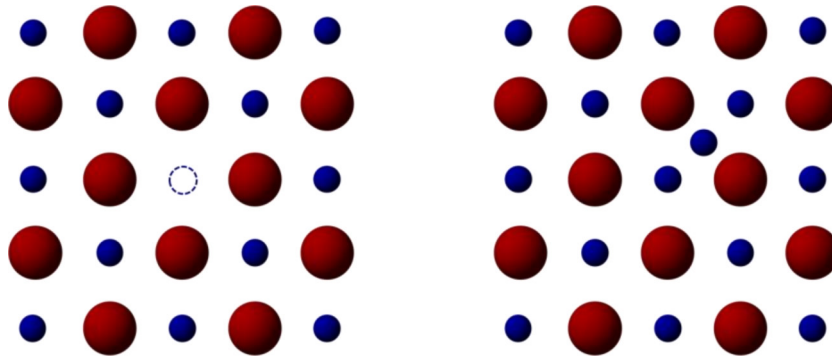
Um cristal é caracterizado pelo arranjo periódico regular de átomos que se repete no espaço formando toda a estrutura do material. No entanto, os cristais não são totalmente perfeitos, apresentam imperfeições/defeitos (quebras na periodicidade do cristal) que estarão sempre presentes.

Os defeitos podem ser do tipo pontuais, lineares, planares e volumétricos; os defeitos estudados neste trabalho foram os pontuais, que são originados em pontos específicos da rede. Esse tipo de defeito pode ser uma **vacância**, que consiste na ausência de um átomo ou íon em uma posição regular da rede; um **interstício**, em que um átomo ou íon (que pode ser ou não um dos que compõem o cristal perfeito) ocupa uma posição intersticial, isto é, uma posição não regular da rede; ou uma **substituição**, em que um átomo ou íon (que também pode ser ou não um dos que compõem o cristal perfeito) ocupa a posição de outro átomo pertencente à estrutura cristalina. Interstícios e vacâncias, quando possuem mobilidade suficiente, são os **portadores de carga** responsáveis pela condutividade em condutores iônicos, portanto desempenhando papel central nesses materiais. A Figura 16 e a Figura 17 ilustram os defeitos pontuais discutidos acima.

No caso em que o íon/átomo intersticial ou substitucional não pertence à estequiometria do cristal perfeito, chama-se esse íon/átomo de **extrínseco** ou de **impureza**, enquanto aquele que for pertencente à estequiometria do cristal perfeito é chamado de **intrínseco**. Quando ele está em uma posição intersticial, é chamado de **impureza intersticial**; quando está em uma posição originalmente ocupada por outro átomo no cristal perfeito, é chamado de **impureza substitucional**. A inclusão de pequenas concentrações de impurezas em um cristal é denominada **dopagem**, e é algo comumente feito intencionalmente em materiais com aplicação para baterias recarregáveis.

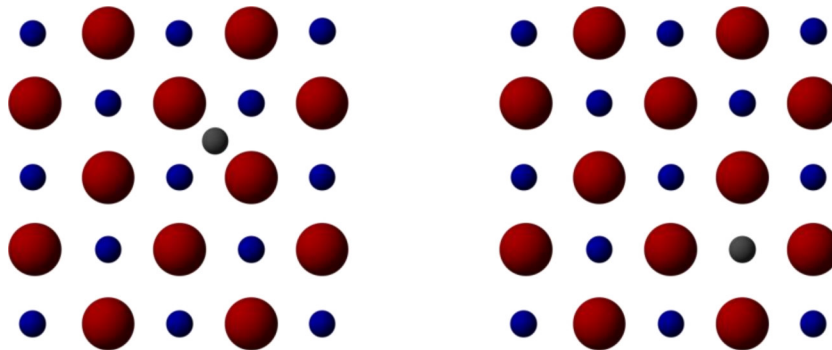
A combinação desses defeitos pontuais pode gerar outros tipos de defeitos compostos, sendo que todos eles devem ser neutros, a fim de manter a neutralidade de carga no cristal. Um deles é o **defeito de Schottky**, que é composto por um conjunto de vacâncias criada pela remoção de átomos/íons pertencente a uma fórmula unitária do cristal e deposição deles na superfície do cristal (ou nos contornos de grão, no caso de uma cerâmica). Outro é o **defeito de Frenkel**, que é formado pela remoção de um átomo/íon de uma posição regular com sua subsequente deposição em uma posição intersticial. Na Figura 18 são representados esses dois tipos de defeitos compostos.

Figura 16 – À esquerda temos uma vacância representada pelo círculo azul tracejado e à direita a representação de um interstício.



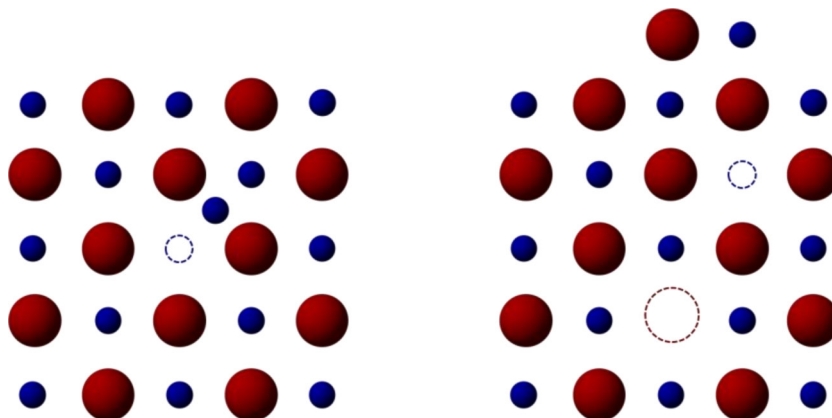
Fonte: Própria autoria.

Figura 17 – À esquerda temos a representação de uma impureza intersticial e à direita a representação de uma impureza substitucional. A impureza foi representada em cinza nos dois casos.



Fonte: Própria autoria.

Figura 18 – À esquerda temos a representação do defeito de Frenkel e à direita a representação do defeito de Schottky.



Fonte: Própria autoria.

Enquanto a concentração do dopante é essencialmente fixa, sendo determinada pela concentração pretendida durante a síntese e pelo limite de solubilidade do dopante no material dopado, a concentração dos defeitos de Schottky e Frenkel é, a princípio, dependente da temperatura. Isto é, esses dois defeitos são **termicamente ativados**. Sendo assim, neste trabalho foram obtidas as concentrações de defeitos pontuais (vacâncias e interstícios) de lítio gerados a

partir do defeito de Schottky e do defeito de Frenkel de Li^+ em função da temperatura no Li_2S , que é o material alvo deste trabalho.

Na seção seguinte serão mostrados em linhas gerais como foram feitos os cálculos analíticos do número de defeitos termicamente ativados por fórmula unitária no Li_2S . A obtenção do número de defeitos é de fundamental importância, já que a condutividade iônica é linearmente proporcional à concentração de portadores de carga no material.

2.6 Obtenção do número de defeitos por fórmula unitária *via* termodinâmica estatística

A energia de Gibbs para o cristal com defeitos é dada pela soma da energia de Gibbs do cristal perfeito G_0 mais a energia de Gibbs do cristal devido a defeitos G_d :

$$G = G_0 + G_d. \quad (18)$$

A energia de Gibbs devido a defeitos pode ser escrita como a soma da entalpia de formação do conjunto de defeitos H_d menos o produto da temperatura absoluta e a entropia de formação do conjunto de defeitos S_d :

$$G_d = H_d - TS_d. \quad (19)$$

A entropia de formação do conjunto de defeitos S_d tem duas contribuições: uma configuracional, S_d^{conf} , que diz respeito às diferentes formas como os defeitos podem ser organizados ao longo do cristal, e uma vibracional, S_d^{vib} , que diz respeito como a entropia do cristal varia devido à mudança que os defeitos causam nos modos de vibração dos íons. Assim, podemos reescrever a Equação (19) como:

$$G_d = H_d - TS_d^{vib} - TS_d^{conf}. \quad (20)$$

Substituindo a Equação (20) na (18) para obter a energia de Gibbs para o cristal, temos:

$$G = G_0 + H_d - TS_d^{vib} - TS_d^{conf}. \quad (21)$$

A entalpia total é composta pela soma das entalpias de formação dos defeitos individuais presentes no cristal, e a entropia vibracional total é formada pela soma das entropias de formação de defeitos individuais (consideramos defeitos individuais como sendo os defeitos pontuais ou defeitos associados em quantidades pequenas). Dessa forma, podemos escrever a energia de Gibbs do cristal em função do número de defeitos de cada tipo:

$$G(\{n_j\}) = G_0 + \sum_j n_j h_j - \sum_j n_j T s_j^{vib} - TS_d^{conf}(\{n_j\}) \Rightarrow \quad (22)$$

$$\boxed{G(\{n_j\}) = G_0 + \sum_j n_j g_j - TS_d^{conf}(\{n_j\})}, \quad (23)$$

em que n_j é o número de defeitos (pontuais ou associados) do tipo j , e h_j , s_j^{vib} e g_j ($= h_j - TS_j^{vib}$) são a entalpia, entropia vibracional e energia de Gibbs de formação de um único defeito do tipo j , respectivamente. Além disso, explicitamos G e S_d^{conf} com função do número de defeitos de cada tipo:

$$G(\{n_j\}) \equiv G(n_1, n_2, \dots), \quad (24)$$

$$S_d^{conf}(\{n_j\}) = S_d^{conf}(n_1, n_2, \dots). \quad (25)$$

Os termos g_j da Equação (23) podem ser obtidos diretamente pelas simulações, enquanto a entropia configuracional é obtida de forma analítica para cada caso, já que ela não é incorporada nas simulações.

Derivando parcialmente a Equação (23) em relação ao número de defeitos de cada tipo e igualando a zero, obtemos o número de defeitos desse tipo por unidade de volume na condição de equilíbrio termodinâmico (por unidade de volume) em função da temperatura, que, por sua vez, pode ser dividido pelo número de fórmulas unitárias do cristal (por unidade volume), o que nos dá as grandezas inicialmente desejadas: as concentrações de defeitos de diversos tipos.

Nas subseções seguintes é usada a estratégia explicada a cima para o cálculo do número de vacâncias e interstícios dissociados (defeitos de Frenkel) e o número de defeitos de Schottky no Li_2S por fórmula unitária, respectivamente.

2.6.1 Número de defeitos de Frenkel de Li^+ no Li_2S por fórmula unitária

No caso do defeito de Frenkel de Li^+ , a energia de Gibbs para o cristal com defeitos assume a seguinte forma:

$$G(n_{v,\text{Li}}, n_{i,\text{Li}}) = G_0 + n_{v,\text{Li}}g_{v,\text{Li}} + n_{i,\text{Li}}g_{i,\text{Li}} - TS_d^{conf}(n_{v,\text{Li}}, n_{i,\text{Li}}), \quad (26)$$

em que $n_{v,\text{Li}}$ e $n_{i,\text{Li}}$ são o número de vacâncias e de interstícios de Li^+ , e $g_{v,\text{Li}}$ e $g_{i,\text{Li}}$ são a energia de Gibbs de formação de uma vacância e um interstício de Li^+ .

O defeito de Frenkel de Li^+ apresenta a seguinte relação de proporcionalidade:

$$n_{v,\text{Li}}:n_{i,\text{Li}}:n_{\text{Li}}^F = 1:1:1, \quad (27)$$

em que n_{Li}^F é o número de defeitos de Frenkel de Li^+ criados. Substituindo a relação de proporcionalidade na Equação (26), obtemos a energia de Gibbs do cristal com defeitos em função apenas do número de defeitos de Frenkel de Li^+ :

$$G(n_{\text{Li}}^F) = G_0 + n_{\text{Li}}^F \cdot (g_{v,\text{Li}} + g_{i,\text{Li}}) - TS_d^{conf}(n_{\text{Li}}^F), \quad (28)$$

em que

$$g_{\text{Li}}^F \equiv g_{v,\text{Li}} + g_{i,\text{Li}}, \quad (29)$$

é definida como a energia de Gibbs de formação de um único de defeitos de Frenkel Li^+ , ou seja, a energia de Gibbs associada à remoção de um íon de lítio de uma posição regular da rede para deposição em uma região não regular (posição intersticial). Assim, escrevemos a Equação (28) da seguinte maneira:

$$G(n_{\text{Li}}^F) = G_0 + n_{\text{Li}}^F g_{\text{Li}}^F - TS_d^{\text{conf}}(n_{\text{Li}}^F). \quad (30)$$

Para o equilíbrio termodinâmico, a derivada da energia de Gibbs em relação ao número de defeitos de Frenkel de Li^+ deve ser igual a zero, o que resulta em

$$\frac{\partial G(n_{\text{Li}}^F)}{\partial n_{\text{Li}}^F} = 0 \Rightarrow \frac{g_{\text{Li}}^F}{T} = \frac{\partial S_d^{\text{conf}}(n_{\text{Li}}^F)}{\partial n_{\text{Li}}^F}. \quad (31)$$

O Li_2S possui N_{Li} posições regulares da rede onde vacâncias de Li^+ podem ser formadas e N_i posições intersticiais que os interstícios podem ocupar. O sítio de Wyckoff intersticial estável apresenta multiplicidade 4 (sítio 4b), o que corresponde a quatro posições intersticiais por célula convencional e uma posição intersticial por fórmula unitária, uma vez que cada célula convencional contém quatro fórmulas unitária. Assim, as relações estequiométricas entre N_{Li} e N_i no Li_2S por fórmula unitária é

$$N_{\text{Li}} : N_i : N = 2 : 1 : 1, \quad (32)$$

em que N é o número de fórmulas unitárias do Li_2S por unidade de volume. Assim, através da combinação simples, podemos calcular o número de estados dos defeitos de Frenkel de lítio em relação ao número de sítios intersticiais e de vacâncias de lítio, uma vez que a ordem em que os defeitos são criados não interfere no resultado final. Desta forma, temos N_{Li} posições regulares para organizar as vacâncias de Li^+ e N_i posições intersticiais posições regulares para organizar os interstícios de Li^+ , de modo que temos os seguintes números de estados para o defeito de Frenkel:

$$\Omega_{v,\text{Li}} = \frac{N_{\text{Li}}!}{(N_{\text{Li}} - n_{v,\text{Li}})! n_{v,\text{Li}}!}; \quad \Omega_{i,\text{Li}} = \frac{N_i!}{(N_i - n_{i,\text{Li}})! n_{i,\text{Li}}!}. \quad (33)$$

Para calcular a entropia configuracional dos conjuntos de defeitos de Frenkel de Li^+ , aplicamos as relações de vínculos e a aproximação de Stirling e chegamos as seguintes expressões:

$$S_d^{\text{conf}} = k_B \ln(\Omega_{v,\text{Li}} \cdot \Omega_{i,\text{Li}}), \quad (34)$$

$$S_d^{\text{conf}} = k_B \{ 2N \ln(2N) - 2N + N \ln(N) - N - (2N - n_{\text{Li}}^F) \ln(2N - n_{\text{Li}}^F) + 2N - n_{\text{Li}}^F - (N - n_{\text{Li}}^F) \ln(N - n_{\text{Li}}^F) + N - n_{\text{Li}}^F - 2n_{\text{Li}}^F \ln(n_{\text{Li}}^F) + 2n_{\text{Li}}^F \}, \quad (35)$$

em que k_B é a constante de Boltzmann.

Fazendo a derivada da entropia configuracional em relação ao número de defeito de Frenkel e organizando os termos, obtemos:

$$\frac{\partial S_d^{conf}}{\partial n_{Li}^F} = k_B \ln \left[\frac{(2N - n_{Li}^F) \cdot (N - n_{Li}^F)}{(n_{Li}^F)^2} \right]. \quad (36)$$

O número de defeitos de Frenkel por fórmula unitária é definido por:

$$\eta_{Li}^F = \frac{n_{Li}^F}{N}, \quad (37)$$

e para uma quantidade muito baixa do número defeitos ($\eta_F \ll 1$) a Equação (36) fica:

$$\frac{\partial S_d^{conf}}{\partial n_{Li}^F} = 2k_B \ln \left(\frac{\sqrt{2}}{\eta_{Li}^F} \right). \quad (38)$$

Substituindo a Equação (38) na (31) e fazendo uso de $\beta = 1/k_B T$, chega-se ao seguinte número de defeitos de Frenkel por fórmula unitária:

$$\boxed{\eta_{Li}^F = \sqrt{2} \exp \left(-\frac{\beta g_{Li}^F}{2} \right)}. \quad (39)$$

Nota-se, que o termo da energia de formação de defeito de Frenkel de Li^+ aparece dividido pelo número 2, que é o número de defeitos pontuais que compõem o defeito de Frenkel de Li^+ . Vale ressaltar que o defeito de Frenkel é gerado aos pares e para cada vacância de lítio criada, um interstício também é criado e, portanto, o número de vacâncias de lítio e de interstícios devido ao defeito de Frenkel é igual.

2.6.2 Número de defeitos de Schottky no Li_2S por fórmula unitária

No caso em que temos defeito de Schottky no Li_2S , a energia de Gibbs do cristal, Equação (23), assume a seguinte forma:

$$G(n_{v,Li}, n_{v,S}) = G_0 + n_{v,Li} g_{v,Li} + n_{v,S} g_{v,S} + n_{Li_2S} \mu_{Li_2S} - TS_d^{conf}(n_{v,Li}, n_{v,S}), \quad (40)$$

onde $n_{v,Li}$ é o número de vacâncias de lítio, $g_{v,Li}$ é a energia de Gibbs de formação de uma vacância de lítio, $n_{v,S}$ o número de vacâncias de enxofre, $g_{v,S}$ é a energia de Gibbs de formação de uma vacância de enxofre, n_{Li_2S} o número de moléculas de Li_2S depositadas na superfície do cristal e μ_{Li_2S} é a energia de Gibbs de formação de uma fórmula unitária de Li_2S , que é equivalente ao potencial químico do Li_2S .

O defeito de Schottky de Li_2S apresenta a seguinte relação de proporcionalidade:

$$n_{v,Li} : n_{v,S} : n_{Li_2S} : n_{Schot} = 2 : 1 : 1 : 1, \quad (41)$$

em que n_{Schot} é o número de defeitos de Schottky.

Assim, chegamos às seguintes relações de vínculos:

$$n_{v,Li} = 2n_{Schot} ; n_{v,S} = n_{Schot} ; n_{Li_2S} = n_{Schot} . \quad (42)$$

Aplicando as relações de vínculo da Equação (42) na (40), obtemos:

$$G(n_{Schot}) = G_0 + n_{Schot}(2g_{v,Li} + g_{v,S} + \mu_{Li_2S}) - TS_d^{conf}(n_{Schot}) . \quad (43)$$

A expressão entre parêntese é definida como a energia de Gibbs de formação de um defeito de Schottky, ou seja, energia associada à remoção de dois íons de lítio e um de enxofre do interior do cristal para a superfície do cristal:

$$g_{Schot} \equiv 2g_{v,Li} + g_{v,S} + \mu_{Li_2S} . \quad (44)$$

Simplificando a Equação (43) com (44), a energia de Gibbs do cristal com defeitos de Schottky fica na seguinte forma:

$$G(n_{Schot}) = G_0 + n_{Schot}g_{Schot} - TS_d^{conf}(n_{Schot}) . \quad (45)$$

Minimizando a Equação (45) em relação ao número de defeitos de Schottky, para obtermos a energia Gibbs para o cristal no equilíbrio termodinâmico, obtemos:

$$\frac{\partial G(n_{Schot})}{\partial n_{Schot}} = 0 \Rightarrow \frac{g_{Schot}}{T} = \frac{\partial S_d^{conf}(n_{Schot})}{\partial n_{Schot}} . \quad (46)$$

O próximo passo é calcular a entropia configuracional, que depende do número de estados Ω , ou seja, depende de quantas maneiras distinguíveis podemos organizar as vacâncias de lítio de enxofre ao longo do cristal, uma vez que a entropia configuracional é dada por:

$$S_d^{conf} = k_B \ln(\Omega) . \quad (47)$$

Para calcular o número de estados temos que ter em mente como combinar as vacâncias de lítio e de enxofre ao longo do cristal, como segue abaixo:

$$\Omega_{v,Li} = \frac{N_{Li}!}{(N_{Li} - n_{v,Li})! n_{v,Li}!} ; \Omega_{v,S} = \frac{N_S!}{(N_S - n_{v,S})! n_{v,S}!} , \quad (48)$$

em que N_{Li} e N_S são os números de sítios de lítios e de enxofre onde essas vacâncias podem ser criadas. O número de estados total, Ω , é dado pelo produto entre o número de estados $\Omega_{v,Li}$ e $\Omega_{v,S}$. Assim, podemos obter a entropia configuracional, temos:

$$S_d^{conf} = k_B \ln(\Omega) = k_B \ln(\Omega_{v,Li} \cdot \Omega_{v,S}) ,$$

$$S_d^{conf} = k_B \ln \left[\frac{N_{Li}!}{(N_{Li} - n_{v,Li})! n_{v,Li}!} \cdot \frac{N_S!}{(N_S - n_{v,S})! n_{v,S}!} \right] . \quad (49)$$

Para simplificar a Equação (49) usaremos as seguintes relações de proporcionalidade:

$$N_{Li} : N_S : N = 2 : 1 : 1 , \quad (50)$$

em que N é o número de fórmulas unitárias do Li_2S por unidade de volume. Utilizando as relações de vínculo da Equação (50) e da (42) para colocar a entropia configuracional em função apenas do número de defeito de Schottky de Schottky, temos:

$$S_d^{conf} = k_B \ln \left[\frac{2N!}{(2N - 2n_{Schot})! (2n_{Schot})!} \cdot \frac{N!}{(N - n_{Schot})! n_{Schot}!} \right]. \quad (51)$$

Expandindo o logaritmo natural e aplicando a aproximação de Stirling ($\ln(X!) \approx X \ln(X) - X$), que é válida para baixo número de defeitos (como é o caso de defeitos termicamente ativados), obtemos:

$$\begin{aligned} S_d^{conf} = k_B \{ & 2N \ln(2N) - 2N + N \ln(N) - N - (2N - 2n_{Schot}) \ln[(2N - 2n_{Schot})] \\ & + 2N - 2n_{Schot} - (N - n_{Schot}) \ln[(N - n_{Schot})] + N - n_{Schot} \\ & - 2n_{Schot} \ln(2n_{Schot}) + 2n_{Schot} - n_{Schot} \ln(n_{Schot}) + n_{Schot} \}. \end{aligned} \quad (52)$$

Agora, derivando a entropia configuracional em relação ao número de defeitos de Schottky e organizando os termos, temos:

$$\frac{\partial S_d^{conf}}{\partial n_{Schot}} = k_B \ln \left[\frac{(2N - 2n_{Schot})^2 \cdot (N - n_{Schot})}{(2n_{Schot})^2 \cdot n_{Schot}} \right]. \quad (53)$$

O número de defeitos de Schottky por fórmula unitária é definido como sendo:

$$\eta_{Schot} = \frac{n_{Schot}}{N}, \quad (54)$$

e para um número muito baixo de defeitos ($\eta_{Schot} \ll 1$) a Equação (53) fica:

$$\frac{\partial S_d^{conf}}{\partial n_{Schot}} = 3k_B \ln \left[\frac{1}{\eta_{Schot}} \right]. \quad (55)$$

Substituindo a Equação (55) na (46) e fazendo uso de $\beta = 1/k_B T$, chega-se ao número de defeitos de Schottky por fórmula unitária:

$$\boxed{\eta_{Schot} = \exp \left(-\frac{\beta g_{Schot}}{3} \right)}. \quad (56)$$

Podemos expressar o número de defeitos de Schottky em termos do número de vacâncias de lítio $\eta_{v,Li}$, fazendo das relações de vínculos:

$$\eta_{v,Li} = \frac{n_{v,Li}}{N} = \frac{2n_{Schot}}{N} = 2\eta_{Schot}, \quad (57)$$

o que fornece:

$$\boxed{\eta_{v,Li} = 2 \exp \left(-\frac{\beta g_{Schot}}{3} \right)}. \quad (58)$$

Nota-se pela Equação (58) que à medida que a temperatura aumenta, o número de defeitos também aumenta. Caso a energia de formação de defeitos seja baixa, isso implica dizer que a temperatura para ativar esse defeito é menor em comparação caso a energia de formação fosse maior. Percebe-se, também, que o termo da energia de formação de defeito de Schottky de Li_2S aparece dividida pelo número 3, que é o número de defeitos pontuais que compõem o defeito de Schottky de Li_2S , ou seja, duas vacâncias de lítio e uma vacância de enxofre.

2.6.3 Número de defeitos de Schottky dissociados e associados no Li₂S por fórmula unitária

Considerando que os defeitos de Schottky Li₂S podem estar associados (as vacâncias de Li⁺ estão a uma distância suficientemente próxima de maneira que elas interagem com as vacâncias de S) ou dissociados (as vacâncias de Li⁺ e S estão a uma distância muito grande umas das outras de forma que elas não interagem entre si) e que eles coexistam no material, a energia de Gibbs do cristal com defeitos, Equação (23), pode ser escrita como:

$$G(n_{Li,\infty}, n_{S,\infty}, \{n_i\}) = G_0 + n_{Li,\infty} g_{Li,\infty} + n_{S,\infty} g_{S,\infty} + n_{Li_2S} g_{Li_2S} + \sum_{i=1}^N n_i (g_{2Li+S})_i - TS_d^{conf}(n_{Li,\infty}, n_{S,\infty}, \{n_i\}), \quad (59)$$

onde $n_{Li,\infty}$, $n_{S,\infty}$ e n_{Li_2S} são os números de vacâncias de lítio e enxofre dissociadas e o número de moléculas de Li₂S criadas na superfícies do cristal, sendo $g_{Li,\infty}$, $g_{S,\infty}$ e g_{Li_2S} as suas respectivas energias de Gibbs de formação de uma vacâncias de lítio e enxofre e a energia de Gibbs da rede do Li₂S. O número de defeitos associados, n_i , representa o número de vacâncias de lítios geradas pelos defeitos de Schottky, porém associada a alguma vacância de enxofre a uma distância dos i -ésimos vizinhos desta e $(g_{2Li+S})_i$ a energia de Gibbs de formação de cada defeito associado a i -ésima distância.

Para o defeito de Schottky de Li₂S dissociado temos as seguintes relações de proporcionalidade:

$$n_{Li,\infty} : n_{S,\infty} : n_{\infty} = 2 : 1 : 1, \quad (60)$$

$$n_{Li_2S} : n_S = 1 : 1, \quad (61)$$

em que n_{∞} é o número de defeitos de Schottky de Li₂S dissociados e n_S é o número total de defeitos de Schottky de Li₂S, incluindo defeitos associados e dissociados. Dessas relações de proporcionalidade, obtemos as seguintes relações de vínculos:

$$n_{Li,\infty} = 2n_{S,\infty} = 2n_{\infty}, \quad (62)$$

$$n_{Li_2S} = n_S = n_{\infty} + \sum_{i=1}^N n_i. \quad (63)$$

Aplicando essas relações de vínculos na Equação (59), obtemos a seguinte expressão para a energia de Gibbs do cristal com defeitos:

$$G(n_\infty, \{n_i\}) = G_0 + n_\infty (2g_{Li,\infty} + g_{S,\infty} + g_{Li_2S}) + \sum_{i=1}^N n_i [(g_{2Li+S})_i + g_{Li_2S}] - TS_d^{conf}(n_\infty, \{n_i\}), \quad (64)$$

em que definimos a energia de formação de um único defeito de Schottky de Li_2S dissociados como sendo

$$g_\infty \equiv 2g_{Li,\infty} + g_{S,\infty} + g_{Li_2S}, \quad (65)$$

e do tipo associados i como sendo

$$g_i \equiv (g_{2Li+S})_i + g_{Li_2S}, \quad (66)$$

Assim a Equação (64) fica

$$G(n_\infty, \{n_i\}) = G_0 + n_\infty g_\infty + \sum_{i=1}^N n_i g_i - TS_d^{conf}(n_\infty, \{n_i\}), \quad (67)$$

de maneira que temos a energia de Gibbs do cristal com defeitos como função de $N + 1$ variáveis.

Portanto, teremos que calcular o número de defeitos de Schottky de Li_2S para dois casos, um em que os defeitos estão associados e outro em que os defeitos estão dissociados. Assim, temos que minimizar a Equação (67) em relação a n_∞ e n_i , obtemos:

$$\beta g_\infty = \frac{1}{k_B} \frac{\partial S_d^{conf}(n_\infty, \{n_i\})}{\partial n_\infty}, \quad (68)$$

$$\beta g_j = \frac{1}{k_B} \frac{\partial S_d^{conf}(n_\infty, \{n_i\})}{\partial n_j}, \quad (69)$$

de forma que agora precisamos calcular o número total de estados para obtermos a entropia configuracional. O número total de estados será dado por

$$\Omega_{Li_2S}^S = \Omega_1 \cdot \dots \cdot \Omega_j \cdot \dots \cdot \Omega_N \cdot \Omega_{Li,\infty} \cdot \Omega_{S,\infty} = \Omega_{Li,\infty} \cdot \Omega_{S,\infty} \cdot \prod_{i=1}^N \Omega_i, \quad (70)$$

onde Ω_j , $\Omega_{Li,\infty}$ e $\Omega_{S,\infty}$ são as configurações possíveis de organizar os trios de vacâncias associadas ao longo do cristal, correspondentes ao estado j e às vacâncias de lítio e enxofre dissociadas, respectivamente. Assim, obtemos os respectivos números de estados:

$$\Omega_1 = \frac{N_S! z_1^{n_1} w_1^{n_1}}{(N_S - n_1)! n_1!}, \quad (71)$$

$$\Omega_j = \frac{N_S! (N_S - \sum_{i=1}^{j-1} n_i)! z_1^{n_1} w_1^{n_1}}{(N_S - \sum_{i=1}^j n_i)! n_j!}, \quad (j > 1) \quad (72)$$

$$\Omega_N = \frac{N_S! (N_S - \sum_{i=1}^{N-1} n_i)! z_N^{n_N} w_N^{n_N}}{(N_S - \sum_{i=1}^N n_i)! n_N!}, \quad (73)$$

$$\Omega_{S,\infty} = \frac{(N_S - \sum_{i=1}^N n_i)!}{(N_S - \sum_{i=1}^N n_i - n_{S,\infty})! n_{S,\infty}!}, \quad (74)$$

$$\Omega_{Li,\infty} = \frac{(N_{Li} - 2 \sum_{i=1}^N n_i)!}{(N_{Li} - 2 \sum_{i=1}^N n_i - n_{Li,\infty})! n_{Li,\infty}!}, \quad (75)$$

em que z_j e w_j são os números de posições equivalentes por simetria que podemos associar vacâncias de lítios com vacâncias de enxofre em uma posição fixa correspondente ao estado i .

A partir das Equações (71) e (72), temos que:

$$\prod_{i=1}^N \Omega_i = \frac{N_S!}{(N_S - \sum_{i=1}^N n_i)!} \prod_{i=1}^N \left(\frac{z_i^{n_i} w_i^{n_i}}{n_i!} \right), \quad (76)$$

e que o número total de estados é dado por

$$\begin{aligned} \Omega_{Li_2S}^S &= \frac{N_S! (N_{Li} - 2 \sum_{i=1}^N n_i)!}{(N_S - \sum_{i=1}^N n_i - n_{S,\infty})! (N_{Li} - 2 \sum_{i=1}^N n_i - n_{Li,\infty})! n_{S,\infty}! n_{Li,\infty}!} \prod_{i=1}^N \left(\frac{z_i^{n_i} w_i^{n_i}}{n_i!} \right). \end{aligned} \quad (77)$$

Fazendo uso da relação de proporcionalidade da Equação (50), obtemos as seguintes relações de vínculos:

$$N_{Li} = 2N ; N_S = N, \quad (78)$$

em que N_{Li} e N_S são os números de posições regulares da rede onde podemos criar vacâncias de lítio e enxofre, respectivamente, e N é o número de fórmulas unitárias de Li_2S por unidade de volume. Aplicando os vínculos da Equação (62) e (78) obtemos o número total de estados:

$$\Omega_{Li_2S}^S = \frac{N! (2N - 2 \sum_{i=1}^N n_i)!}{(N - \sum_{i=1}^N n_i - n_\infty)! (2N - 2 \sum_{i=1}^N n_i - 2n_\infty)! n_\infty! (2n_\infty)!} \prod_{i=1}^N \left(\frac{z_i^{n_i} w_i^{n_i}}{n_i!} \right). \quad (79)$$

Portanto, chegamos na seguinte expressão para a entropia:

$$\begin{aligned} \frac{S_d^{conf}(n_\infty, \{n_j\})}{k_B} &= N \ln N - N + \left(2N - 2 \sum_{i=1}^N n_i \right) \ln \left(2N - 2 \sum_{i=1}^N n_i \right) \\ &\quad - \left(2N - 2 \sum_{i=1}^N n_i \right) - \left(N - \sum_{i=1}^N n_i - n_\infty \right) \ln \left(N - \sum_{i=1}^N n_i - n_\infty \right) \\ &\quad + \left(N - \sum_{i=1}^N n_i - n_\infty \right) - \left(2N - 2 \sum_{i=1}^N n_i - 2n_\infty \right) \ln \left(2N - 2 \sum_{i=1}^N n_i - 2n_\infty \right) \end{aligned} \quad (80)$$

$$\begin{aligned}
& + \left(2N - 2 \sum_{i=1}^N n_i - 2n_{\infty} \right) - n_{\infty} \ln(n_{\infty}) + n_{\infty} - 2n_{\infty} \ln(2n_{\infty}) + 2n_{\infty} \\
& + \sum_{i=1}^N n_i \ln(z_i) + \sum_{i=1}^N n_i \ln(w_i) - \sum_{i=1}^N [n_i \ln(n_i) - n_i] .
\end{aligned}$$

Derivando a Equação (80) em relação a n_j , temos:

$$\frac{1}{k_B} \frac{\partial S_d^{conf}(n_{\infty}, \{n_j\})}{\partial n_j} = \ln \left[\frac{z_j w_j (N - \sum_{i=1}^N n_i - n_{\infty}) (2N - 2 \sum_{i=1}^N n_i - 2n_{\infty})^2}{(2N - 2 \sum_{i=1}^N n_i)^2 n_j} \right] . \quad (81)$$

Derivando a Equação (80) em relação a n_{∞} , temos:

$$\frac{1}{k_B} \frac{\partial S_d^{conf}(n_{\infty}, \{n_j\})}{\partial n_j} = \ln \left[\frac{(N - \sum_{i=1}^N n_i - n_{\infty}) (2N - 2 \sum_{i=1}^N n_i - 2n_{\infty})^2}{(2n_{\infty})^2 n_{\infty}} \right] . \quad (82)$$

O número de defeitos de Schottky de Li_2S associados é definida como

$$\eta_j^S = \frac{n_j}{N} , \quad (83)$$

e o número de defeitos de Schottky de Li_2S dissociados com sendo

$$\eta_{\infty}^S = \frac{n_{\infty}}{N} . \quad (84)$$

Para um baixo número de defeitos associados ($\eta_j \ll 1$) e dissociados ($\eta_{\infty} \ll 1$), a Equação (81) e (82) ficam:

$$\frac{1}{k_B} \frac{\partial S_d^{conf}(n_{\infty}, \{n_j\})}{\partial n_j} = \ln \left[\frac{z_j w_j}{\eta_j} \right] , \quad (85)$$

$$\frac{1}{k_B} \frac{\partial S_d^{conf}(n_{\infty}, \{n_j\})}{\partial n_j} = \ln \left[\frac{1}{\eta_{\infty}^3} \right] . \quad (86)$$

Substituindo a Equação (85) na (69) obtemos o número de defeitos associados de Schottky de Li_2S por fórmula unitária em função da temperatura:

$$\boxed{\eta_j^S = z_j w_j \exp(-\beta g_j)} , \quad (87)$$

e substituindo a Equação (86) na (68) obtemos o número de defeitos de Schottky de Li_2S dissociados por fórmula unitária em função da temperatura:

$$\boxed{\eta_{\infty}^S = \exp\left(-\frac{\beta g_{\infty}}{3}\right)} . \quad (88)$$

O número de defeitos total por fórmula unitária é a soma do número de defeitos de Schottky de Li_2S dissociados e associados por fórmula unitária:

$$\eta_{\text{Li}_2\text{S}}^S = \eta_{\infty}^S + \sum_{i=1}^N \eta_i^S . \quad (89)$$

$$\eta_{Li_2S}^S = \exp\left(-\frac{\beta g_\infty}{3}\right) + \sum_{i=1}^N z_i w_i \exp(-\beta g_i). \quad (90)$$

Podemos também expressar o número de defeitos por fórmula unitária em termos do número de vacâncias de Li^+ criadas por esse defeito:

$$\eta_{Li,j}^S = 2z_j w_j \exp(-\beta g_j), \quad (91)$$

$$\eta_{Li,\infty}^S = 2 \exp\left(-\frac{\beta g_\infty}{3}\right), \quad (92)$$

$$\eta_{Li}^S = 2 \exp\left(-\frac{\beta g_\infty}{3}\right) + 2 \sum_{i=1}^N z_i w_i \exp(-\beta g_i), \quad (93)$$

onde

$$\eta_{Li,j}^S = \frac{n_{Li,j}}{N} = \frac{2n_j}{N} = 2\eta_j, \quad (94)$$

$$\eta_{Li,\infty}^S = \frac{n_{Li,\infty}}{N} = \frac{2n_\infty}{N} = 2\eta_\infty, \quad (95)$$

$$\eta_{Li}^S = 2 \exp\left(-\frac{\beta g_\infty}{3}\right) + 2 \sum_{i=1}^N z_i w_i \exp(-\beta g_i). \quad (96)$$

Podemos calcular a razão entre o número de defeitos de vacâncias de Li^+ associadas e dissociadas por fórmula unitária devido ao defeito de Schottky de Li_2S :

$$\frac{\eta_{Li,j}^S}{\eta_{Li,\infty}^S} = z_j w_j \exp\left[-\beta\left(g_j - \frac{g_\infty}{3}\right)\right]. \quad (97)$$

Pode-se observar que o número de defeitos de Schottky de Li_2S dissociados, desta seção, coincide com o número de defeitos obtida na Seção 2.6.2, em que não levamos em conta defeitos associados. Para baixo número de defeitos em função da temperatura, as aproximações utilizadas são válidas, de maneira que os defeitos dissociados e associados não competem entre si, e sim se somam, como pode ser observado no número de defeitos de Schottky de Li_2S por fórmula unitária nesta seção.

2.7 Modelo analítico para o cálculo da condutividade de Li^+ no Li_2S

A condutividade iônica de determinado material pode ser calculada analiticamente por meio do modelo de saltos, em que deve ser conhecida a estrutura cristalina, os portadores de cargas relevantes para condução iônica e os possíveis caminhos de migração, de modo que temos a seguinte expressão para a condutividade iônica [55]:

$$\sigma = \sum_i \eta_i |q_i| \mu_i, \quad (98)$$

em que η_i é a concentração de portadores de cargas, q_i é a carga do portador de carga e μ_i é a mobilidade dos portadores de cargas, onde temos a seguinte expressão para a mobilidade:

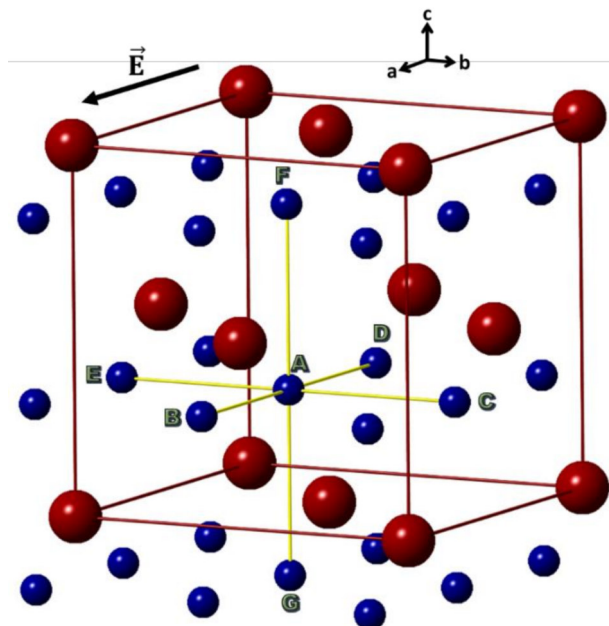
$$\mu_i = \frac{|e|v\beta}{2} \sum_j (\rho_{i \rightarrow j})^2 \exp(-\beta G_{i \rightarrow j}^m), \quad (99)$$

no qual um portador de carga na posição i pode migrar para as possíveis posições vizinhas j , $\rho_{i \rightarrow j}$ é a projeção do vetor de migração da posição i para j na direção do campo elétrico externo aplicado, $G_{i \rightarrow j}^m$ é a energia de migração do portador de carga que sai da posição i e chega na posição j , de modo que entre essa migração temos uma barreira de migração, onde o portador de carga tenta saltar com frequência ν de tentativas, tendo probabilidade de sucesso a cada tentativa dada pelo termo exponencial. Assim, temos que a mobilidade de um portador de carga está associada a corrente elétrica produzida por um campo elétrico. Nas seções seguintes detalhamos os cálculos para a mobilidade de vacâncias de lítio e enxofre e a condutividade iônica devida a vacâncias Li^+ .

2.7.1 Cálculo da mobilidade de vacâncias de Li^+ no Li_2S

Calcularemos a mobilidade de vacâncias de lítio a partir das posições A e B mostrada na Figura 19.

Figura 19 – A mobilidade foi calculada para a posição A considerando apenas primeiros vizinhos. As linhas amarelas são os possíveis caminhos que a vacância pode migrar.



Fonte: Própria autoria.

Partiremos da seguinte expressão para a mobilidade:

$$\mu_i = \frac{|e|v\beta}{2} \sum_j (\rho_{i \rightarrow j})^2 \exp(-\beta G_{i \rightarrow j}^m), \quad (100)$$

em que $|e|$ é a carga protônica,

$$\beta = k_B T, \quad (101)$$

e, por simetria, temos que a frequência de ataque a barreira de migração (v_i) e a energia de Gibbs de migração ($G_{i \rightarrow j}^m$) são iguais e independente do caminho adotado. Dessa forma, a Equação (100) se torna

$$\mu_i = \frac{|e|v\beta}{2} \exp(-\beta G^m) \sum_j (\rho_{i \rightarrow j})^2, \quad (102)$$

com

$$\rho_{i \rightarrow j} = (\vec{r}_j - \vec{r}_i) \cdot \hat{E}, \quad (103)$$

que é o vetor de migração projetado na direção do campo elétrico. Por ser um material cúbico, todo o cálculo foi feito com o campo elétrico sendo aplicado na direção $\hat{x}$, isto é,

$$\vec{E} = E\hat{E} = E\hat{x}. \quad (104)$$

Cálculo da mobilidade para a posição A

A equação (102) passa a ser

$$\mu_A = \frac{|e|v\beta}{2} \exp(-\beta G^m) \sum_j (\rho_{A \rightarrow j})^2, \quad (105)$$

Considerando um vetor arbitrário, dado por:

$$\vec{r} = a\alpha\hat{a} + b\lambda\hat{b} + c\gamma\hat{c} \quad (106)$$

onde $\hat{a} \equiv \hat{x}$, $\hat{b} \equiv \hat{y}$ e $\hat{c} \equiv \hat{z}$, e que a estrutura é cúbica ($a = b = c$), temos que:

$$\vec{r} = a(\alpha\hat{x} + \lambda\hat{y} + \gamma\hat{z}). \quad (107)$$

O vetor $\vec{r}$ fica dependendo apenas do parâmetro de rede a , das coordenadas fracionárias e dos vetores de base. Dessa forma, podemos calcular a posição dos primeiros vizinhos para onde a vacância pode migrar:

$$\vec{r}_A = a\left(\frac{1}{4}\hat{x} + \frac{1}{4}\hat{y} + \frac{1}{4}\hat{z}\right); \vec{r}_B = a\left(\frac{3}{4}\hat{x} + \frac{1}{4}\hat{y} + \frac{1}{4}\hat{z}\right); \vec{r}_C = a\left(\frac{1}{4}\hat{x} + \frac{3}{4}\hat{y} + \frac{1}{4}\hat{z}\right); \quad (108)$$

$$\vec{r}_D = a\left(-\frac{1}{4}\hat{x} + \frac{1}{4}\hat{y} + \frac{1}{4}\hat{z}\right); \vec{r}_E = a\left(\frac{1}{4}\hat{x} - \frac{1}{4}\hat{y} + \frac{1}{4}\hat{z}\right); \quad (109)$$

$$\vec{r}_F = a\left(\frac{1}{4}\hat{x} + \frac{1}{4}\hat{y} + \frac{3}{4}\hat{z}\right) \text{ e } \vec{r}_G = a\left(\frac{1}{4}\hat{x} + \frac{1}{4}\hat{y} - \frac{1}{4}\hat{z}\right).$$

Com essas posições, podemos calcular os seguintes vetores de migração:

$$\vec{r}_B - \vec{r}_A = \frac{1}{2}a\hat{x}; \vec{r}_C - \vec{r}_A = \frac{1}{2}a\hat{y}; \vec{r}_D - \vec{r}_A = -\frac{1}{2}a\hat{x}; \quad (110)$$

$$\vec{r}_E - \vec{r}_A = -\frac{1}{2}a\hat{y}; \vec{r}_F - \vec{r}_A = \frac{1}{2}a\hat{z} \text{ e } \vec{r}_G - \vec{r}_A = -\frac{1}{2}a\hat{z}. \quad (111)$$

Fazendo a projeção dos vetores de migração na direção do campo elétrico, obtemos:

$$\sum_j (\rho_{A \rightarrow j})^2 = \left(\frac{1}{2}a\right)^2 + \left(-\frac{1}{2}a\right)^2 = \frac{1}{2}a^2. \quad (112)$$

Assim, obtemos a mobilidade da vacância de lítio para a posição A:

$$\mu_A = \frac{|e|v\beta a^2}{4} \exp(-\beta G^m). \quad (113)$$

Cálculo da mobilidade para a posição B

A equação (94) passa a ser

$$\mu_B = \frac{|e|v\beta}{2} \exp(-\beta G^m) \sum_j (\rho_{B \rightarrow j})^2. \quad (114)$$

Calculando a posição dos primeiros para onde a vacância pode migrar, encontramos:

$$\vec{r}_B = a\left(\frac{3}{4}\hat{x} + \frac{1}{4}\hat{y} + \frac{1}{4}\hat{z}\right); \vec{r}_H = a\left(\frac{5}{4}\hat{x} + \frac{1}{4}\hat{y} + \frac{1}{4}\hat{z}\right); \vec{r}_I = a\left(\frac{3}{4}\hat{x} + \frac{3}{4}\hat{y} + \frac{1}{4}\hat{z}\right); \quad (115)$$

$$\vec{r}_A = a\left(\frac{1}{4}\hat{x} + \frac{1}{4}\hat{y} + \frac{1}{4}\hat{z}\right); \vec{r}_J = a\left(\frac{3}{4}\hat{x} - \frac{1}{4}\hat{y} + \frac{1}{4}\hat{z}\right); \quad (116)$$

$$\vec{r}_K = a\left(\frac{3}{4}\hat{x} + \frac{1}{4}\hat{y} + \frac{3}{4}\hat{z}\right) \text{ e } \vec{r}_L = a\left(\frac{3}{4}\hat{x} + \frac{1}{4}\hat{y} - \frac{1}{4}\hat{z}\right).$$

Com essas posições, podemos calcular os seguintes vetores de migração:

$$\vec{r}_H - \vec{r}_B = \frac{1}{2}a\hat{x}; \vec{r}_I - \vec{r}_B = \frac{1}{2}a\hat{y}; \vec{r}_A - \vec{r}_B = -\frac{1}{2}a\hat{x}; \quad (117)$$

$$\vec{r}_J - \vec{r}_B = -\frac{1}{2}a\hat{y}; \vec{r}_K - \vec{r}_B = \frac{1}{2}a\hat{z} \text{ e } \vec{r}_L - \vec{r}_B = -\frac{1}{2}a\hat{z}. \quad (118)$$

Fazendo a projeção dos vetores de migração na direção do campo elétrico, obtemos:

$$\sum_j (\rho_{B \rightarrow j})^2 = \left(\frac{1}{2}a\right)^2 + \left(-\frac{1}{2}a\right)^2 = \frac{1}{2}a^2. \quad (119)$$

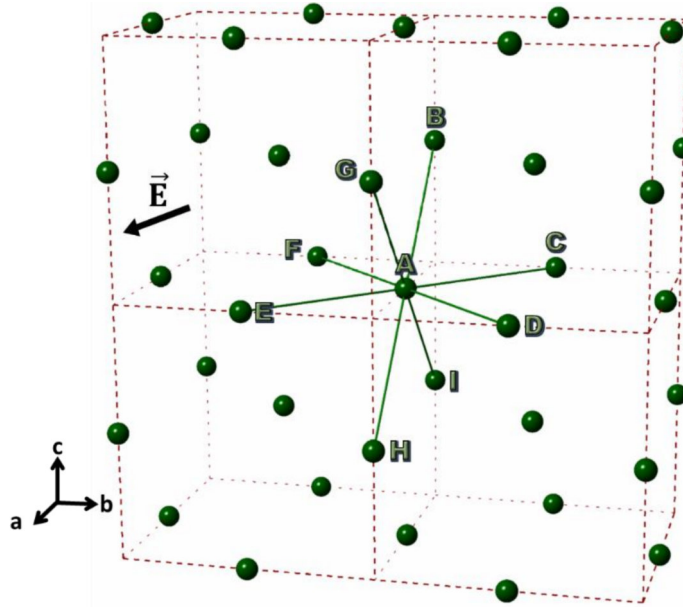
Assim, obtemos a mobilidade da vacância de lítio para a posição B:

$$\mu_B = \frac{|e|v\beta a^2}{4} \exp(-\beta G^m). \quad (120)$$

2.7.2 Cálculo da mobilidade de interstícios de Li^+ no Li_2S

A migração de interstícios de Li^+ entre arestas apresenta menor energia de migração de interstícios no Li_2S , então o cálculo da mobilidade de interstícios será feito levando em consideração apenas três interstícios dos quatro pertencentes a célula unitária, uma vez que no Li_2S temos quatro interstícios por célula unitária onde um ocupa o centro da célula unitária e cada um dos outros três ocupa o centro de uma aresta da célula unitária. Assim, as três posições escolhidas para fazer o cálculo da mobilidade de interstícios de Li^+ , foram as posições A, B e C, como pode ser visto na Figura 20.

Figura 20 – A mobilidade foi calculada para a posição A considerando apenas primeiros vizinhos. As linhas amarelas são os possíveis caminhos que a vacância pode migrar.



Fonte: Própria autoria.

Partindo da equação da mobilidade e calculando o produto escalar entre os vetores de migração de com o vetor campo elétrico unitário, como pode ser visto na Figura 20, temos a seguinte expressão para a mobilidade μ_A :

$$\mu_A = \frac{|e|v_i\beta}{2} \sum_j (\rho_{i \rightarrow j})^2 \exp(-\beta G_{i \rightarrow j}^m), \quad (121)$$

$$\text{onde } \rho_{i \rightarrow j} = (\vec{r}_j - \vec{r}_i) \cdot \hat{E}, \quad (122)$$

$$\text{e } \vec{E} = E\hat{E} = E\hat{a}, \text{ pois,} \quad (123)$$

$$\hat{E} = \hat{a}. \quad (124)$$

Assim, temos os seguintes valores para $\rho_{A \rightarrow j}$:

$$\begin{aligned}
 (\rho_{A \rightarrow B})^2 &= (\rho_{A \rightarrow C})^2 = (\rho_{A \rightarrow D})^2 = (\rho_{A \rightarrow E})^2 = (\rho_{A \rightarrow F})^2 = (\rho_{A \rightarrow G})^2 = (\rho_{A \rightarrow H})^2 \\
 &= (\rho_{A \rightarrow I})^2 = \frac{1}{4} a^2.
 \end{aligned}
 \tag{125}$$

Com as migrações entre arestas são todas equivalentes, então a energia de migração é a mesma para as 8 possibilidades de migração de interstícios de Li^+ . Assim, temos a mobilidade de μ_A :

$$\mu_A = |e| v \beta a^2 \exp(-\beta G_{\text{Li}^+}^m). \tag{126}$$

Calculando a mobilidade μ_B a partir da Figura 21:

$$\mu_B = \frac{|e| v_i \beta}{2} \sum_j (\rho_{i \rightarrow j})^2 \exp(-\beta G_{i \rightarrow j}^m). \tag{127}$$

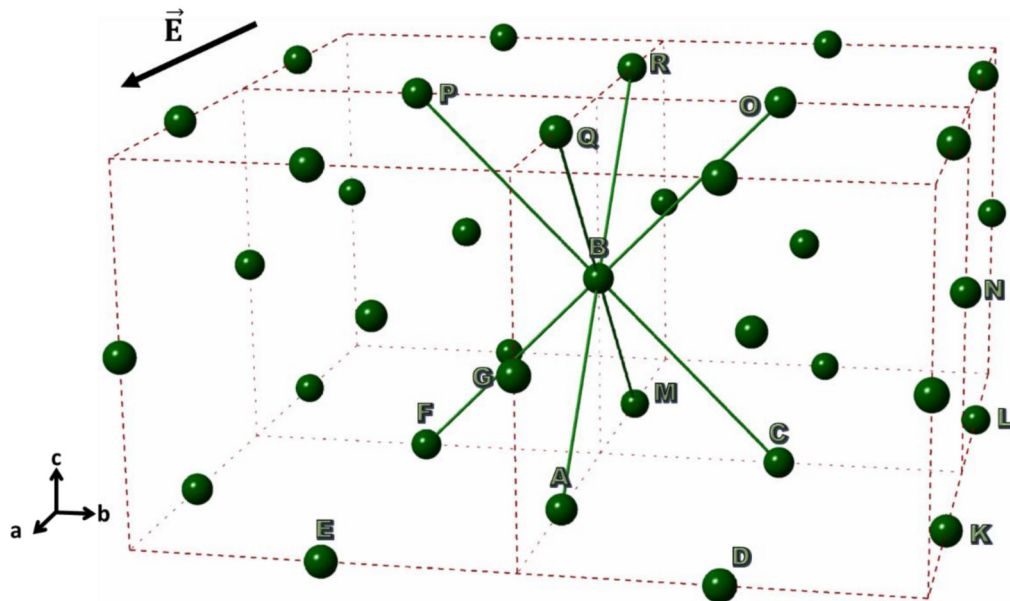
Assim temos os seguintes valores para $\rho_{A \rightarrow j}$:

$$\begin{aligned}
 (\rho_{B \rightarrow A})^2 &= (\rho_{B \rightarrow Q})^2 = (\rho_{B \rightarrow R})^2 = (\rho_{B \rightarrow M})^2 = \frac{1}{4} a^2 \\
 (\rho_{B \rightarrow C})^2 &= (\rho_{B \rightarrow F})^2 = (\rho_{B \rightarrow P})^2 = (\rho_{B \rightarrow O})^2 = 0.
 \end{aligned}
 \tag{128}$$

Com as migrações entre arestas são todas equivalentes, então a energia de migração é a mesma para as 8 possibilidades de migração de interstícios de Li^+ . Assim, temos a mobilidade de μ_B :

$$\mu_B = \frac{1}{2} |e| v \beta a^2 \exp(-\beta G_{\text{Li}^+}^m). \tag{129}$$

Figura 21 – A mobilidade foi calculada para a posição A considerando apenas primeiros vizinhos. As linhas amarelas são os possíveis caminhos que a vacância pode migrar.



Fonte: Própria autoria.

Calculando a mobilidade μ_C a partir da Figura 22:

$$\mu_C = \frac{|e|v_i\beta}{2} \sum_j (\rho_{i \rightarrow j})^2 \exp(-\beta G_{i \rightarrow j}^m). \quad (130)$$

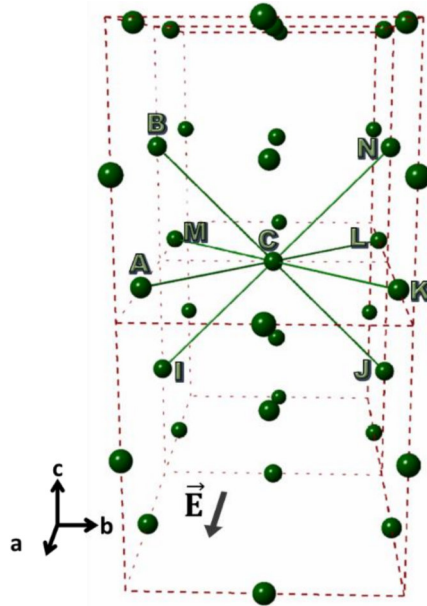
Assim temos os seguintes valores para $\rho_{A \rightarrow j}$:

$$\begin{aligned} (\rho_{C \rightarrow A})^2 &= (\rho_{C \rightarrow M})^2 = (\rho_{C \rightarrow L})^2 = (\rho_{C \rightarrow K})^2 = \frac{1}{4}a^2 \\ (\rho_{C \rightarrow B})^2 &= (\rho_{C \rightarrow N})^2 = (\rho_{C \rightarrow J})^2 = (\rho_{C \rightarrow I})^2 = 0. \end{aligned} \quad (131)$$

Com as migrações entre arestas são todas equivalentes, então a energia de migração é a mesma para as 8 possibilidades de migração de interstícios de Li^+ . Assim, temos a mobilidade de μ_C :

$$\mu_C = \frac{1}{2} |e|v\beta a^2 \exp(-\beta G_{\text{Li}^+}^m). \quad (132)$$

Figura 22 – A mobilidade foi calculada para a posição A considerando apenas primeiros vizinhos. As linhas amarelas são os possíveis caminhos que a vacância pode migrar.



Fonte: Própria autoria

2.7.3 Cálculo da mobilidade de vacâncias de S^{2-} no Li_2S

Cálculo da mobilidade de S^{2-} para migração longa no Li_2S

Partindo da equação da mobilidade e calculando o produto escalar entre os vetores de migração com o vetor campo elétrico unitário, como pode ser visto na Figura 23, temos:

$$\mu_A = \frac{|e|v_i\beta}{2} \sum_j (\rho_{i \rightarrow j})^2 \exp(-\beta G_{i \rightarrow j}^m), \quad (133)$$

$$\text{onde } \rho_{i \rightarrow j} = (\vec{r}_j - \vec{r}_i) \cdot \hat{E}, \quad (134)$$

$$\text{e } \vec{E} = E\hat{E} = E\hat{a}, \text{ pois,} \quad (135)$$

$$\hat{E} = \hat{a}. \quad (136)$$

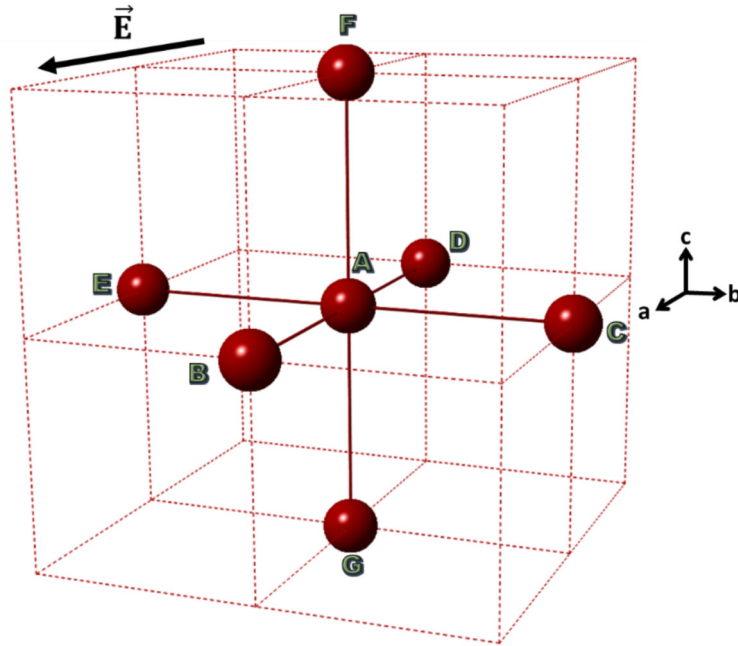
Assim, temos os seguintes valores para $\rho_{A \rightarrow j}$:

$$(\rho_{A \rightarrow B})^2 = (\rho_{A \rightarrow D})^2 = a^2; (\rho_{A \rightarrow C})^2 = (\rho_{A \rightarrow E})^2 = (\rho_{A \rightarrow F})^2 = (\rho_{A \rightarrow G})^2 = 0. \quad (137)$$

Com as migrações são equivalentes para a rota longa, então a energia de migração é a mesma para as 6 possibilidades de migração do enxofre A. Assim, temos a mobilidade de enxofre para a migração longa:

$$\mu_{S^{2-}}^{long} = |e|v\beta a^2 \exp(-\beta G_{v, long}^m). \quad (138)$$

Figura 23 – A mobilidade de S^{2-} para a migração longa foi calculada para a posição A considerando apenas primeiros vizinhos. As linhas vermelhas são os possíveis caminhos que a vacância pode migrar.



Fonte: Própria autoria

Cálculo da mobilidade de S^{2-} para migração curta no Li_2S

Partindo da equação da mobilidade e calculando o produto escalar entre os vetores de migração de com o vetor campo elétrico unitário, como pode ser visto na Figura 24, temos:

$$\mu_A = \frac{|e|v_i\beta}{2} \sum_j (\rho_{i \rightarrow j})^2 \exp(-\beta G_{i \rightarrow j}^m), \quad (139)$$

$$\text{onde } \rho_{i \rightarrow j} = (\vec{r}_j - \vec{r}_i) \cdot \hat{E}, \quad (140)$$

$$\text{e } \vec{E} = E\hat{E} = E\hat{a}, \text{ pois,} \quad (141)$$

$$\hat{E} = \hat{a}. \quad (142)$$

Assim, temos os seguintes valores para $\rho_{A \rightarrow j}$:

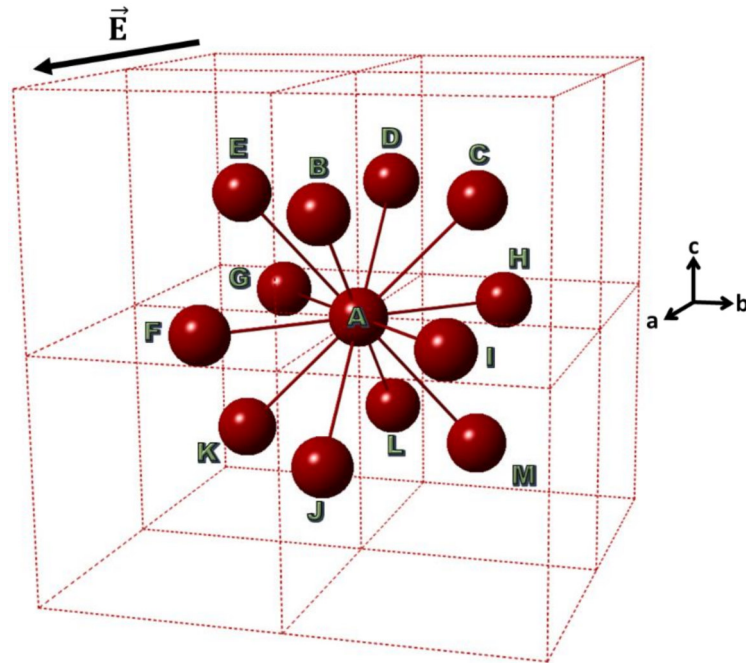
$$\begin{aligned}
(\rho_{A \rightarrow B})^2 &= (\rho_{A \rightarrow D})^2 = (\rho_{A \rightarrow F})^2 = (\rho_{A \rightarrow G})^2 = \frac{a^2}{4}, \\
(\rho_{A \rightarrow H})^2 &= (\rho_{A \rightarrow I})^2 = (\rho_{A \rightarrow J})^2 = (\rho_{A \rightarrow L})^2 = \frac{a^2}{4}, \\
(\rho_{A \rightarrow C})^2 &= (\rho_{A \rightarrow E})^2 = (\rho_{A \rightarrow K})^2 = (\rho_{A \rightarrow M})^2 = 0.
\end{aligned} \tag{143}$$

Como as migrações são equivalentes para a rota curta, então a energia de migração é a mesma para as 12 possibilidades de migração do enxofre A. Assim, temos a mobilidade de enxofre para a migração curta:

$$\mu_{S^{2-}}^{curt} = |e|v\beta a^2 \exp(-\beta G_{v,curt}^m). \tag{144}$$

Podemos perceber que a diferença entre a mobilidade de vacâncias de enxofre da rota de migração longa e a curta é apenas pela respectiva energia de migração.

Figura 24 – A mobilidade de S^{2-} para a migração curta foi calculada para a posição A considerando apenas primeiros vizinhos. As linhas vermelhas são os possíveis caminhos que a vacância pode migrar.



Fonte: Própria autoria.

2.7.4 Condutividade de Li^+ no Li_2S sem deformação biaxial

Aqui discutiremos o cálculo da condutividade de Li^+ no Li_2S . Partiremos da seguinte expressão para a condutividade:

$$\sigma = \sum_{\alpha} \eta_{\alpha} |q_{\alpha}| \mu_{\alpha}, \tag{145}$$

onde η é a concentração do portador de carga por unidade de volume, q é a carga do portador de carga e μ é a mobilidade desse portador de carga.

Condução devido a vacâncias termicamente ativadas

Neste primeiro caso, iremos considerar apenas as vacâncias de Li^+ termicamente ativadas como portadores de carga existente no Li_2S .

A concentração total de vacâncias no Li_2S é dada pela soma da concentração de vacâncias devido ao defeito de Schottky com a concentração de vacâncias devido ao defeito de Frenkel, pois esses dois tipos de defeitos podem coexistir no Li_2S . Isto é,

$$\eta_{v,total} = \eta_{v,Schott} + \eta_{v,Frenk} . \quad (146)$$

Assim, a condutividade de íons de lítio será dada por:

$$\sigma_{Li} = \sum_{\alpha=1}^8 \frac{\eta_{v,total}}{N_{Li/cell}} |e| \mu_{\alpha} , \quad (147)$$

onde $N_{Li/cell}$ é o número de posições por célula que podem ser ocupadas por vacâncias de Li^+ . No caso do Li_2S , temos oito lítios por célula unitária e, somando sobre essas oito posições possíveis de criar uma vacância, obtemos a seguinte expressão:

$$\sigma_{Li} = \eta_{v,total} |e| \mu_v . \quad (148)$$

Em cálculos anteriores realizados ao longo deste trabalho, foi mostrado que o número de vacâncias por fórmula unitária devido ao defeito de Schottky, o número de vacâncias por fórmula unitária devido ao defeito de Frenkel e mobilidade de vacâncias possuem as seguintes expressões analíticas:

$$\eta'_{v,Schott} = 2 \exp \left(-\frac{\beta g_{Schot}}{3} \right) , \quad (149)$$

$$\eta'_{v,Frenk} = \sqrt{2} \exp \left(-\frac{\beta g_{Frenk}}{2} \right) , \quad (150)$$

$$\mu_v = \frac{|e| v \beta a^2}{4} \exp(-\beta g_v^m) , \quad (151)$$

em que g_{Schot} é a energia de formação do defeito de Shcottky, g_{Frenk} é a energia de formação do defeito de Frenkel e g_v^m é energia de migração de vacâncias.

O número de vacâncias η' nas equações (149) e (150) estão em números de portadores por fórmula unitária e temos que expressá-la em unidades de volume. Temos que:

$$\eta = \frac{n}{V} = \frac{n}{V_{cell} \cdot N_{cell}} , \quad (152)$$

em que o volume total V corresponde ao produto do volume de cada célula unitária vezes o número de células unitárias. Sabemos que uma célula unitária do Li_2S contém quatro fórmulas unitárias, de maneira que a equação (152) fica:

$$\eta = \frac{4n}{a^3 \cdot N_{Li_2S}} . \quad (153)$$

Assim, definindo $\eta' \equiv 4n/N_{Li_2S}$, obtemos a concentração de portadores de carga por unidade de volume:

$$\eta = \frac{4\eta'}{a^3}. \quad (154)$$

Usando as equações (148), (146), (154), (149), (150) e (151), temos então uma expressão analítica para a condutividade devido a vacâncias de lítio termicamente ativadas:

$$\sigma_{Li} = \left[2 \exp\left(-\frac{\beta g_{Schot}}{3}\right) + \sqrt{2} \exp\left(-\frac{\beta g_{Frenk}}{2}\right) \right] \frac{e^2 v \beta}{a} \exp(-\beta g_v^m), \quad (155)$$

$$\sigma_{Li} T = \frac{e^2 v}{a k_B} \left\{ 2 \exp\left[-\beta \left(\frac{g_{Schot}}{3} + g_v^m\right)\right] + \sqrt{2} \exp\left[-\beta \left(\frac{g_{Frenk}}{2} + g_v^m\right)\right] \right\}. \quad (156)$$

Podemos também induzir a formação de vacâncias por meio de dopagem com metal divalente na posição do lítio, de modo que além das vacâncias termicamente ativadas, teríamos as induzidas pela dopagem, de maneira que a concentração de dopantes por unidade de volume é quatro vezes o número de dopantes por fórmula unitária. Assim, a concentração de vacâncias total passa a ser:

$$\eta_{v,total} = \eta_{v,Schott} + \eta_{v,Frenk} + \frac{4x}{a^3}. \quad (157)$$

Utilizando as equações (148) e (151), obtemos a condutividade de vacâncias de lítio devido à dopagem e a defeitos termicamente ativados:

$$\begin{aligned} \sigma_{Li} T = \frac{e^2 v}{a k_B} \left\{ 2 \exp\left[-\beta \left(\frac{g_{Schot}}{3} + g_v^m\right)\right] + \sqrt{2} \exp\left[-\beta \left(\frac{g_{Frenk}}{2} + g_v^m\right)\right] \right. \\ \left. + x \exp(-\beta g_v^m) \right\}. \end{aligned} \quad (158)$$

em que x é o número de dopantes por fórmula unitária.

Condução devido a interstícios termicamente ativados

Neste segundo caso, iremos considerar apenas interstícios de Li^+ como portadores de carga termicamente ativados. Considerando que os interstícios são gerados *via* defeito de Frenkel, temos que a condutividade de interstícios de Li^+ será dada por:

$$\sigma_{Li} = \sum_{\alpha=1}^3 \frac{\eta_{i,Frenk}}{N_{Li_i^+}/cell} |e| \mu_{\alpha}, \quad (159)$$

em que $N_{Li_i^+}/cell$ é o número de arestas pertencentes a célula unitária, onde temos um interstício de Li^+ por aresta, $\eta_{i,Frenk}$ é o número de interstícios de Li^+ devido a defeito de Frenkel por unidade de volume e μ_{α} é a mobilidade do interstício de Li^+ . Assim, temos a seguinte expressão para a condutividade de interstícios de Li^+ :

$$\sigma_{Li} = \frac{2\eta_{i,Frenk}|e|^2\nu\beta a^2}{3} \exp(-\beta G_{Li^+}^m). \quad (160)$$

Seguindo o mesmo procedimento do caso anterior para transformar o número de portadores de carga por fórmula unitária para concentração por unidade de volume:

$$\eta_{i,Frenk} = \frac{4\eta'_{i,Frenk}}{a^3}. \quad (161)$$

em que $\eta'_{i,Frenk}$ é o número de portadores por fórmula unitária:

$$\eta'_{i,Frenk} = \sqrt{2} \exp\left(-\beta \frac{G_{Li^+}^m}{2}\right). \quad (162)$$

Assim, temos que a condutividade fica da seguinte maneira:

$$\sigma_{Li} = \frac{8\eta_{i,Frenk}|e|^2\nu\beta}{3a} \exp(-\beta G_{Li^+}^m) \Rightarrow \quad (163)$$

$$\sigma_{Li} = \frac{8\sqrt{2}|e|^2\nu\beta}{3a} \exp\left[-\beta \left(\frac{g_{Frenk}}{2} + G_{Li^+}^m\right)\right] \Rightarrow \quad (164)$$

$$\sigma_{Li}T = \frac{8\sqrt{2}|e|^2\nu}{3ak_B} \exp\left[-\beta \left(\frac{g_{Frenk}}{2} + G_{Li^+}^m\right)\right]. \quad (165)$$

Condutividade devido a dopante:

$$\sigma_{Li}T = \frac{8|e|^2\nu}{3ak_B} \left\{ \sqrt{2} \exp\left[-\beta \left(\frac{g_{Frenk}}{2} + G_{Li^+}^m\right)\right] + x \exp(-\beta G_{Li^+}^m) \right\}. \quad (166)$$

em que x é o número de dopantes por fórmula unitária.

2.7.5 Condutividade de Li^+ paralela à aplicação da deformação biaxial

A expressão analítica para condutividade é:

$$\sigma = \sum_i \eta_i |q_i| \mu_i, \quad (167)$$

e a expressão analítica para mobilidade é:

$$\mu_i = \frac{|e|\nu_i\beta}{2} \sum_j (\rho_{i \rightarrow j})^2 \exp(-\beta G_{i \rightarrow j}^m). \quad (168)$$

Primeiramente, iremos calcular a mobilidade dos íons de Li^+ da posição A na direção paralela à aplicação da deformação biaxial ($\mu_{A\parallel}$), em que o campo elétrico está na direção do eixo $\hat{a}$.

Portanto,

$$\rho_{i \rightarrow j} = (\vec{r}_j - \vec{r}_i) \cdot \hat{E}, \quad (169)$$

$$\text{e } \vec{E} = E\hat{E} = E\hat{a}, \text{ pois,} \quad (170)$$

$$\hat{E} = \hat{a}. \quad (171)$$

Assim, temos os seguintes valores para $\rho_{A \rightarrow j}$:

$$(\rho_{A \rightarrow B})^2 = (\rho_{A \rightarrow D})^2 = \frac{a^2}{4} ; (\rho_{A \rightarrow C})^2 = (\rho_{A \rightarrow E})^2 = (\rho_{A \rightarrow F})^2 = (\rho_{A \rightarrow G})^2 = 0 . \quad (172)$$

As energias de migração de vacâncias de Li^+ na direção paralela à aplicação da deformação biaxial são todas equivalentes:

$$G_{A \rightarrow B}^{(m)} = G_{A \rightarrow C}^{(m)} = G_{A \rightarrow D}^{(m)} = G_{A \rightarrow E}^{(m)} \equiv G_{v_{\parallel}}^{(m)} . \quad (173)$$

Assim, temos a mobilidade de vacâncias de Li^+ na posição A migrando na direção paralela à aplicação da deformação biaxial:

$$\mu_{A_{\parallel}} = \frac{|e|v\beta a^2}{4} \exp(-\beta G_{v_{\parallel}}^{(m)}) . \quad (174)$$

Então, a condutividade de íons de lítio na direção paralela à aplicação da deformação biaxial é dada por:

$$\sigma_{Li_{\parallel}} = \sum_{i=1}^8 \frac{\eta_{v,total}}{N_{Li/cell}} |e| \mu_{i_{\parallel}} . \quad (175)$$

$$\sigma_{Li_{\parallel}} = \eta_{v,total} \frac{|e|^2 v \beta a^2}{4} \exp(-\beta G_{v_{\parallel}}^{(m)}) . \quad (176)$$

A concentração total de vacâncias por unidade de volume ($\eta_{v,total}$) é dada pela soma da concentração de vacâncias geradas pelo defeito de Schottky e pelo defeito de Frenkel por unidade volume:

$$\eta_{v,total} = \eta_{v,Schott} + \eta_{v,Frenk} . \quad (177)$$

Então a condutividade fica:

$$\sigma_{Li_{\parallel}} = (\eta_{v,Schott} + \eta_{v,Frenk}) \frac{|e|^2 v \beta a^2}{4} \exp(-\beta G_{v_{\parallel}}^{(m)}) . \quad (178)$$

Podemos expressar a concentração de vacâncias por unidade de volume em termos do número de vacâncias por fórmula unitária:

$$\eta = \frac{n}{V} = \frac{n}{V_{cell} \cdot N_{cell}} , \quad (179)$$

em que o volume total V corresponde ao produto do volume de cada célula unitária vezes o número de células unitárias

$$\eta = \frac{4n}{a^2 c \cdot N_{Li_2S}} . \quad (180)$$

Assim, definindo $\eta' \equiv n/N_{Li_2S}$, obtemos a concentração de portadores de carga por unidade de volume em termos da concentração de defeitos por fórmula unitária:

$$\eta = \frac{4\eta'}{a^2 c} . \quad (181)$$

Assim, temos a expressão para a condutividade:

$$\sigma_{Li_{\parallel}} T = (\eta'_{v,Schott} + \eta'_{v,Frenk}) \frac{e^2 \nu}{c k_B} \exp(-\beta G_{v_{\parallel}}^{(m)}). \quad (182)$$

Foi mostrado que o número de vacâncias por fórmula unitária devido ao defeito de Schottky, o número de vacâncias por fórmula unitária devido ao defeito de Frenkel e mobilidade de vacâncias possuem as seguintes expressões analíticas:

$$\eta'_{v,Schott} = 2 \exp\left(-\frac{\beta g_{Schot}}{3}\right) e \quad (183)$$

$$\eta'_{v,Frenk} = \sqrt{2} \exp\left(-\frac{\beta g_{Frenk}}{2}\right). \quad (184)$$

Assim, temos a expressão para a condutividade em termos da energia de formação de defeitos de Schottky e Frenkel e da energia de migração paralela à aplicação da deformação biaxial:

$$\sigma_{Li_{\parallel}} T = \left[2 \exp\left(-\frac{\beta g_{Schot}}{3}\right) + \sqrt{2} \exp\left(-\frac{\beta g_{Frenk}}{2}\right) \right] \frac{e^2 \nu}{c k_B} \exp(-\beta G_{v_{\parallel}}^{(m)}) \Rightarrow \quad (185)$$

$$\sigma_{Li_{\parallel}} T = \frac{e^2 \nu}{c k_B} \left\{ 2 \exp\left[-\beta \left(\frac{g_{Schot}}{3} + G_{v_{\parallel}}^{(m)}\right)\right] + \sqrt{2} \exp\left[-\beta \left(\frac{g_{Frenk}}{2} + G_{v_{\parallel}}^{(m)}\right)\right] \right\}. \quad (186)$$

Para o caso sem deformação, a condutividade torna-se:

$$\sigma_{Li}^{(0)} T = \frac{e^2 \nu}{a_0 k_B} \left\{ 2 \exp\left[-\beta \left(\frac{g_{Schot}^{(0)}}{3} + G_{v_0}^{(m)}\right)\right] + \sqrt{2} \exp\left[-\beta \left(\frac{g_{Frenk}^{(0)}}{2} + G_{v_0}^{(m)}\right)\right] \right\}. \quad (187)$$

Calculando a razão a entre as condutividades, temos:

$$\frac{\sigma_{Li_{\parallel}}}{\sigma_{Li}^{(0)}} = \left(\frac{a_0}{c}\right) \left\{ \frac{2 \exp\left[-\beta \left(\frac{g_{Schot}}{3} + G_{v_{\parallel}}^{(m)}\right)\right] + \sqrt{2} \exp\left[-\beta \left(\frac{g_{Frenk}}{2} + G_{v_{\parallel}}^{(m)}\right)\right]}{2 \exp\left[-\beta \left(\frac{g_{Schot}^{(0)}}{3} + G_{v_0}^{(m)}\right)\right] + \sqrt{2} \exp\left[-\beta \left(\frac{g_{Frenk}^{(0)}}{2} + G_{v_0}^{(m)}\right)\right]} \right\}. \quad (188)$$

Expressando de uma outra forma, temos:

$$\frac{\sigma_{Li_{\parallel}}}{\sigma_{Li}^{(0)}} = \left(\frac{a_0}{c}\right) \left\{ \frac{2 \exp\left[-\beta \left(\frac{g_{Schot}}{3} + G_{v_{\parallel}}^{(m)} - G_{v_0}^{(m)}\right)\right] + \sqrt{2} \exp\left[-\beta \left(\frac{g_{Frenk}}{2} + G_{v_{\parallel}}^{(m)} - G_{v_0}^{(m)}\right)\right]}{2 \exp\left[-\beta \left(\frac{g_{Schot}^{(0)}}{3}\right)\right] + \sqrt{2} \exp\left[-\beta \left(\frac{g_{Frenk}^{(0)}}{2}\right)\right]} \right\}. \quad (189)$$

2.7.6 Condutividade de Li^+ ortogonal à aplicação da deformação biaxial

Agora, iremos calcular a mobilidade dos íons de Li^+ da posição A na direção ortogonal à aplicação da deformação biaxial ($\mu_{A_{\perp}}$), em que o campo elétrico está na direção do eixo $\hat{c}$. Portanto,

$$\rho_{i \rightarrow j} = (\vec{r}_j - \vec{r}_i) \cdot \hat{E}, \quad (190)$$

$$\text{e } \vec{E} = E \hat{E} = E \hat{c}, \text{ pois,} \quad (191)$$

$$\hat{E} = \hat{c}. \quad (192)$$

Assim, temos os seguintes valores para $\rho_{A \rightarrow j}$:

$$(\rho_{A \rightarrow B})^2 = (\rho_{A \rightarrow D})^2 = (\rho_{A \rightarrow C})^2 = (\rho_{A \rightarrow E})^2 = 0; (\rho_{A \rightarrow F})^2 = (\rho_{A \rightarrow G})^2 = \frac{c^2}{4}. \quad (193)$$

As energias de migração de vacâncias de Li^+ na direção ortogonal à aplicação da deformação biaxial são todas equivalentes:

$$G_{A \rightarrow F}^{(m)} = G_{A \rightarrow G}^{(m)} \equiv G_{v_{\perp}}^{(m)}. \quad (194)$$

Assim, temos a mobilidade de vacâncias de Li^+ na posição A migrando na direção ortogonal à aplicação da deformação biaxial:

$$\mu_{A_{\perp}} = \frac{|e|v\beta c^2}{4} \exp(-\beta G_{v_{\perp}}^{(m)}). \quad (195)$$

Então, a condutividade de íons de lítio na direção ortogonal à aplicação da deformação biaxial é dada por:

$$\sigma_{Li_{\perp}} = \sum_{i=1}^8 \frac{\eta_{v,total}}{N_{Li/cell}} |e| \mu_{i_{\perp}}. \quad (196)$$

$$\sigma_{Li_{\perp}} = \eta_{v,total} \frac{|e|^2 v \beta c^2}{4} \exp(-\beta G_{v_{\perp}}^{(m)}). \quad (197)$$

A concentração total de vacâncias por unidade de volume ($\eta_{v,total}$) é dada pela soma da concentração de vacâncias geradas pelo defeito de Schottky e pelo defeito de Frenkel por unidade volume:

$$\eta_{v,total} = \eta_{v,Schott} + \eta_{v,Frenk}. \quad (198)$$

Então, a condutividade fica:

$$\sigma_{Li_{\perp}} = (\eta_{v,Schott} + \eta_{v,Frenk}) \frac{|e|^2 v \beta c^2}{4} \exp(-\beta G_{v_{\perp}}^{(m)}). \quad (199)$$

Seguindo os passos anteriores, temos a seguinte expressão para a condutividade de Li^+ ortogonal à aplicação da deformação biaxial:

$$\sigma_{Li_{\perp}} T = \left[2 \exp\left(-\frac{\beta g_{Schot}}{3}\right) + \sqrt{2} \exp\left(-\frac{\beta g_{Frenk}}{2}\right) \right] \frac{e^2 v c}{a^2 k_B} \exp(-\beta G_{v_{\perp}}^{(m)}) \Rightarrow \quad (200)$$

$$\sigma_{Li_{\perp}} T = \frac{e^2 v c}{a^2 k_B} \left\{ 2 \exp\left[-\beta \left(\frac{g_{Schot}}{3} + G_{v_{\perp}}^{(m)}\right)\right] + \sqrt{2} \exp\left[-\beta \left(\frac{g_{Frenk}}{2} + G_{v_{\perp}}^{(m)}\right)\right] \right\}. \quad (201)$$

Calculando a razão a entre as condutividades, temos:

$$\boxed{\frac{\sigma_{Li_{\perp}}}{\sigma_{Li}^{(0)}} = \left(\frac{a_0 c}{a^2}\right) \left\{ \frac{2 \exp\left[-\beta \left(\frac{g_{Schot}}{3} + G_{v_{\perp}}^{(m)} - G_{v_0}^{(m)}\right)\right] + \sqrt{2} \exp\left[-\beta \left(\frac{g_{Frenk}}{2} + G_{v_{\perp}}^{(m)} - G_{v_0}^{(m)}\right)\right]}{2 \exp\left[-\beta \left(\frac{g_{Schot}^{(0)}}{3}\right)\right] + \sqrt{2} \exp\left[-\beta \left(\frac{g_{Frenk}^{(0)}}{2}\right)\right]} \right\}} \quad (202)$$

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, iremos discutir os resultados obtidos para a modelagem do Li_2S em função da temperatura (entre 0 e 600 K). Na seção seguinte, mostraremos a parametrização obtida tanto para o potencial de Buckingham quanto para o modelo de casca; nas demais seções, discutiremos a formação e o transporte de defeitos no Li_2S , a influência da tensão biaxial simultaneamente nas direções [100] e [010], como estratégia para aumentar a condutividade de Li^+ e, por fim, o estudo da cinética de defeitos.

3.1 Parametrização utilizada

Uma boa parametrização do potencial de Buckingham e dos modelos iônicos é importante para que possamos realizar uma investigação confiável da energia de formação de defeitos e o transporte de iônico no Li_2S .

Os parâmetros do modelo de casca do enxofre e os parâmetros do potencial de Buckingham das interações $\text{Li}^+ - \text{S}^{2-}$ e $\text{S}^{2-} - \text{S}^{2-}$ foram obtidos a partir de observáveis experimentais do Li_2S , seguindo a estratégia descrita na Seção 2.3. Devido à baixa polarizabilidade do Li^+ , ele foi modelado como íon rígido, como usual [56–58]. Já para o S^{2-} foi usado o modelo de casca; os valores usados como chute inicial para os parâmetros do modelo foram aqueles da referência [59]. Os valores usados como chute inicial para os parâmetros do potencial de Buckingham das interações $\text{Li}^+ - \text{S}^{2-}$ e $\text{S}^{2-} - \text{S}^{2-}$ foram os derivados por *Mouta et al.* para as interações $\text{Li}^+ - \text{O}^{2-}$ e $\text{O}^{2-} - \text{O}^{2-}$ no material Li_3OCl [57]. Na Tabela 2, temos os parâmetros para os modelos iônicos e na Tabela 3 temos os parâmetros para o potencial de Buckingham.

Tabela 2 – Parâmetros do modelo de íon rígido e de casca usados neste trabalho para os íons de lítio e enxofre, respectivamente.

Íon	$k/\text{eV}\text{\AA}^{-2}$	$Y/ e $	$X/ e $
Li^+	—	—	1,000
S^{2-}	19,346	−2,809	0,809

Fonte: Própria autoria.

Tabela 3 – Parâmetros do potencial de Buckingham usados neste trabalho.

Interação	A/eV	$\rho/\text{\AA}$	$C/\text{eV}\text{\AA}^6$
$\text{S}^{2-} - \text{S}^{2-}$	22764,3000	0,18900	410,409
$\text{Li}^+ - \text{S}^{2-}$	345,0519	0,39223	0,000

Fonte: Própria autoria.

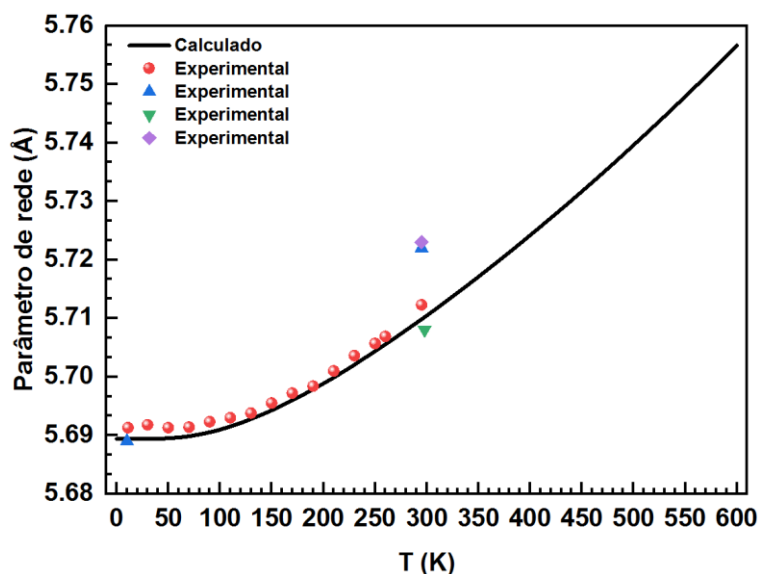
A qualidade da parametrização utilizada será abordada na seção seguinte, onde faremos uma comparação entre os valores de algumas propriedades físicas calculadas neste trabalho com valores observados experimentalmente e com valores obtidos por cálculos de primeiros princípios, ambos retirados da literatura.

3.2 Comparação entre as propriedades calculadas e as experimentais

Com posse dos parâmetros de potenciais e dos parâmetros dos modelos de iônicos, pôde-se calcular o parâmetro de rede da estrutura otimizada, no equilíbrio termodinâmico, em função da temperatura para o Li_2S , mostrado na Figura 25.

Pode-se verificar que o parâmetro de rede está bem reproduzido para as faixas de temperaturas investigadas, estando de bom acordo com todos os dados experimentais disponíveis (também mostrados nas figuras, para comparação). A dependência com a temperatura, à pressão atmosférica, está condizente com o comportamento usual de materiais cristalinos com coeficiente de dilatação térmico positivo, já que, à medida que a temperatura aumenta, o parâmetro de rede também aumenta. Apesar de, visualmente, os pontos experimentais a 300 K parecerem estar um pouco distantes do calculado, essa diferença não é numericamente tão significativa, estando na terceira casa decimal para o valor experimental mais próximo. Essa diferença inclusive é menor do que a dispersão dos dados experimentais obtidos por diferentes grupos de pesquisa [60–63].

Figura 25 – Parâmetro de rede do Li_2S em função da temperatura. A curva preta representa o parâmetro de rede calculado neste trabalho e os demais símbolos, os parâmetros de rede experimentais. Todas as barras de erro ou não foram fornecidas na respectiva referência original ou são menores que os símbolos representando os dados nesta figura.



Fonte: Própria autoria. Dados experimentais retirados de [60–63].

O coeficiente de expansão térmica do Li_2S foi calculado a partir do ajuste polinomial dos dados do parâmetro de rede da Figura 25, em que utilizamos a seguinte expressão para calcular o coeficiente de expansão térmica teórico e experimental:

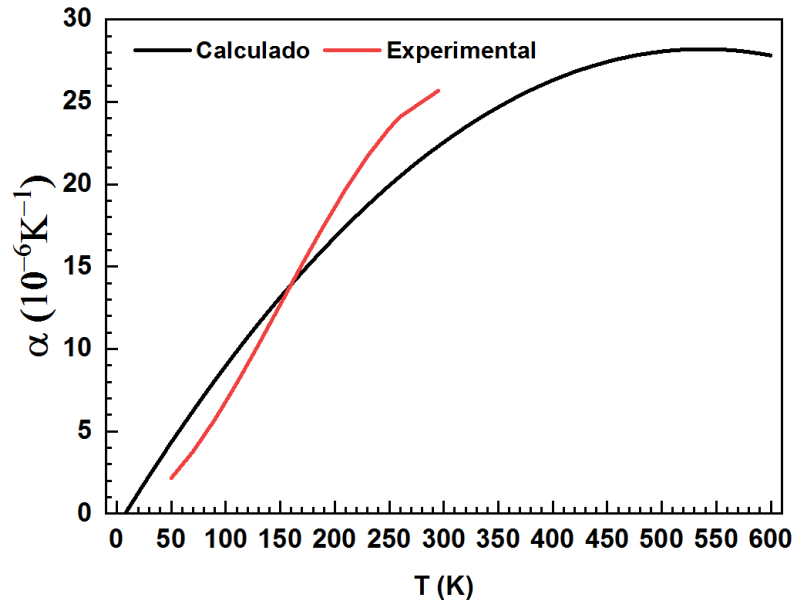
$$\alpha = \frac{1}{a(T)} \left[\frac{\partial a(T)}{\partial T} \right]_p. \quad (203)$$

A expressão analítica obtida para o coeficiente de expansão térmica calculado a partir da otimização do parâmetro rede em função da temperatura, vindo das simulações, é demonstrada na equação (204) e a expressão analítica para o coeficiente de expansão térmica experimental, calculada a partir do parâmetro de rede da referência [62], está demonstrado na equação (205). Na Figura 26, temos gráfico do coeficiente de expansão térmica plotado a partir das expressões analíticas abaixo.

$$\alpha_{calc} = \frac{-4,75636 \cdot 10^{-6} + 6,15432 \cdot 10^{-7}T - 5,67639 \cdot 10^{-10}T^2}{a(T)}. \quad (204)$$

$$\alpha_{exp} = \frac{5,8046 \cdot 10^{-8}T + 4,20633 \cdot 10^{-9}T^2 - 9,21212 \cdot 10^{-12}T^3}{a(T)}. \quad (205)$$

Figura 26 – Coeficiente de expansão térmica do Li_2S em função da temperatura. A curva vermelha é o coeficiente de expansão térmica experimental calculado a partir do parâmetro de rede experimental da referência [62] para o intervalo de 50 – 300 K. E a curva preta é o coeficiente de expansão térmica teórico calculado a partir da otimização do parâmetro rede para o intervalo de 0 – 600 K.

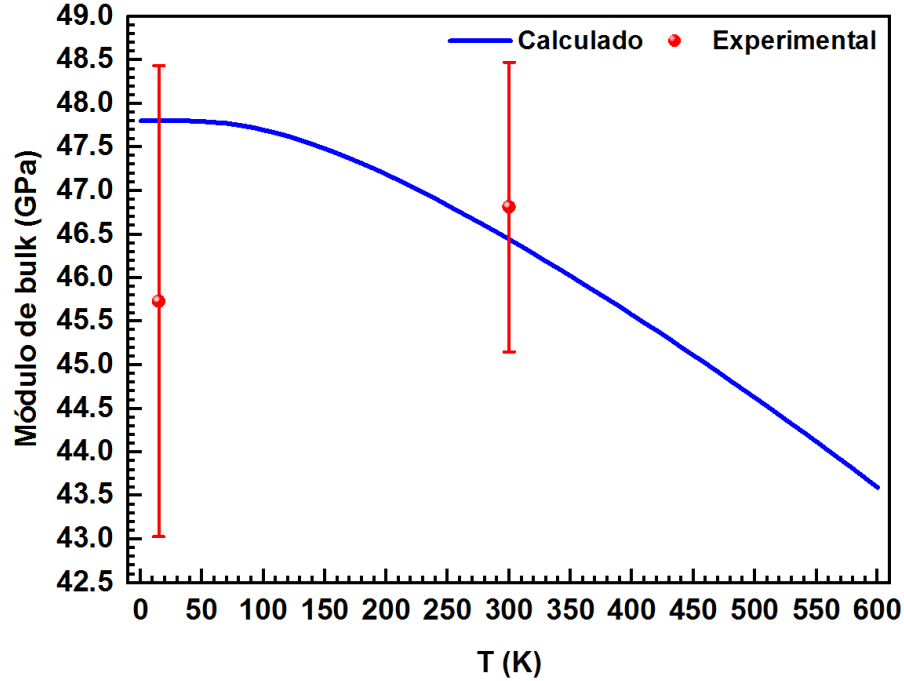


Fonte: Própria autoria. Dados experimentais retirados de [62].

Outras propriedades físicas também foram calculadas para o Li_2S a partir da otimização de sua estrutura. Uma delas foi o módulo de *bulk* adiabático $K = -V^{-1}(\partial p / \partial V)_T$, que é uma propriedade elástica que descreve o aumento na pressão interna de um material em resposta à

contração do seu volume, quando submetido a uma compressão [52]. Na Figura 27 é mostrada a comparação entre o módulo de *bulk* calculado e experimental em função da temperatura.

Figura 27 – Módulo de bulk em função da temperatura. O ponto com barra de erro é o módulo de bulk a 15 K e 300 K calculados a partir de constantes elásticas experimentais.



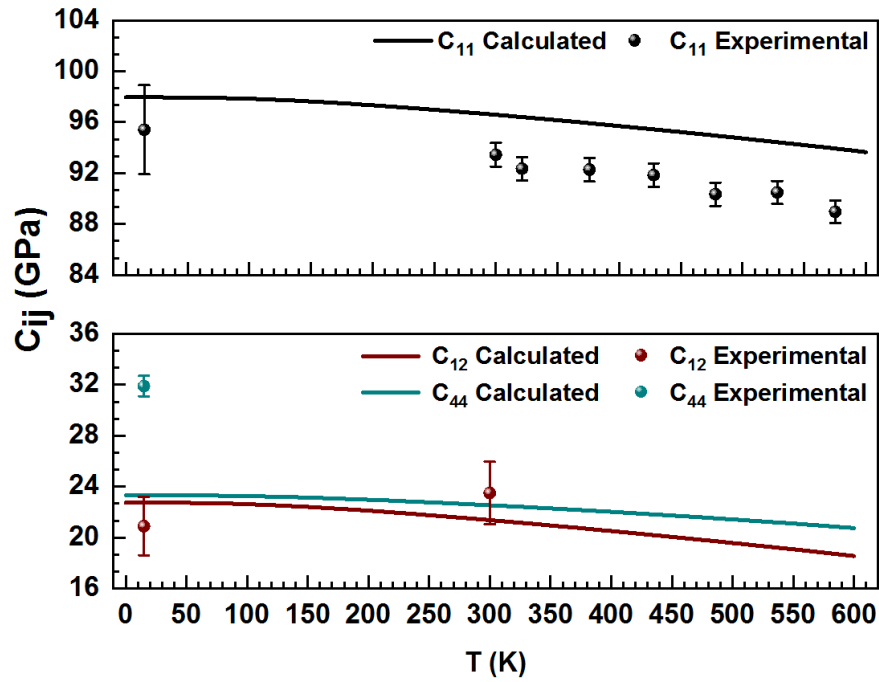
Fonte: Própria autoria. Dados experimentais retirados de [62,64].

Outra propriedade calculada foi a matriz de constantes elásticas adiabáticas (módulos de Young), que estão intimamente ligadas com o módulo de *bulk*. As constantes elásticas estão relacionadas com a rigidez à deformação do material, sendo representada por uma matriz simétrica de ordem 6, cujas componentes são representadas por C_{ij} , em que o índice i indica a direção da tensão (*stress*) aplicado e o índice j indica a direção da deformação (*strain*). Dependendo da simetria do cristal, o número de componentes da matriz pode ser reduzido, e o GULP leva isso em consideração automaticamente, ou seja, uma vez conhecido o grupo espacial ao qual o cristal pertence, o programa imediatamente calcula as constantes elásticas não-nulas e distintas para o cristal. Como o Li_2S possui estrutura cristalina cúbica, a matriz de constantes elásticas possui a seguinte forma:

$$[C] = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix}. \quad (206)$$

Assim, restam apenas três componentes não nulas e independentes: C_{11} , C_{12} e C_{44} . O valor dessas constantes elásticas foi calculado em função da temperatura (à pressão atmosférica) após a otimização da rede, como pode ser visto na Figura 28.

Figura 28 – Dependência das constantes elásticas calculadas em função da temperatura. As esferas com suas respectivas barras de erro correspondem aos valores experimentais. O erro em C_{11} , a partir de 300 K, é de 1% e em C_{12} é de 7%, em 300 K.



Fonte: Própria autoria. Dados experimentais retirados de [64] e os erros de [65].

As constantes elásticas C_{11} e C_{12} estão diretamente relacionadas pela seguinte relação com o módulo de *bulk* para cristais cúbicos, como pode ser visto na equação abaixo:

$$K = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3}. \quad (207)$$

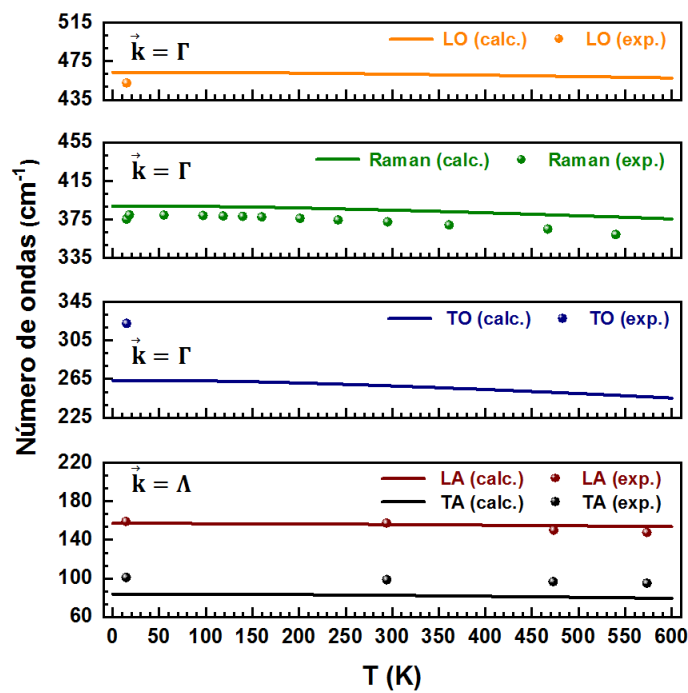
Assim, para reproduzir bem o módulo de *bulk*, essas duas constantes também devem estar bem reproduzidas. Atribuímos a diferença entre o módulo de *bulk* calculado e o experimental a 15 K como sendo devido primariamente à diferença entre os valores calculado e experimental da constante C_{11} a essa temperatura. Para calcular o erro no módulo de bulk para a temperatura de 300 K, utilizamos a seguinte expressão de propagação de erros:

$$\sigma_K = \sqrt{a^2 \sigma_{C_{11}}^2 + b^2 \sigma_{C_{12}}^2}, \quad (208)$$

em que $a = 1/3$, $b = 2/3$, $\sigma_{C_{11}}^2$ e $\sigma_{C_{12}}^2$ correspondem ao erro quadrático de C_{11} e C_{12} a 300 K, respectivamente.

Foi calculado também em função da temperatura as frequências dos modos vibracionais ativos no infravermelho, longitudinais óticos (LO) e transversais óticos (TO), e no Raman, assim como, os modos longitudinais acústicos (LA) e transversais acústicos (TA). Uma boa reprodução dos modos vibracionais é importante porque as frequências com que os átomos vibram no material têm grande influência no cálculo da energia de Gibbs da rede, devido à contribuição vibracional para a entropia e para a energia interna. Na Figura 29 está representada a dependência dos modos vibracionais com a temperatura.

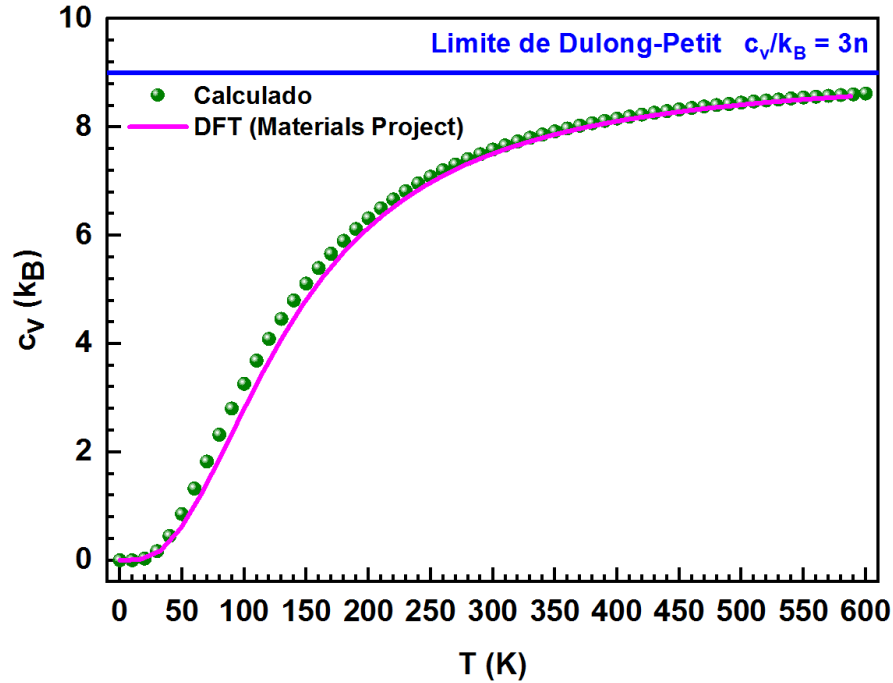
Figura 29 – Dependência com a temperatura dos modos vibracionais Raman, longitudinal ótico (LO), transversal ótico (TO), longitudinal acústico e transversal acústico calculados.



Fonte: Própria autoria. Dados experimentais retirados de [60].

Calculamos também a dependência com a temperatura do calor específico a volume constante c_v , por fórmula unitária, mostrado na Figura 30. A curva verde tende ao valor constante ($9 k_B$), correspondente ao limite de Dulong-Petit para altas temperaturas. Pode-se observar que o calor específico calculado para o Li_2S reproduz muito bem o calor específico, calculado *via* cálculos de primeiros princípios para toda faixa de temperatura estudada. Isso reforça que os parâmetros do potencial de Buckingham e dos modelos iônicos estão muito bem ajustados.

Figura 30 – Calor específico a volume constante por fórmula unitária em função da temperatura para o Li_2S , à pressão ambiente. As esferas verdes são os valores correspondentes calculados, a linha azul é o limite de Dulong-Petit para altas temperaturas com $n = 3$. A curva em magenta é o calor específico a volume constante, calculado pelo método DFPT (Density Functional Perturbation Theory), disponível no site *Materials Project*.



Fonte: Própria autoria. Dados de DFT disponível no site *Materials Project* [66].

3.3 Energia de Gibbs da rede

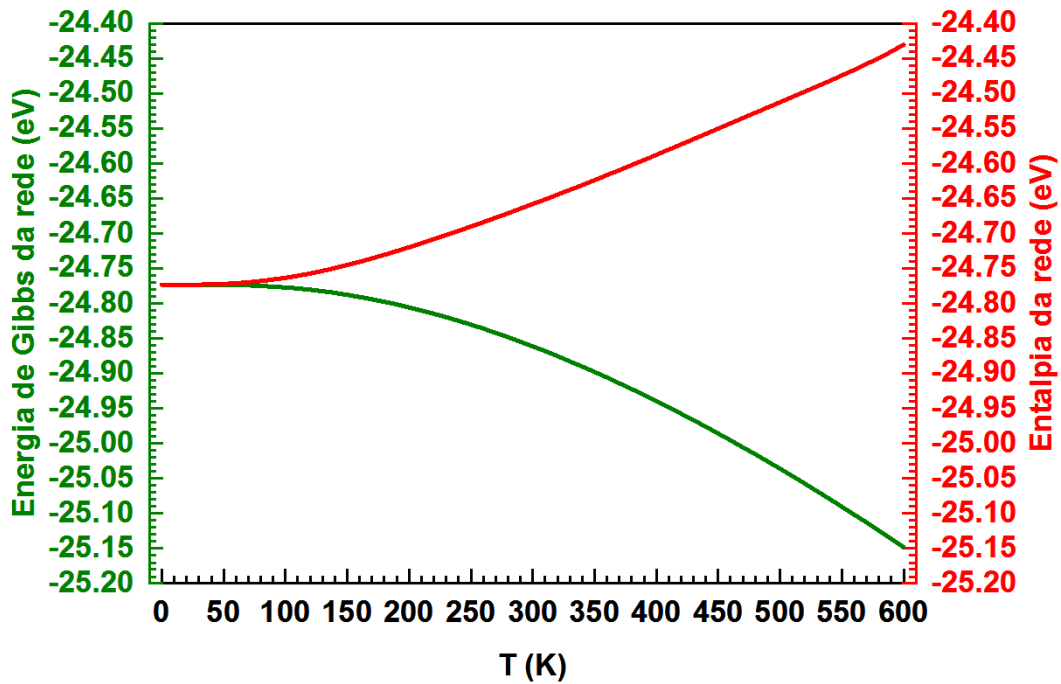
A energia de Gibbs da rede é importante porque é a partir do cálculo dela e de suas derivadas que as propriedades estruturais, elásticas, vibracionais, térmicas e dielétricas são obtidas. Essa energia é também importante para o cálculo da energia de Gibbs de formação do defeito de Schottky associados e dissociados investigados neste trabalho, como foi visto na Seção 2.6.3. Outra grandeza termodinâmica de interesse é a entalpia. Como ela não é um dado obtido diretamente nas simulações, ela foi obtida numericamente através de um ajuste polinomial de ordem 7 da energia de Gibbs da rede obtida nas simulações, utilizando as seguintes relações termodinâmicas:

$$H = G + TS \quad \text{e} \quad (209)$$

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right). \quad (210)$$

A dependência da energia de Gibbs e da entalpia da rede do Li_2S com a temperatura (à pressão atmosférica) é exibida na Figura 31. O comportamento presente na Figura 31 está totalmente de acordo com a Equação (210), uma vez que a energia de Gibbs é negativa e decrescente e, logo, a entropia é positiva.

Figura 31 – Energia de Gibbs e entalpia da rede em função da temperatura, à pressão atmosférica.



Fonte: Própria autoria.

A dependência da energia de Helmholtz com a temperatura, como pode ser visto na Figura 32, foi calculada a partir da energia de Gibbs da rede e do termo pV do Li_2S , usando a seguinte relação termodinâmica:

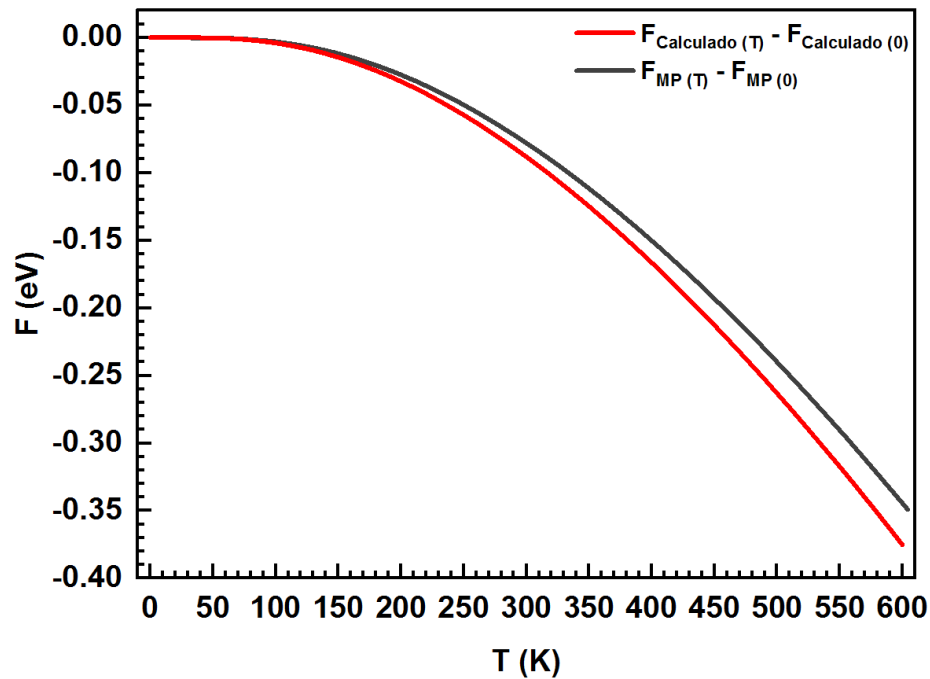
$$F = G - pV, \quad (211)$$

em que p é a pressão atmosférica e V , o volume da célula unitária do Li_2S . Para comparar o resultado obtido da energia de Helmholtz com a energia de Helmholtz disponível no site *Materials Project*, calculada via DFT, utilizamos a energia de Helmholtz calculada a 0 K como referência, então subtraímos a energia calculada em função da temperatura pela energia calculada a 0 K, como demonstrado na equação abaixo:

$$F = F(T) - F(0). \quad (212)$$

Pode-se observar que o nosso resultado obtido para energia de Helmholtz está de acordo com o resultado disponível no *Materials Project*, de modo que para a temperatura de 600 K, o erro percentual é aproximadamente 7,5%.

Figura 32 – Dependência da energia de Helmholtz com a temperatura. A linha vermelha é a energia de Helmholtz calculada neste trabalho e a linha preta é a energia de Helmholtz calculada por DFT, disponível no site *Materials Project*.

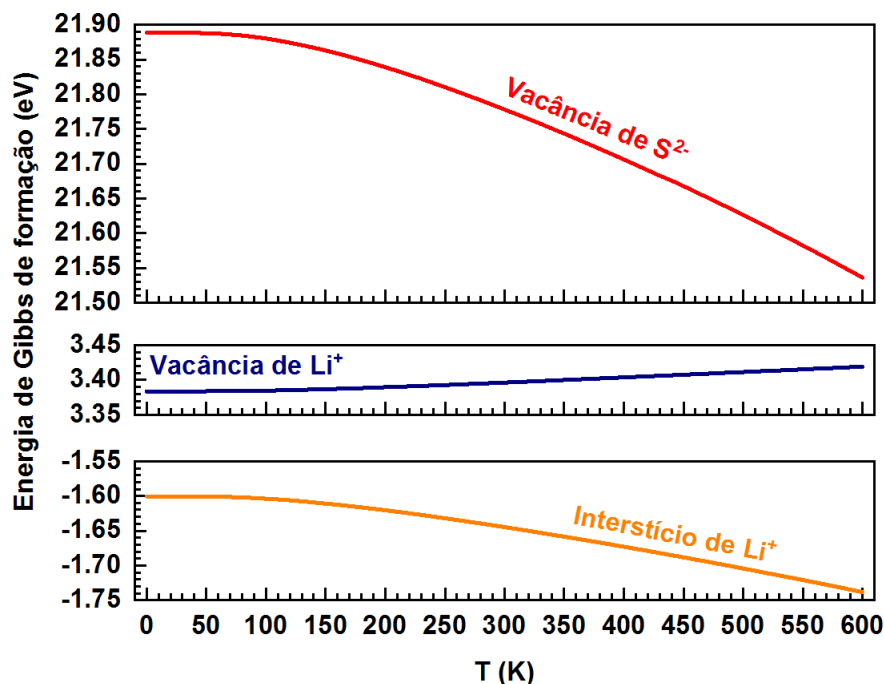


Fonte: Própria autoria. Dados de DFT disponível no site *Materials Project* [66].

3.4 Defeitos pontuais carregados

A energia de Gibbs de formação dos defeitos pontuais (vacâncias ou interstícios) é dada pela diferença entre a energia do cristal com 1 defeito e o cristal sem defeitos. Para calcular essa energia utilizamos o método de Mott-Littleton [48,67], após otimização da estrutura perfeita, isto é, sem defeitos. O cálculo das energias de Gibbs de formação dos defeitos é importante porque através delas podemos calcular as energias de formação de defeitos compostos neutros, mostrados mais adiante na Seção 3.5. A dependência das energias de Gibbs de formação dos defeitos com a temperatura foi calculada para o intervalo de 0 a 600 K e podem ser verificadas na Figura 33. Na Tabela 4, mostramos os valores para essa energia para três temperaturas selecionadas.

Figura 33 – Energia de Gibbs de formação de defeito para vacância de S^{2-} , vacância de Li^+ e interstício de Li^+ no Li_2S em função da temperatura.



Fonte: Própria autoria.

Tabela 4 – Valores da energia de Gibbs de formação de defeitos pontuais no Li_2S para a temperatura de 0 K, 300 K e 600 K, em que foi utilizada a notação de Kröger-Vink para especificar cada defeito.

Temperatura (K)	v'_{Li} (eV)	v''_S (eV)	Li''_i (eV)
0	3,51277	21,4222	-1,65888
300	3,51998	21,30612	-1,70715
600	3,52937	21,06188	-1,80465

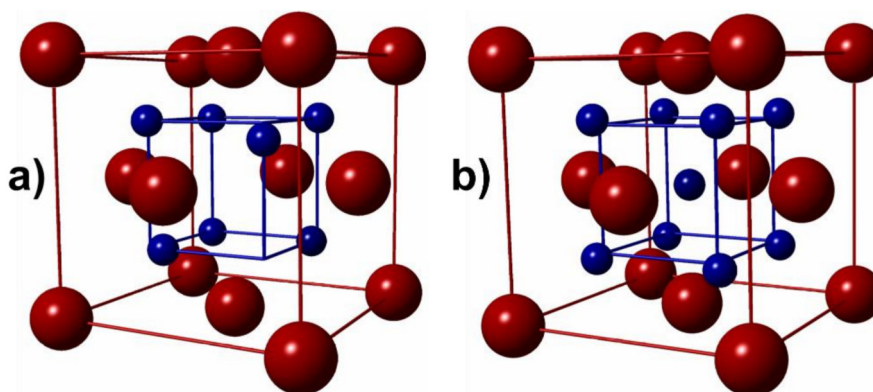
Fonte: Própria autoria.

As energias de formação de interstício de enxofre não foram calculadas porque elas não são necessárias para o cálculo das energias de formação do defeito de Frenkel de Li^+ e de Schottky, que são os dois tipos de defeitos compostos neutros que podem gerar defeitos pontuais de lítio (vacâncias ou interstícios), que são os possíveis portadores de carga no Li_2S , já que se espera que o enxofre tenha baixa mobilidade.

Como pode ser verificado na Figura 33, as energias de formação para as vacâncias foram positivas, enquanto para a formação de interstícios foi negativa. Isso era esperado, visto que um cristal é um sistema de estado ligado e possui energia negativa, sendo que essa energia fica mais negativa a cada átomo ou íon adicionado, logo a remoção de um átomo ou íon aumenta a energia do cristal. Dessa forma, é esperado que a energia de Gibbs de formação de vacâncias seja positiva e a energia de formação de interstícios negativa [48].

Os valores da energia de Gibbs de formação de vacância e de interstício de Li^+ da Tabela 4 correspondem às configurações da Figura 34. A posição escolhida para o cálculo da energia de formação da vacância foi a posição (0,75; 0,75; 0,25), embora haja mais sete outras posições equivalentes por simetria. Já para o interstício de Li^+ , a posição (0,5; 0,5; 0,5) foi adotada para calcular a energia de formação. Ela corresponde a um sítio de Wyckoff com multiplicidade 4 (sítio 4b), sendo, portanto, equivalente por simetria a outras 3 posições da célula unitária, correspondentes às arestas da célula unitária. Essa posição foi determinada a partir de uma varredura cabal da energia de Gibbs de formação do interstício ao longo de toda a célula; apenas as 4 posições correspondentes ao sítio 4b mostraram-se estáveis, ou seja, apenas essas posições corresponderam a uma matriz hessiana com todos os seus autovalores sendo reais.

Figura 34 – a) Configuração otimizada para a vacância de Li^+ no Li_2S . b) Configuração otimizada para o interstício de Li^+ no Li_2S . As esferas vermelhas representam os íons de S^{2-} e as esferas azuis os íons de Li^+ .



Fonte: Própria autoria.

3.5 Defeitos compostos neutros dissociados e associados

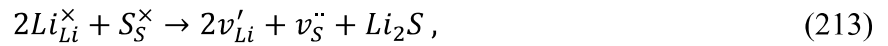
Os defeitos compostos neutros investigados para o Li_2S foram o de Schottky e o de Frenkel, que são formados por combinações dos defeitos pontuais carregados, mantendo a neutralidade de carga. O defeito de Schottky tipicamente decorre do deslocamento de um conjunto de íons internos ao cristal para a superfície deste; portanto, é composto pelas vacâncias desses íons no interior do cristal e pela presença desses mesmos íons na superfície. Já o defeito de Frenkel tipicamente decorre do deslocamento de um íon que ocupa uma posição regular da rede, no interior do cristal, para uma posição intersticial, também no interior do cristal; logo, é a combinação de uma vacância de certo íon com um interstício desse mesmo íon.

Os cálculos da energia de formação desses defeitos são importantes para o cálculo do número de vacâncias e interstícios por fórmula unitária, em razão que queremos saber quem

são os portadores de cargas de maior relevância no Li_2S – se são vacâncias ou interstícios de Li^+ – para podermos então inferir sobre a condutividade de Li^+ no material. A energia de Gibbs de formação do defeito de Schottky e Frenkel foram obtidas através da energia de Gibbs da rede do cristal perfeito e as energias de formação dos defeitos pontuais carregados.

Investigamos a energia de formação de defeitos de Schottky dissociados e associados, bem como de defeitos de Frenkel dissociados, de modo que a reação para cada um dos dois tipos defeitos investigados e as correspondentes energias de Gibbs de formação são dadas pelas seguintes relações:

a) Schottky de Li_2S



$$g_{\text{Li}_2\text{S}}^{\text{S}} = 2g(v'_{\text{Li}}) + g(v''_{\text{S}}) + g(\text{Li}_2\text{S}), (\text{dissociados}), \quad (214)$$

$$G_{\text{Li}_2\text{S}}^{\text{S}} = \frac{g_{\text{Li}_2\text{S}}^{\text{S}}}{3}, (\text{dissociados}), \quad (215)$$

$$g_{\text{Li}_2\text{S},j}^{\text{S}} = g(2v'_{\text{Li}} + v''_{\text{S}})_j + g(\text{Li}_2\text{S}), (\text{associados}), \quad (216)$$

$$G_{\text{Li}_2\text{S},j}^{\text{S}} = \frac{g_{\text{Li}_2\text{S},j}^{\text{S}}}{3}, (\text{associados}), \quad (217)$$

em que $G_{\text{Li}_2\text{S}}^{\text{S}}$ é a energia de formação do defeito de Schottky dissociado e $G_{\text{Li}_2\text{S},j}^{\text{S}}$ é a energia de formação do defeito de Schottky associado por número de defeitos, respectivamente.

b) Frenkel de Li^+



$$g_{\text{Li}}^{\text{F}} = g(v'_{\text{Li}}) + g(\text{Li}_{\text{i}}^{\cdot}), \quad (219)$$

$$G_{\text{Li}}^{\text{F}} = \frac{g_{\text{Li}}^{\text{F}}}{2}, \quad (220)$$

em que G_{Li}^{F} é a energia de formação do defeito de Frenkel dissociado por número de defeitos.

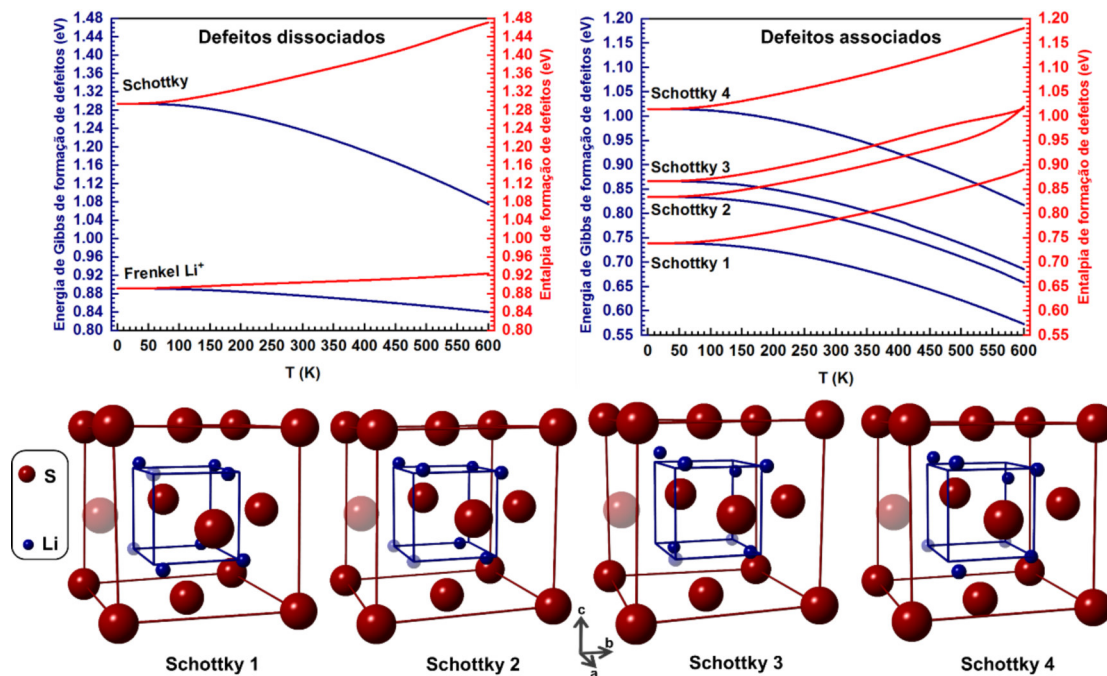
Nas equações acima foi utilizada a notação de Kröger-Vink [68], em que $\text{Li}_{\text{Li}}^{\times}$ e $\text{S}_{\text{S}}^{\times}$ são íons de Li^+ e S^{2-} nas suas posições regulares do cristal, v'_{Li} é uma vacância de Li^+ com carga negativa, $\text{Li}_{\text{i}}^{\cdot}$ é um interstício de Li^+ com carga positiva, Li_2S é uma molécula depositada na superfície do cristal; $g_{\text{Li}_2\text{S}}^{\text{S}}$, g_{Li}^{F} e $g(\text{Li}_2\text{S})$ são a energia de Gibbs de formação de 1 defeito de Schottky, a energia de Gibbs de formação de 1 defeito de Frenkel e a energia de Gibbs da rede, respectivamente. No caso de defeitos de Schottky dissociados, calculamos a energia de formação de cada defeito pontual separadamente (i.e., em simulações distintas), pois consideramos que esses defeitos estão a uma distância muito grande um do outro, de modo que eles não interagem entre si. Assim, a equação de reação que representa a energia de formação

de defeitos de Schottky dissociados é dada pela Equação (214). Por outro lado, a energia do defeito de Schottky associado é representada pela Equação (216), visto que os defeitos são criados um perto do outro (na mesma simulação) de modo que eles interagem entre si. O termo da equação que representa o cálculo da energia do conjunto de defeitos criados é $g(2v'_{Li} + v''_S)_j$. Destacamos que o método de Mott-Littleton, usado aqui, não usa condições de contorno periódicas (i.e., não envolve o uso de supercélula). Assim, os defeitos criados em uma célula não são replicados nas demais células, evitando interações espúrias entre um defeito e suas imagens, como ocorre no método de supercélula. Além disso, como o número de defeitos carregados é finito, não é feita a adição de um background neutralizador fictício (*jellium*), o seria necessário no método de supercélula ao trabalhar com defeitos carregados para evitar que o valor da energia divirja. Assim, evita-se também interações espúrias entre o defeito e o *jellium*.

Na Figura 35 temos por número de defeitos a entalpia e energia de Gibbs do defeito de Frenkel de Li^+ , a entalpia e energia de Gibbs do defeito de Schottky dissociados e associados e algumas configurações para as quais foram calculadas a associação de defeitos de Schottky. Verifica-se que as energias de Gibbs dos defeitos diminuem à medida que a temperatura aumenta, o que indica que as entropias de formação desses defeitos neutros são positivas. O defeito de Frenkel de Li^+ tem a menor energia de Gibbs e entalpia de formação para toda faixa de temperatura, o que sugere que esse tipo de defeito deve ser o mais relevante para a condutividade Li^+ no Li_2S não dopado.

O valor da energia de formação de defeitos de Schottky Li_2S e Frenkel de Li^+ por números de defeitos obtidas por Moradabadi *et al.*, utilizando cálculos de DFT, foram 0,83 eV e 0,70 eV, respectivamente [41]. Já os valores de energia de formação por número de defeitos da Figura 35 para o defeito de Schottky de Li_2S associado e de Frenkel dissociado, obtido neste trabalho para a temperatura de 0 K foi de 0,74 eV e 0,89 eV, respectivamente. Nota-se que o nosso resultado para a energia de formação do defeito de Schottky de Li_2S está próximo ao calculado por DFT por Moradabadi *et al.* enquanto que a energia do defeito de Frenkel apresentou relativamente uma pequena diferença. Essa diferença entre os cálculos da energia de formação do defeito de Frenkel pode ter ocorrido porque os defeitos calculados por DFT estão associados e o calculado neste trabalho está dissociado, gerando essa pequena diferença no valor da energia.

Figura 35 – Energia de Gibbs e entalpia de formação dos defeitos compostos neutros dissociados e associados investigados em função da temperatura. A energia de Gibbs e a entalpia de formação está dividida pelo número de defeitos. Nas configurações investigadas de primeiros vizinhos dos defeitos de Schottky associados, os átomos semitransparentes representam onde as vacâncias que foram criadas.



Fonte: Própria autoria.

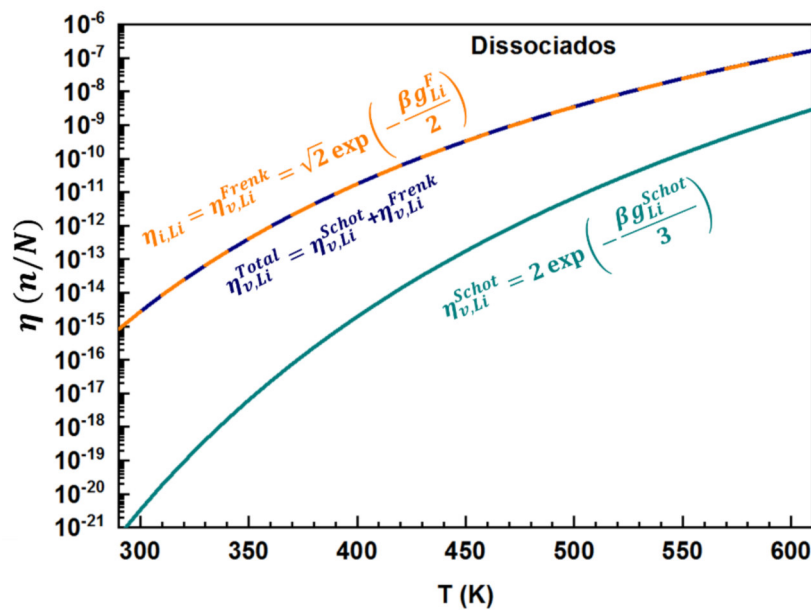
3.6 Número de vacâncias e interstícios de Li^+ por fórmula unitária

Investigamos os defeitos de Schottky e Frenkel no Li_2S com a finalidade de identificar quais são os portadores de cargas mais relevantes para a condução iônica de Li^+ . Os defeitos de Schottky e Frenkel são termicamente ativados, ou seja, o número de defeitos no cristal depende da temperatura. A Figura 36 e a Figura 37 mostram essa dependência com a temperatura do número de cada tipo de defeito (Frenkel de Li^+ e Schottky de Li_2S dissociado e associado) por fórmula unitária. Tais curvas foram obtidas ao substituir nas expressões analíticas obtidas nas Seções 2.6.2, 2.6.1 e 2.6.3 os valores de energia de Gibbs de formação de defeitos mostrados na Figura 35. Lembramos que as expressões foram encontradas minimizando analiticamente a energia de Gibbs (considerando a entropia configuracional) para obter a condição de equilíbrio termodinâmico, conforme mostrado na Seção 2.6.

O número de vacâncias e de interstícios por fórmula unitária à temperatura ambiente, devido a defeitos de Frenkel, são ambos $\sim 10^{-15}$ ($\sim 10^7 \text{ cm}^{-3}$), o que é um valor muito baixo, apesar de esse valor alcançar $\sim 10^{-7}$ ($\sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) a altas temperaturas. O número de vacâncias de Li^+ por fórmula unitária devido aos defeitos de Schottky dissociados e associados é ainda mais baixo para todas as temperaturas investigadas, o que implica dizer que as vacâncias Li^+

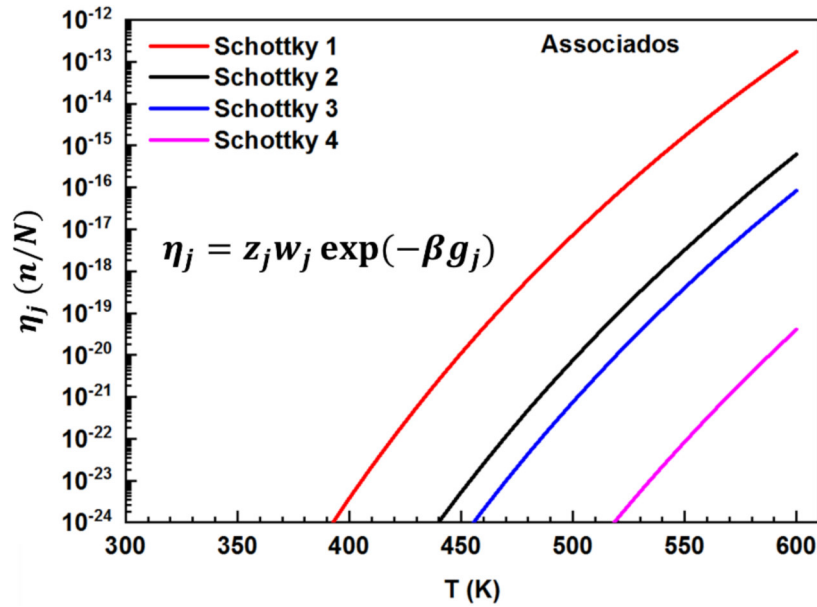
geradas por esse tipo de defeito não contribuirá significativamente para a condução iônica de Li^+ . Logo, o Li_2S não dopado possui aproximadamente números iguais de vacâncias e interstícios de Li^+ e será a mobilidade desses portadores que vai determinar qual é o mais relevante para a condutividade de Li^+ . O enxofre, por outro lado, possui mobilidade muito baixa e não irá contribuir significativamente para a condutividade iônica no Li_2S . Na Figura 38, temos a razão entre o número de vacância de Li^+ , por fórmula unitária, associadas e dissociadas devido ao defeito de Schottky, de forma que as vacâncias de Li^+ associadas existem em quantidade muito menor em relação às dissociadas, mesmo para as quatro configurações de associação estudadas, de modo que para a temperatura de 600 K o número de vacâncias associadas por fórmula unitária corresponde a aproximadamente 10^{-4} do número de vacâncias dissociadas por fórmula unitária.

Figura 36 – Dependência com a temperatura do número vacâncias e interstícios por fórmula unitária devido aos defeitos de Frenkel de Li^+ e de Schottky dissociados no Li_2S .



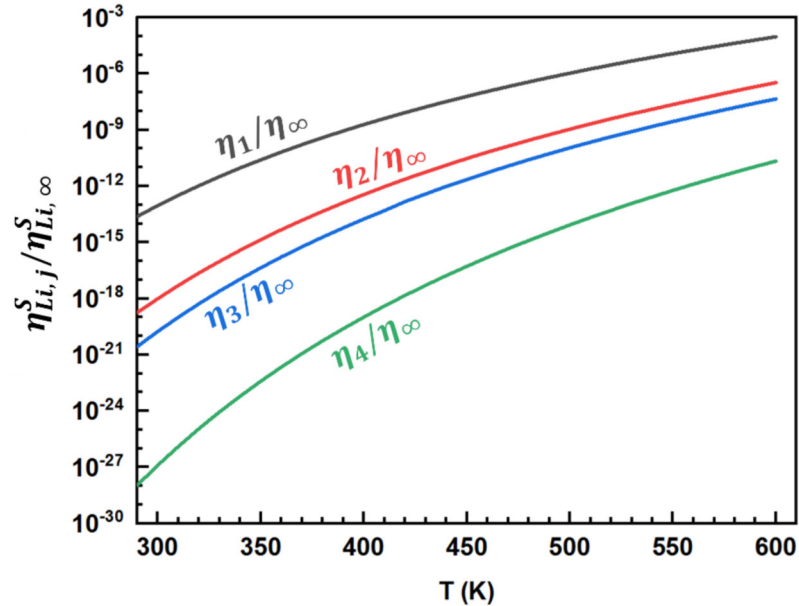
Fonte: Própria autoria.

Figura 37 – Número de defeitos de Schottky associados, por fórmula unitária, para as quatro configurações investigadas na Figura 35. Os valores de z_1 e w_1 utilizados para os respectivos defeitos de Schottky foram: Schottky 1, $z_1 = 8$ e $w_1 = 3$; Schottky 2, $z_1 = 8$ e $w_1 = 3$; Schottky 3, $z_1 = 8$ e $w_1 = 2$; e Schottky 4, $z_1 = 8$ e $w_1 = 2$. Números de defeitos inferiores a 10^{-24} por fórmula unitária não são mostrados por que correspondem a menos de 1 defeito por pastilha cerâmica típica usada para obter experimentalmente a condutividade – ou seja, na prática, em média, não há nenhum defeito desse tipo no material.



Fonte: Própria autoria.

Figura 38 – Razão entre o número de vacâncias de Li^+ , por fórmula unitária, associadas e dissociadas devido ao defeito de Schottky.

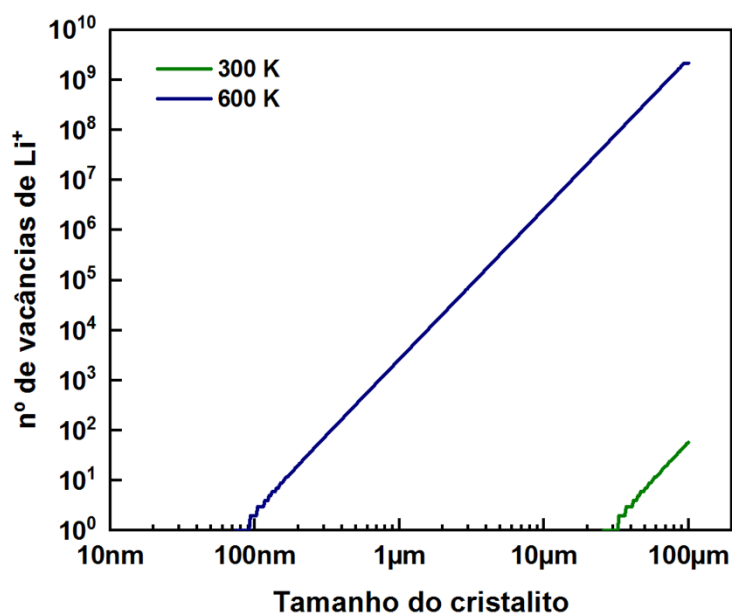


Fonte: Própria autoria.

Podemos estimar a quantidade de vacâncias de Li^+ presentes em um cristalito de Li_2S , a partir da conversão do número de vacâncias total por fórmula unitária, Figura 36, para número de vacâncias por centímetro cúbico e multiplicar pelo volume do cristalito. Na Figura 39, temos

o número de vacâncias total geradas a partir dos defeitos de Schottky de Li_2S e Frenkel de Li^+ em função do tamanho do cristalito de Li_2S . Para a temperatura de 600 K, só teremos vacâncias de Li^+ termodinamicamente ativadas para cristalitos maiores que 90 nm e essa quantidade cresce à medida que o tamanho do cristalito também aumenta. Já para a temperatura de 300 K, só teremos vacâncias termodinamicamente ativadas para tamanho de cristalito superior a 30 μm , que está dentro da faixa do tamanho de cristalito (30 – 100 μm) disponível comercialmente para o Li_2S [69]. Notamos que, mesmo em cristalitos de 100 μm , o número de vacâncias de Li^+ termodinamicamente ativadas no cristalito é ínfimo – da ordem de 100 vacâncias. Como as baterias íons de lítio devem funcionar em condições ambiente, podemos concluir que esses defeitos termodinamicamente ativados não serão relevantes para a condução iônica no Li_2S e que a condução iônica deverá ser majoritariamente devido a impurezas presentes na amostra de Li_2S .

Figura 39 – Número de vacâncias total geradas a partir do defeito de Schottky de Li_2S e Frenkel de Li^+ em termos do tamanho do cristalito de Li_2S .



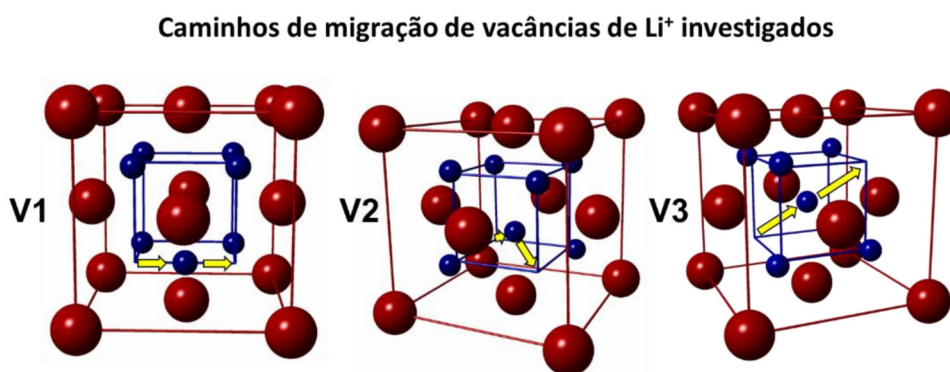
Fonte: Própria autoria.

3.7 Transporte de portadores de cargas e condutividade teórica

A condutividade iônica é linearmente proporcional à mobilidade dos portadores de carga, que por sua vez depende linearmente da exponencial negativa das energias de Gibbs de migração (barreiras de energias de Gibbs que os portadores de carga devem vencer para alcançar posições vizinhas) desses portadores para posições disponíveis vizinhas, de forma que o cálculo dessas energias é de fundamental importância para obtermos *insights* sobre a condutividade iônica do Li_2S .

Para o cálculo da energia de Gibbs de migração de defeitos, foi feito um mapeamento em toda a célula do Li_2S para encontrar os pontos de menor energia e os caminhos mais favoráveis para a migração de vacâncias e interstícios de Li^+ . Foram encontrados três caminhos possíveis para a migração de vacâncias e outros três para a migração de interstícios, como pode ser visto na Figura 40 e Figura 41, respectivamente.

Figura 40 – Caminhos de migração de vacância de Li^+ investigados para o Li_2S . A energia de Gibbs de migração dos respectivos caminhos está em ordem crescente de energia e é dada pela seguinte sequência: $g_{V1}^m < g_{V2}^m < g_{V3}^m$.



Fonte: Própria autoria.

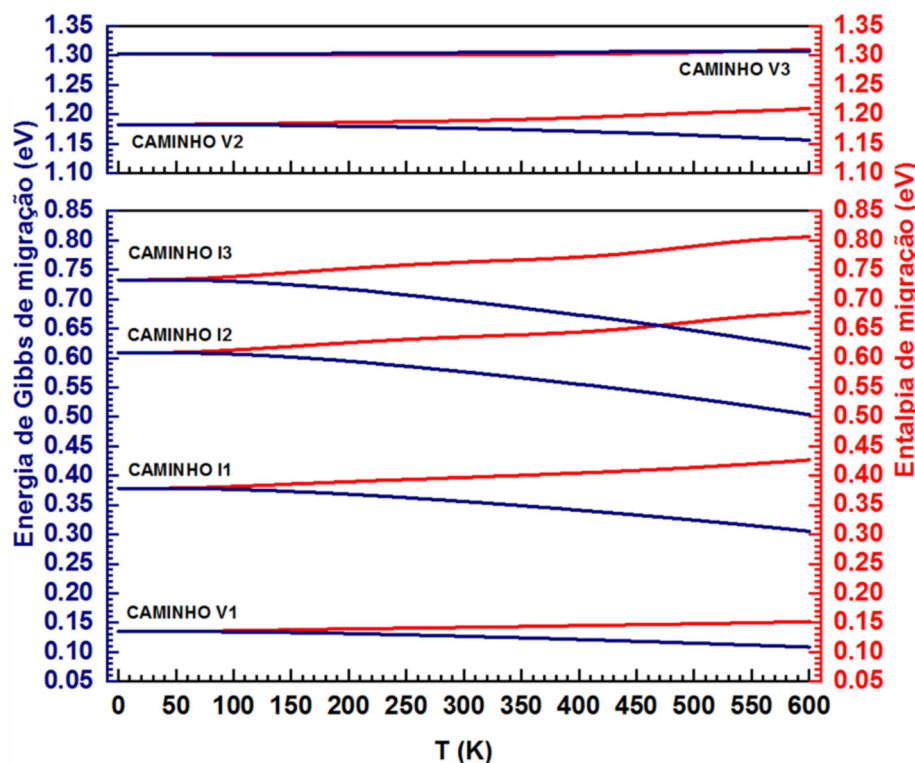
Figura 41 – Caminhos de migração de interstício Li^+ investigados para o Li_2S . A energia de Gibbs de migração dos respectivos caminhos está em ordem crescente de energia e é dada pela seguinte sequência: $g_{I1}^m < g_{I2}^m < g_{I3}^m$.



Fonte: Própria autoria.

A energia de Gibbs de migração de vacância para dado caminho foi obtida subtraindo a energia no ponto de sela ao longo desse caminho da energia da configuração estável para uma vacância. Já a energia de Gibbs de migração de um interstício foi obtida subtraindo a energia do interstício na configuração de ponto sela ao longo desse caminho da energia de configuração estável de um interstício. Os valores obtidos para a energia de Gibbs de migração e a entalpia de migração de vacâncias e interstícios para os três respectivos caminhos investigados estão ilustradas na Figura 42.

Figura 42 – Energia de Gibbs de migração e entalpia de migração em função da temperatura para os três caminhos possíveis para vacâncias e os outros três caminhos para interstícios. A letra “I” refere-se a um caminho de migração de interstício de Li^+ , enquanto a letra “V” refere-se a um caminho de migração de vacância de Li^+ .

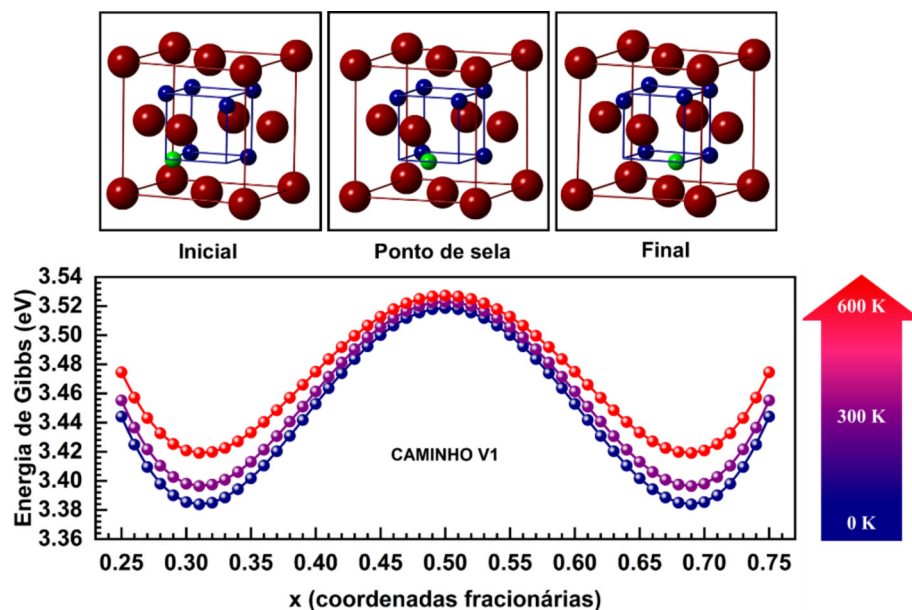


Fonte: Própria autoria.

Como pode ser visto na Figura 42, os caminhos de menor energia foram o caminho 1 para migração de vacâncias (V1) e o caminho 1 para migração de interstícios (I1). Como a energia de migração do caminho V1 é menor que a do caminho I1, isso indica que vacâncias tem bem mais mobilidade para migrar no material do que interstícios, levando em conta que essas energias contribuem para a mobilidade exponencialmente.

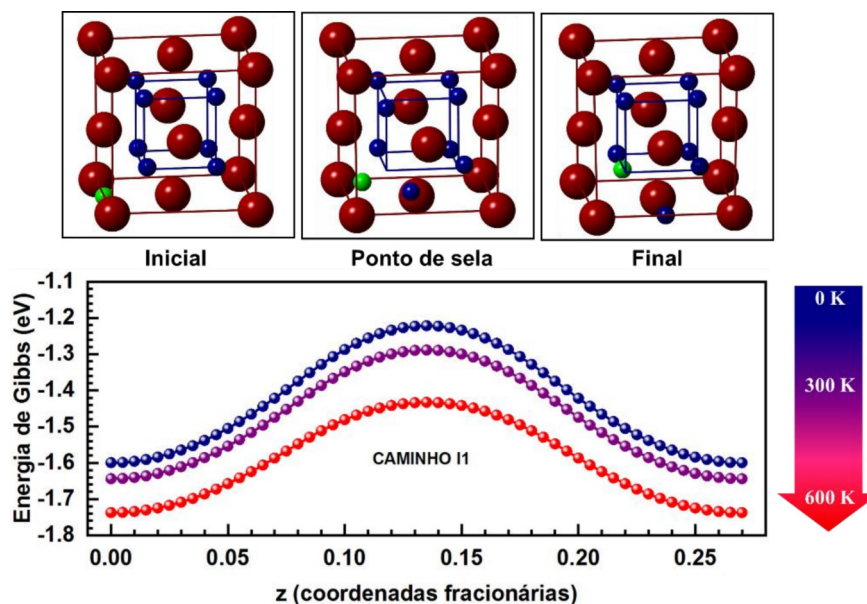
Na Figura 43, temos a barreira de migração para o caminho V1, que tem a menor energia de Gibbs de migração dentre vacâncias e consiste na migração de uma vacância de Li^+ de um vértice para outro do cubo imaginário formado pelas posições regulares do lítio na célula unitária, através da aresta desse cubo. Na Figura 44, temos a barreira de migração do caminho I1, que apresenta a menor energia de migração de interstício e consiste na migração de um interstício de Li^+ de uma aresta da célula unitária para a posição regular de um lítio no vértice do cubo imaginário mencionado acima, sendo esse segundo lítio repelido pela força coulombiana para o centro de outra aresta da célula unitária. Na Figura 45, temos a energia de Gibbs de migração de vacâncias de S^{2-} e a respectiva barreira de migração, em que a migração o enxofre ao longo do material ocorre ao longo das faces da célula unitária do Li_2S .

Figura 43 – Barreira de migração de vacâncias para o caminho V1. Em verde temos um íon de Li^+ que sai da configuração inicial, passa pelo ponto de sela e chega ao ponto final da migração. Essa migração pode se repetir indefinidamente pelo material.



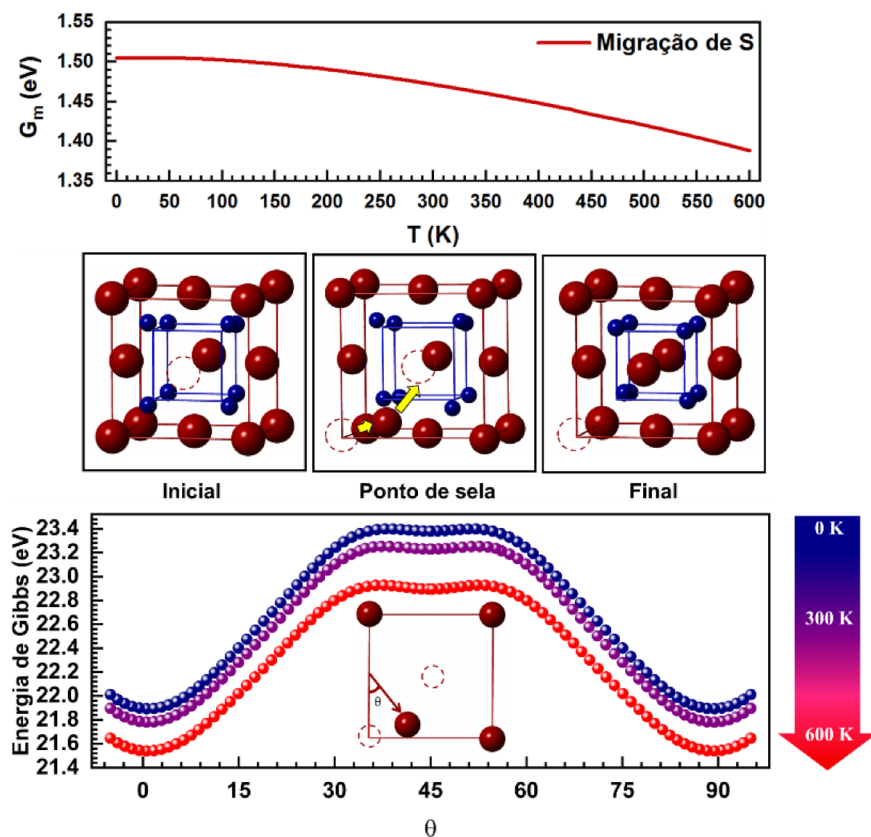
Fonte: Própria autoria.

Figura 44 – Barreira de migração de interstício de Li^+ para o caminho I1. Em verde temos um íon de Li^+ inicialmente em sua configuração intersticial estável, da qual ele sai, passa pelo ponto de sela e chega ao ponto final da migração (um ponto regular da rede). Simultaneamente, há o movimento coordenado do lítio que estava na posição regular da rede: ele sai de sua posição inicial, vai para uma configuração de ponto de sela, e chega a uma posição intersticial estável. Essa migração coordenada envolvendo dois íons de Li^+ vizinhos (um em uma posição regular da rede e outro em uma posição intersticial) pode se repetir indefinidamente pelo material.



Fonte: Própria autoria.

Figura 45 – Energia de Gibbs de migração de vacâncias de S^{2-} e barreira de migração das respectivas vacâncias. Os círculos tracejados em vermelho representam a posição de uma vacância. Essa migração pode se repetir indefinidamente pelo material.



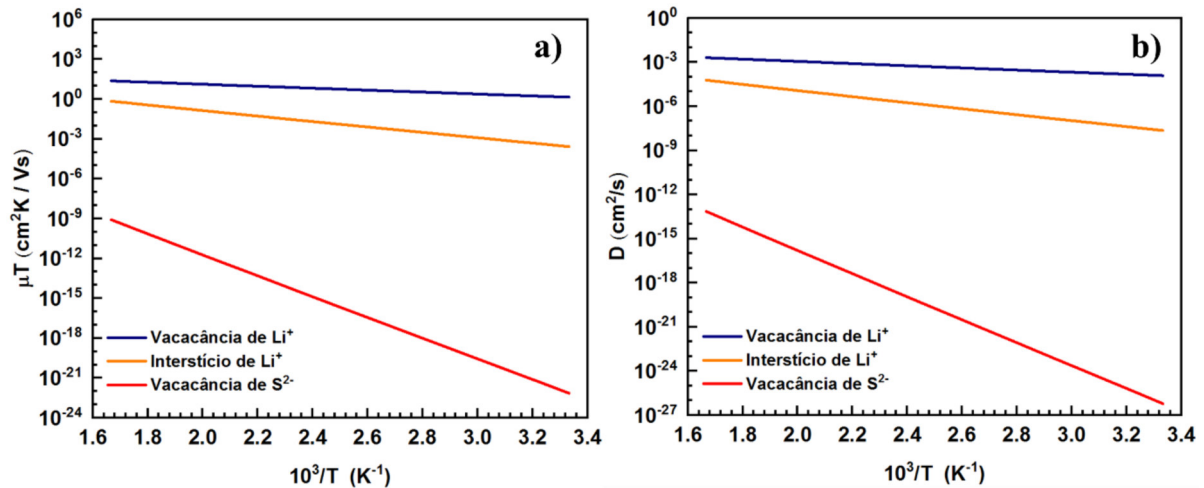
Fonte: Própria autoria.

O valor da energia de migração de vacâncias de Li^+ , calculado pelo caminho V1 neste trabalho, foi de 0,13 eV para 0 K e a calculada por DFT foi de 0,27 eV na referência [41] e 0,29 eV na referências [42]. Já o valor da energia de migração pelo caminho I1 calculado neste trabalho foi de 0,38 eV para 0 K, enquanto o calculado para a mesma temperatura utilizando DFT foi de 0,45 eV [41]. Para energia de migração de vacâncias de S^{2-} , o valor calculado neste trabalho foi de 1,51 eV para 0 K, enquanto a calculada por DFT foi de 2,00 eV na referência [42]. Essa diferença entre esses valores pode ser devido ao método empregado, já que neste trabalho foi utilizado o método de Mott-Littleton para cálculos de defeitos, enquanto que nos cálculos de DFT foi utilizado o método de supercélula com um tamanho 2x2x2 para cálculo dos defeitos [41].

Com posse das expressões analíticas da mobilidade iônica obtidas na seção 2.7.1, 2.7.2 e 2.7.3, e da energia de migração de vacâncias de Li^+ , vacâncias de S^{2-} e interstícios de Li^+ , calculamos a mobilidade iônica e difusividade de cada portador de carga em função da temperatura, como pode ser observado na Figura 46. Como a energia de migração de vacâncias

de Li^+ é menor que a de interstícios, que é menor que a de S^{2-} , então temos a seguinte relação para a mobilidade: $\mu_{v_{\text{Li}^+}} > \mu_{i_{\text{Li}^+}} > \mu_{v_{\text{S}^{2-}}}$. E para difusividade: $D_{v_{\text{Li}^+}} > D_{i_{\text{Li}^+}} > D_{v_{\text{S}^{2-}}}$.

Figura 46 – a) Mobilidade de vacâncias de Li^+ e S^{2-} e interstícios de Li^+ . b) Difusividade de vacâncias de Li^+ e S^{2-} e interstícios de Li^+ calculadas a partir da relação de Einstein: $D = k_B \mu T / e$, onde e é a carga elementar.



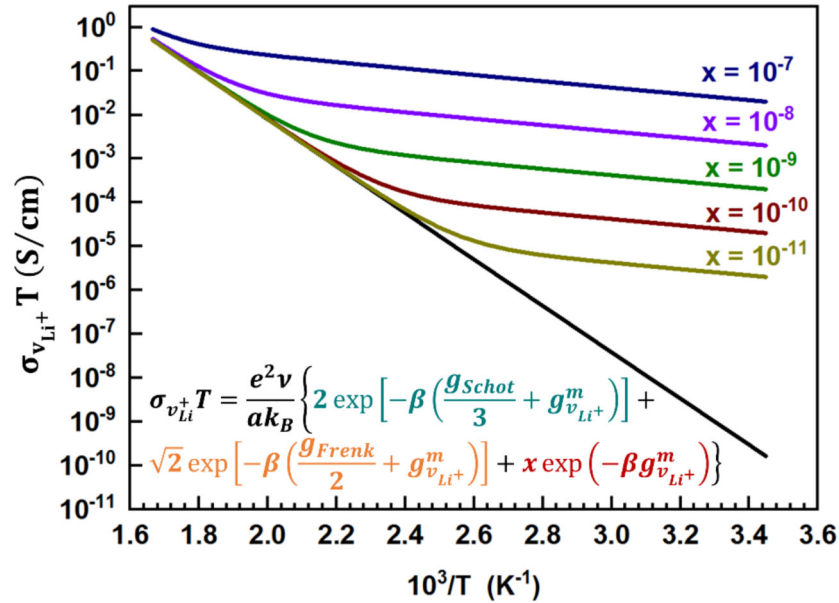
Fonte: Própria autoria.

Portanto, a condutividade de íons de Li^+ no Li_2S é devido tanto a vacâncias de Li^+ , pelo caminho V1, quanto a interstícios de Li^+ , pelo caminho I1. Para o Li_2S não dopado, onde há números iguais de vacâncias e interstícios de Li^+ (já que o defeito de maior número é o de Frenkel), a condutividade iônica vai ser dominada pelas vacâncias de Li^+ (que possuem maior mobilidade), o que está de acordo com a referência [41]. Na Figura 47, temos o gráfico da condutividade iônica de Li^+ devido a vacâncias originadas tanto pelos defeitos de Schottky quanto pelos defeitos de Frenkel, em que ainda introduzimos o número x de um dopante divalente, correspondendo a números de dopante por fórmula unitária no intervalo de 10^{-11} a 10^{-7} .

O cálculo da condutividade iônica de interstícios de Li^+ , mostrado na Figura 48, devido ao defeito de Frenkel é importante, uma vez que estes estão presente em proporções semelhantes a vacâncias de Li^+ geradas tanto pelo defeito Frenkel quanto pelo defeito de Schottky. Para o Li_2S sem dopantes, o que determina se são vacâncias ou interstícios de Li^+ que possuem maior condutividade iônica, é a mobilidade iônica desse portador de carga. De acordo com a Figura 46, vacâncias de Li^+ possuem mobilidade iônica maior que interstícios Li^+ , de modo que a condutividade devido a vacâncias é maior que a de interstícios. Na Figura 48, também temos a condutividade de iônica de interstícios de Li^+ devido a um dopante x capaz de gerar interstícios. A escolha da proporção do dopante x foi baseada na proporção usada na

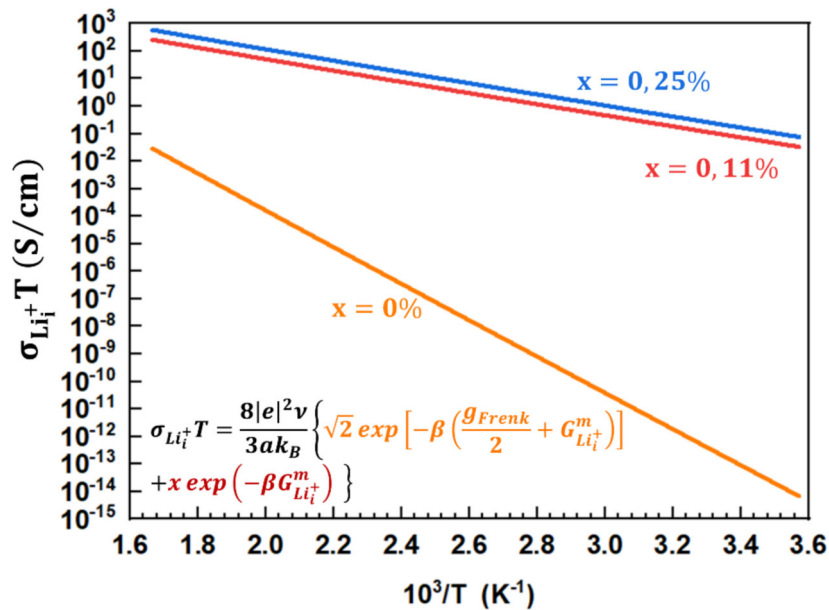
referência [43], que pode ser tanto impureza intersticial de F^- ou dopagem de N^{3-} no lugar do S^{2-} .

Figura 47 – Condutividade iônica de vacâncias de Li^+ devido a defeitos de Schottky, Frenkel e um dopante divalente com carga 2+. A reta em preto é a condutividade iônica para o caso sem dopagem e as demais curvas para o caso com dopagem, em que o número de dopantes divalentes por fórmula unitária varia de 10^{-11} até 10^{-7} .



Fonte: Própria autoria.

Figura 48 – Condutividade iônica de interstícios de Li^+ devido a defeitos de Frenkel e a um dopante ou impureza intersticial x capaz de gerar interstícios de Li^+ . A reta em laranja é a condutividade iônica para o caso sem dopagem e a vermelha e azul correspondem a um percentual de um dopante x de 0,11% e 0,25%, respectivamente.



Fonte: Própria autoria.

Levando em conta o fato de que vacâncias de Li^+ no Li_2S possuem alta mobilidade e difusividade, como pode ser observado na Figura 46, a baixa condutividade à temperatura ambiente deve-se ao baixo número desses defeitos. O tamanho das partículas do Li_2S comercial está entre 30 e 100 μm [69], e para esse intervalo encontramos que existem de 100 vacâncias ou menos a 300 K, como pode ser observado na Figura 39. Essa quantidade é extremamente baixa, de forma que defeitos termodinamicamente ativados são irrelevantes para a condução iônica à temperatura ambiente. Em vez disso, a condutividade iônica seria predominantemente extrínseca, isto é, os portadores de carga seriam vacâncias ou interstícios de lítio criados para balancear a carga de impurezas presentes nas amostras experimentais, com concentração fixa (independente da temperatura). Tal interpretação é plausível mesmo para amostras nominalmente não dopadas, visto que mesmo com o uso de reagentes de alta pureza e um rigoroso controle do processo de síntese, uma fração de impurezas da ordem de pelo menos 10^{-7} por fórmula unitária é difícil de evitar. Ao mesmo tempo que o efeito de tal quantidade de impurezas escaparia à detecção de técnicas de caracterização típicas, a quantidade de vacâncias ou interstícios de lítio gerados por elas seria muitas ordens de grandeza superior à quantidade de vacâncias ou interstícios de lítio termicamente ativados. Isso explica por que a condutividade experimental de amostras nominalmente não dopadas (Figura 6) é ordens de grandeza maior à condutividade calculada neste trabalho para uma concentração nula de impurezas.

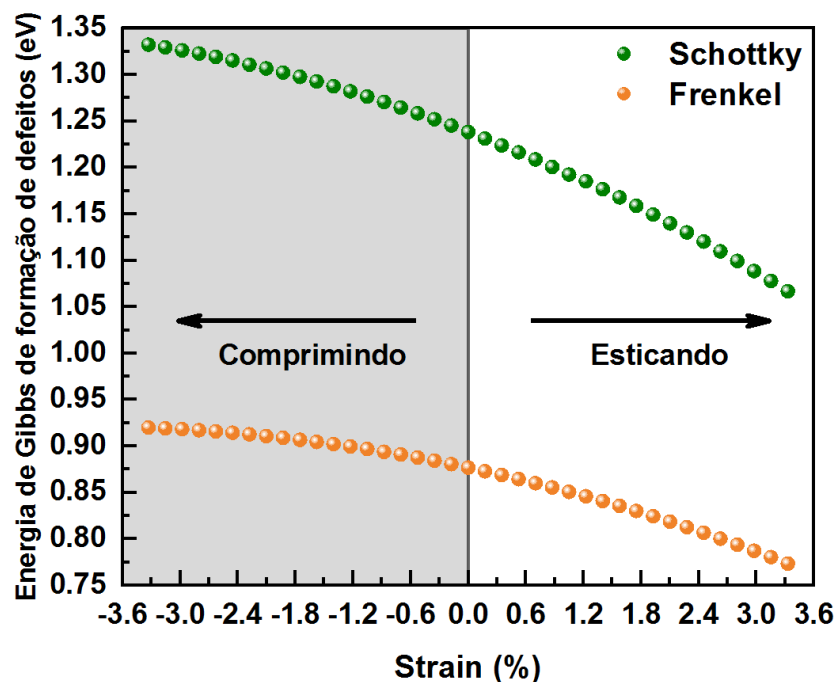
Acreditamos, portanto, que a condutividade desse material pode ser aumentada em várias ordens de grandeza através da dopagem com metais alcalinos terrosos, o que geraria um alto número de vacâncias. Porém, convém investigar futuramente o efeito da associação entre tais dopantes e as vacâncias, o que pode limitar significativamente o número desses portadores de carga efetivamente livres para migrar, especialmente a baixas temperaturas.

3.8 Deformação biaxial para aumentar a condutividade iônica de Li^+ no Li_2S

Nesta seção, iremos discutir os resultados obtidos através do uso da estratégia de deformação biaxial como alternativa para aumentar a condutividade iônica de lítio no Li_2S . Os cálculos de deformação foram feitos a temperatura de 300 K, em que aplicamos uma deformação biaxial que varia de -3,3% até 3,3% nas direções (100) e (010) simultaneamente. Os cálculos envolvendo energia de formação e migração de defeitos foram feitos utilizando o método de Mott-Littleton. Nos gráficos seguintes, o valor de 0.0% corresponde a ausência de deformação e os valores -3,3% e 3,3% correspondem aos extremos de compressão biaxial e expansão biaxial, respectivamente.

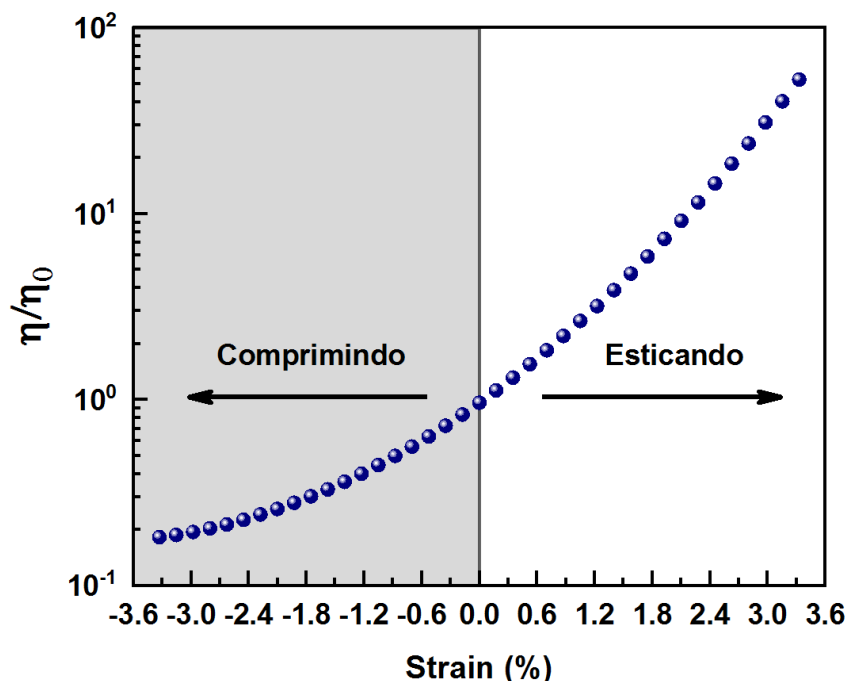
Na Figura 49, temos a energia de formação de defeitos de Schottky e Frenkel em função da deformação biaxial aplicado. Podemos observar que as energias de formação diminuem à medida que o material é esticado e aumenta quando o material é comprimido. A diminuição da energia de formação quando o material é esticado é importante porque o número de defeitos de Schottky e Frenkel por fórmula unitária depende das respectivas energias de formação, de modo que o número de portadores de carga irá aumentar com a diminuição da energia e diminuirá quando a energia aumentar. Na Figura 50, temos a razão entre o número total de vacâncias (geradas pelos defeitos de Schottky e Frenkel) por fórmula unitária para o material submetido a aplicação de deformação biaxial (η), e o número total de vacâncias por fórmula unitária geradas pelos mesmos tipos de defeitos sem aplicação de deformação biaxial (η_0). Como pode ser visto, o número de vacâncias por fórmula unitária é crescente ao esticar o material, de modo que este resultado está de acordo com os resultados de energia de formação de defeitos.

Figura 49 – Dependência da energia de formação do defeito de Frenkel e Schottky em função da deformação biaxial aplicada.



Fonte: Própria autoria.

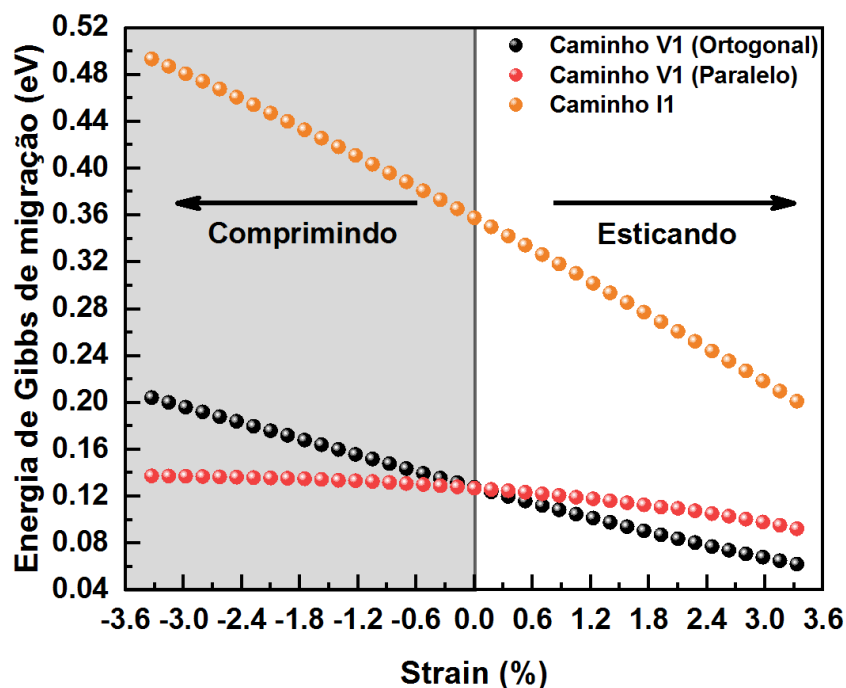
Figura 50 – Razão entre o número total de vacâncias por fórmula unitária para o Li_2S submetido a deformação biaxial e esse número para o caso sem deformação biaxial.



Fonte: Própria autoria.

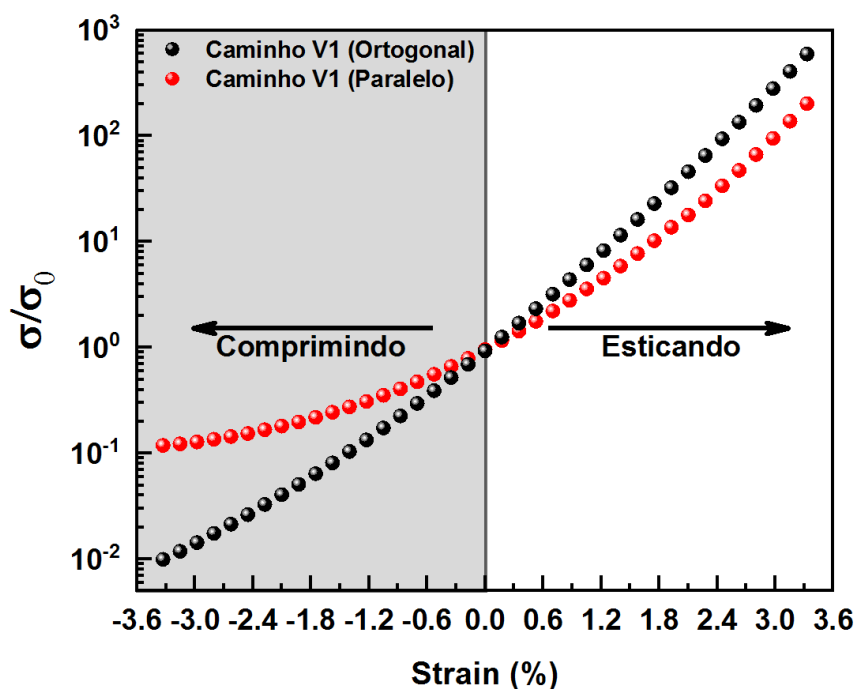
Na Figura 51, temos a energia de migração de vacâncias investigadas para o caminho V1 e interstícios para o caminho I1. A deformação induz uma quebra de simetria, de forma que agora a migração pelo caminho V1 possui duas possibilidades distintas por simetria, uma com deslocamento ortogonal e outra com deslocamento paralelo ao plano de aplicação da deformação biaxial. Por outro lado, a migração pelo caminho I1 não é afetada pela quebra de simetria e continua havendo apenas uma possibilidade para ela. Podemos observar que para todos os caminhos de migração investigados a energia de Gibbs diminui quando o material é esticado, de modo que a mobilidade dos defeitos aumenta e consequentemente irá influenciar no aumento da condutividade iônica de vacâncias de lítio. Como vacâncias de lítio são os portadores de carga no Li_2S não dopado, foi calculada a razão entre a condutividade iônica devido a vacâncias de lítio com (σ) e sem (σ_0) deformação biaxial, como pode ser visto na Figura 52. Como a energia de migração para o caminho V1 é menor na direção ortogonal ao plano de aplicação da deformação biaxial, a condutividade iônica nessa direção tende a ser maior. Isso acontece porque o Li_2S possui coeficiente de Poisson positivo, comprimindo na direção ortogonal ao plano em que está ocorrendo a expansão biaxial; isso resulta na diminuição no deslocamento total feito pelo íon de Li^+ quando migra ao longo dessa direção ortogonal. Menores distâncias de migração tipicamente se traduzem em energias de migração mais baixas. Em virtude disso, para uma deformação biaxial de 2,2%, podemos ter um aumento de duas ordens de grandeza na condutividade iônica do Li_2S .

Figura 51 – Dependência da energia de Gibbs de migração para o caminho V1 e I1 em função da deformação biaxial aplicada. O caminho V1 de migração de vacâncias possui dois caminhos possível, um no plano da aplicação da deformação biaxial (Paralelo) e outro na direção perpendicular ao plano de aplicação da deformação biaxial (Ortogonal).



Fonte: Própria autoria.

Figura 52 – Razão entre a condutividade iônica de Li^+ para o Li_2S submetido a uma deformação biaxial e a condutividade iônica de Li^+ sem deformação biaxial. O caminho V1 (Ortogonal) corresponde a migração de vacâncias na direção perpendicular ao plano de aplicação da deformação biaxial e o caminho V1 (Paralelo) corresponde à migração de vacâncias paralela ao plano de aplicação da deformação biaxial.



Fonte: Própria autoria.

4 CONCLUSÃO

Os parâmetros encontrados para o campo de força das interações $\text{Li}^+ - \text{S}^{2-}$ e $\text{S}^{2-} - \text{S}^{2-}$ presente no Li_2S , reproduzem muito bem dados experimentais como parâmetro de rede, coeficiente de expansão térmica, módulo de bulk, constantes elásticas e frequências vibracionais e, também, reproduzem muito bem os dados teóricos calculados por DFT, disponíveis no site *Materials Project*, como calor específico e energia livre de Helmholtz. A concordância com estes resultados reforça a boa qualidade do campo de força obtido na modelagem feita para o Li_2S .

A obtenção das expressões analíticas para o número de defeitos por fórmula unitária vem da minimização da energia de Gibbs para o cristal de Li_2S com defeito em relação ao número de defeitos de cada tipo (Frenkel ou Schottky), na condição de equilíbrio termodinâmico. Temos que o número de defeitos por fórmula unitária é uma função tanto da energia de formação por número de defeitos criados quanto da temperatura, em que para um valor fixo de temperatura o que determina se a quantidade do número de defeitos criados de um tipo é maior que o outro, é a energia de formação por defeitos criados. O resultado da expressão analítica para mobilidade iônica de vacâncias de Li^+ , interstícios de Li^+ e vacâncias de S^{2-} é proporcional a exponencial negativa da energia de migração dos respectivos portadores de carga e a condutividade iônica depende da carga, concentração e da mobilidade iônica desse portador de carga.

Os resultados obtidos para o Li_2S mostram que vacâncias geradas pelos defeitos de Schottky e Frenkel são os portadores de cargas mais relevantes para a condutividade de Li^+ no Li_2S sem dopantes, embora vacâncias e interstícios de Li^+ estejam presentes em proporções semelhantes no material. Como já era esperado, a mobilidade e a difusividade de Li^+ é muito maior que a de S^{2-} porque tanto a energia de migração de vacâncias e interstícios de Li^+ é muito maior que a energia de migração de vacâncias de S^{2-} . Como a energia de migração de vacâncias pelo caminho V1 é menor que a de interstícios de Li^+ pelo caminho I1, a mobilidade de vacâncias de Li^+ é maior que a de interstícios de Li^+ , já que a mobilidade iônica é proporcional a exponencial negativa da energia de migração. Assim, temos a seguinte relação para a mobilidade: $\mu_{v_{\text{Li}^+}} > \mu_{i_{\text{Li}^+}} > \mu_{v_{\text{S}^{2-}}}$ e para difusividade: $D_{v_{\text{Li}^+}} > D_{i_{\text{Li}^+}} > D_{v_{\text{S}^{2-}}}$, no Li_2S .

Apesar de vacâncias de lítio terem apresentado alta mobilidade (devido à baixa energia de Gibbs de migração pelo caminho V1), a baixa concentração calculada para essas vacâncias a temperatura ambiente resulta em uma baixa condutividade iônica desse material, o que tem sido um fator limitante para seu uso comercial como cátodo de alta densidade de energia em

baterias de Li-S. Sugerimos a dopagem do Li_2S com metais alcalinos terrosos para induzir artificialmente um aumento na concentração de vacâncias nesse material, que pode resultar no aumento da condutividade iônica desse material em várias ordens de grandeza, pelo menos quando desconsideradas interações entre dopantes e vacâncias. Esta mesma ideia é válida para a condutividade iônica de interstícios de Li^+ sem impurezas/dopantes e com impurezas/dopantes geradores de interstícios de Li^+

O cálculo de deformação biaxial do Li_2S , feito à temperatura ambiente, mostrou que a concentração de vacâncias de Li^+ pode ser aumentada em até quase duas ordens de grandeza em relação ao Li_2S sem deformação. Como ocorre uma diminuição tanto na energia de migração de vacâncias de Li^+ quanto na de interstícios de Li^+ , e consequentemente na mobilidade dos portadores de carga, a condutividade de Li^+ a temperatura ambiente pode ser aumentada em até quase 3 ordens de grandeza em relação ao Li_2S sem aplicação de deformação biaxial.

Neste trabalho foi investigado apenas o impacto da deformação biaxial nas energias de formação de defeitos termodinamicamente ativados, na concentração dos portadores de carga, na energia de migração e na condutividade iônica do Li_2S . Porém, existem outras maneiras de gerar deformação, por exemplo, o uso de Mg^{2+} como dopante que geraria uma deformação local ao substituir um íon de Li^+ e causaria uma mudança nos parâmetros de rede da estrutura do Li_2S . Outra alternativa seria utilizar a deformação uniaxial com uso de um substrato com estrutura tetragonal ou ortorrômbica, em que os dois eixos de comprimento diferentes estão no plano horizontal, como alternativa para aumentar a condutividade Li^+ e também para comparar com os resultados obtidos por deformação biaxial.

REFERÊNCIAS

- [1] M.D.F.N.C. Rosolem, R.F. Beck, G. Ribeiro, Bateria de lítio-íon: conceitos básicos e potencialidades, *Cad. CPqD Tecnol.* 8 (2012) 59–72.
- [2] M. Villalva, Armazenamento de energia: tecnologias de baterias elétricas, (2021). <https://canalsolar.com.br/armazenamento-de-energia-tecnologias-de-baterias-eletricas/#:~:text=Baterias elétricas são armazenadores eletroquímicos,por meio de reações químicas.> (accessed May 9, 2022).
- [3] What kind of batteries exist?, (2020). <https://visblue.com/primary-and-secondary-batteries.html> (accessed May 9, 2022).
- [4] E. Fahad, What is battery? Types of battery, Primary and Secondary cells, (2020). https://www.electronicclinic.com/what-is-battery-types-of-battery-primary-and-secondary-cells/#What_is_Battery (accessed May 9, 2022).
- [5] Como funcionam as baterias, (n.d.). <https://www.sta-eletronica.com.br/artigos/baterias-em-geral/informacoes-basicas/como-funcionam-as-baterias> (accessed May 9, 2022).
- [6] BU-106: Advantages of Primary Batteries, (2021). <https://batteryuniversity.com/article/bu-106-advantages-of-primary-batteries> (accessed May 9, 2022).
- [7] R. Tejam, What are the Different Types of Batteries?, (2021). <https://www.electronicshub.org/types-of-batteries/> (accessed May 10, 2022).
- [8] TIPOS DE BATERIAS, (n.d.). <https://www.sta-eletronica.com.br/artigos/baterias-recarregaveis/baterias-recarregaveis-em-geral/tipos-de-baterias> (accessed May 10, 2022).
- [9] T. Placke, R. Kloeppsch, S. Dühnen, M. Winter, Lithium ion, lithium metal, and alternative rechargeable battery technologies: the odyssey for high energy density, *J. Solid State Electrochem.* 21 (2017) 1939–1964. <https://doi.org/10.1007/s10008-017-3610-7>.
- [10] C.M. Hayner, X. Zhao, H.H. Kung, Materials for Rechargeable Lithium-Ion Batteries, *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* 3 (2012) 445–471. <https://doi.org/10.1146/annurev-chembioeng-062011-081024>.
- [11] A. Eftekhari, Low voltage anode materials for lithium-ion batteries, *Energy Storage Mater.* 7 (2017) 157–180. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2017.01.009>.
- [12] G. Shao, D.A.H. Hanaor, J. Wang, D. Kober, S. Li, X. Wang, X. Shen, M.F. Bekheet, A. Gurlo, Polymer-Derived SiOC Integrated with a Graphene Aerogel As a Highly Stable Li-Ion Battery Anode, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 12 (2020) 46045–46056.

- <https://doi.org/10.1021/acsami.0c12376>.
- [13] X. Zhao, C.M. Hayner, M.C. Kung, H.H. Kung, In-Plane Vacancy-Enabled High-Power Si-Graphene Composite Electrode for Lithium-Ion Batteries, *Adv. Energy Mater.* 1 (2011) 1079–1084. <https://doi.org/10.1002/aenm.201100426>.
 - [14] Y. Miao, P. Hynan, A. von Jouanne, A. Yokochi, Current Li-Ion Battery Technologies in Electric Vehicles and Opportunities for Advancements, *Energies*. 12 (2019) 1074. <https://doi.org/10.3390/en12061074>.
 - [15] BU-205: Types of Lithium-ion, (n.d.). <https://batteryuniversity.com/article/bu-205-types-of-lithium-ion> (accessed May 14, 2022).
 - [16] I. Buchmann, Batteries in a portable world: a handbook on rechargeable batteries for non-engineers., 3rd ed., Cadex Electronics Inc., 2011.
 - [17] G.E. Blomgren, The Development and Future of Lithium Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 164 (2017) A5019–A5025. <https://doi.org/10.1149/2.0251701jes>.
 - [18] N.P. Outreach, Press release: The Nobel Prize in Chemistry 2019, NobelPrize.Org. Nobel Media AB. (2019).
 - [19] P. V. Kamat, Lithium-ion batteries and beyond: celebrating the 2019 Nobel Prize in Chemistry – A virtual issue, *ACS Energy Lett.* 4 (2019) 2757–2759. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.9b02280>.
 - [20] M. Moreira, Nobel de Química premia criação de baterias mais seguras e que carregam mais rápido, *Folha São Paulo*. (2019). <https://www1.folha.uol.com.br/ciencia/2019/10/nobel-de-quimica-premia-desenvolvimento-de-baterias-de-ions-de-litio.shtml> (accessed May 25, 2022).
 - [21] M. Murugan, A. Saravanan, P.V. Elumalai, G. Murali, N.R. Dhineshababu, P. Kumar, A. Afzal, Thermal management system of lithium-ion battery packs for electric vehicles: An insight based on bibliometric study, *J. Energy Storage*. 52 (2022) 104723. <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.104723>.
 - [22] Electric Vehicle Outlook 2017, Bloom. New Energy Financ. (2017) 6. https://data.bloomberglp.com/bnef/sites/14/2017/07/BNEF_EVO_2017_ExecutiveSummary.pdf (accessed May 24, 2022).
 - [23] Hitting the EV Inflection Point, Bloom. New Energy Financ. (2021) 58. https://www.transportenvironment.org/wp-content/uploads/2021/08/2021_05_05_Electric_vehicle_price_parity_and_adoption_in_Europe_Final.pdf (accessed May 24, 2022).
 - [24] N. Nitta, F. Wu, J.T. Lee, G. Yushin, Li-ion battery materials: present and future, *Mater.*

- Today. 18 (2015) 252–264. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.10.040>.
- [25] S.-H. Yu, X. Feng, N. Zhang, J. Seok, H.D. Abruña, Understanding Conversion-Type Electrodes for Lithium Rechargeable Batteries, *Acc. Chem. Res.* 51 (2018) 273–281. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.7b00487>.
- [26] A. Grimaud, Batteries: Beyond intercalation and conversion, *Nat. Energy.* 2 (2017) 17003. <https://doi.org/10.1038/nenergy.2017.3>.
- [27] W. Xu, J. Wang, F. Ding, X. Chen, E. Nasybulin, Y. Zhang, J.-G. Zhang, Lithium metal anodes for rechargeable batteries, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 513–537. <https://doi.org/10.1039/C3EE40795K>.
- [28] X. Zhao, G. Cheruvally, C. Kim, K.-K. Cho, H.-J. Ahn, K.-W. Kim, J.-H. Ahn, Lithium/Sulfur Secondary Batteries: A Review, *J. Electrochem. Sci. Technol.* 7 (2016) 97–114. <https://doi.org/10.5229/JECST.2016.7.2.97>.
- [29] L. Chen, L.L. Shaw, Recent advances in lithium–sulfur batteries, *J. Power Sources.* 267 (2014) 770–783. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.05.111>.
- [30] R. Kumar, J. Liu, J.-Y. Hwang, Y.-K. Sun, Recent research trends in Li–S batteries, *J. Mater. Chem. A.* 6 (2018) 11582–11605. <https://doi.org/10.1039/C8TA01483C>.
- [31] X. Fan, W. Sun, F. Meng, A. Xing, J. Liu, Advanced chemical strategies for lithium–sulfur batteries: A review, *Green Energy Environ.* 3 (2018) 2–19. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2017.08.002>.
- [32] M. José Cunha de Oliveira, A. Luis Molisani, L. Caldeira, E. Augusto de Oliveira Silva, D. Canedo Silveira, PERSPECTIVAS FUTURAS PARA AS BATERIAS DE LÍTIO-ENXOFRE, in: 2021. <https://doi.org/10.29327/sengi2021.341317>.
- [33] T. Ould Ely, D. Kamzabek, D. Chakraborty, M.F. Doherty, Lithium–Sulfur Batteries: State of the Art and Future Directions, *ACS Appl. Energy Mater.* 1 (2018) 1783–1814. <https://doi.org/10.1021/acsaem.7b00153>.
- [34] L. Wang, Y. Wang, Y. Xia, A high performance lithium-ion sulfur battery based on a Li_2S cathode using a dual-phase electrolyte, *Energy Environ. Sci.* 8 (2015) 1551–1558. <https://doi.org/10.1039/C5EE00058K>.
- [35] D. Su, D. Zhou, C. Wang, G. Wang, Toward High Performance Lithium–Sulfur Batteries Based on Li_2S Cathodes and Beyond: Status, Challenges, and Perspectives, *Adv. Funct. Mater.* 28 (2018) 1800154. <https://doi.org/10.1002/adfm.201800154>.
- [36] J. Jiang, Q. Fan, S. Chou, Z. Guo, K. Konstantinov, H. Liu, J. Wang, Li_2S -Based Li-Ion Sulfur Batteries: Progress and Prospects, *Small.* 17 (2021) 1903934. <https://doi.org/10.1002/smll.201903934>.

- [37] H. Ye, M. Li, T. Liu, Y. Li, J. Lu, Activating Li₂S as the Lithium-Containing Cathode in Lithium–Sulfur Batteries, *ACS Energy Lett.* 5 (2020) 2234–2245. <https://doi.org/10.1021/acsenenergylett.0c00936>.
- [38] S. Li, D. Leng, W. Li, L. Qie, Z. Dong, Z. Cheng, Z. Fan, Recent progress in developing Li₂S cathodes for Li–S batteries, *Energy Storage Mater.* 27 (2020) 279–296. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.02.010>.
- [39] L. Zhou, W. Zhang, Y. Wang, S. Liang, Y. Gan, H. Huang, J. Zhang, Y. Xia, C. Liang, Lithium Sulfide as Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries: Advances and Challenges, *J. Chem.* 2020 (2020) 1–17. <https://doi.org/10.1155/2020/6904517>.
- [40] Y. Liu, X. Meng, Z. Wang, J. Qiu, A Li₂S-based all-solid-state battery with high energy and superior safety, *Sci. Adv.* 8 (2022). <https://doi.org/10.1126/sciadv.abl8390>.
- [41] A. Moradabadi, P. Kaghazchi, Thermodynamics and kinetics of defects in Li₂S, *Appl. Phys. Lett.* 108 (2016) 213906. <https://doi.org/10.1063/1.4952434>.
- [42] B.S.D.-H. Kim, M.S.B. Lee, K.-Y. Park, K. Kang, First-principles Study on the Charge Transport Mechanism of Lithium Sulfide (Li₂S) in Lithium-Sulfur Batteries, *Chem. - An Asian J.* 11 (2016) 1288–1292. <https://doi.org/10.1002/asia.201600007>.
- [43] S. Lorget, R.E. Usiskin, J. Maier, Transport and Charge Carrier Chemistry in Lithium Sulfide, *Adv. Funct. Mater.* 29 (2019) 1807688. <https://doi.org/10.1002/adfm.201807688>.
- [44] N.H.H. Phuc, M. Takaki, H. Kazuhiro, M. Hiroyuki, M. Atsunori, Dual effect of MgS addition on li₂s ionic conductivity and all-solid-state Li–S cell performance, *SN Appl. Sci.* 2 (2020) 1803. <https://doi.org/10.1007/s42452-020-03604-2>.
- [45] S. Lorget, K. Narita, R. Usiskin, J. Maier, Enhanced ion transport in Li₂O and Li₂S films, *Chem. Commun.* 57 (2021) 6503–6506. <https://doi.org/10.1039/D1CC00557J>.
- [46] A.M.C. Gomes, Defeitos pontuais em manganitas com estrutura perovskita dupla, (2015) 90. <https://doi.org/32264475876897098789789>.
- [47] J.D. Gale, GULP: a computer program for the symmetry-adapted simulation of solids, *J. Chem. Soc. {,} Faraday Trans.* 93 (1997) 629–637. <https://doi.org/10.1039/A606455H>.
- [48] J.D. Gale, A.L. Rohl, The General Utility Lattice Program (GULP), *Mol. Simul.* 29 (2003) 291–341. <https://doi.org/10.1080/0892702031000104887>.
- [49] J.D. Gale, GULP: Capabilities and prospects, *Zeitschrift Für Krist. - Cryst. Mater.* 220 (2005) 552–554. <https://doi.org/10.1524/zkri.220.5.552.65070>.
- [50] B. Dick, A. Overhauser, Theory of the dielectric constants of alkali halide crystals, *Phys. Rev.* 112 (1958) 90–103. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.112.90>.

- [51] R.M.M. Prado, Estudo teórico e computacional do eletrólito sólido Li_3OCl para baterias de íons de lítio, Tese de doutorado. Universidade Federal do Maranhão, 2017.
- [52] C. Kittel, Introdução a Física Do Estado Solido / Charles Kittel; Tradução Ronaldo Sérgio Biasi, 8ª, LTC, Rio de Janeiro, 2006.
- [53] C. Kittel, Introduction to solid state physics, 8th ed., John Wiley & Sons, Inc, Berkeley, 2004.
- [54] M.A.B. Melo, Modelagem de defeitos pontuais em antiperovskitas de Li_3OBr . (Dissertação de mestrado), (2015) 49.
- [55] S.R. Bishop, H.L. Tuller, M. Kuhn, G. Ciampi, W. Higgins, K.S. Shah, Kinetics of Schottky defect formation and annihilation in single crystal TlBr , *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 11926. <https://doi.org/10.1039/c3cp51043c>.
- [56] B.A. Goldmann, M.J. Clarke, J.A. Dawson, M.S. Islam, Atomic-scale investigation of cation doping and defect clustering in the anti-perovskite Na_3OCl sodium-ion conductor, *J. Mater. Chem. A*. 10 (2022) 2249–2255. <https://doi.org/10.1039/D1TA07588H>.
- [57] R. Mouta, M.Á.B. Melo, E.M. Diniz, C.W.A. Paschoal, Concentration of Charge Carriers, Migration, and Stability in Li_3OCl Solid Electrolytes, *Chem. Mater.* 26 (2014) 7137–7144. <https://doi.org/10.1021/cm503717e>.
- [58] Z. Lu, C. Chen, Z.M. Baiyee, X. Chen, C. Niu, F. Ciucci, Defect chemistry and lithium transport in Li_3OCl anti-perovskite superionic conductors, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 32547–32555. <https://doi.org/10.1039/C5CP05722A>.
- [59] CATLOW -library of potentials for GULP, (n.d.). <https://www.ucl.ac.uk/klmc/Potentials/Library/diller.lib> (accessed July 19, 2022).
- [60] W. Buehrer, F. Altorfer, J. Mesot, H. Bill, P. Carron, H.G. Smith, Lattice dynamics and the diffuse phase transition of lithium sulphide investigated by coherent neutron scattering, *J. Phys. Condens. Matter.* 3 (1991) 1055–1064. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/3/9/002>.
- [61] F. Altorfer, W. Bühren, I. Anderson, O. Schärpf, H. Bill, P.L. Carron, H.G. Smith, Structural and dynamical properties of Li_2S , in: *Solid State Ionics*, Elsevier, 1992: pp. 325–330. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-89354-3.50045-3>.
- [62] B. Berthelville, H. Bill, H. Hagemann, Experimental Raman scattering investigation of phonon anharmonicity effects in Li_2S , *J. Phys. Condens. Matter.* 10 (1998) 2155–2169. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/10/9/018>.
- [63] E. Zintl, A. Harder, B. Dauth, Gitterstruktur der Oxyde, Sulfide, Selenide und Telluride

- des Lithiums, Natriums und Kaliums, Zeitschrift Für Elektrochemie Und Angew. Phys. Chemie. 40 (1934) 588–593. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19340400811>.
- [64] A. Lichanot, E. Aprà, R. Dovesi, Quantum Mechanical Hartree-Fock Study of the Elastic Properties of Li_2S and Na_2S , Phys. Status Solidi. 177 (1993) 157–163.
- [65] L. Benckert, G. Bäckström, Elastic Constants of KCl and NaCl from Brillouin Scattering, Phys. Scr. 11 (1975) 43–46. <https://doi.org/10.1088/0031-8949/11/1/007>.
- [66] A. Jain, S.P. Ong, G. Hautier, W. Chen, W.D. Richards, S. Dacek, S. Cholia, D. Gunter, D. Skinner, G. Ceder, K.A. Persson, Commentary: The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation, APL Mater. 1 (2013) 011002. <https://doi.org/10.1063/1.4812323>.
- [67] N.F. Mott, M.J. Littleton, Conduction in polar crystals. I. Electrolytic conduction in solid salts, Trans. Faraday Soc. 34 (1938) 485–499. <https://doi.org/10.1039/TF9383400485>.
- [68] F.A. Kroger, H.J. Vink, F.A. Kröger, H.J. Vink, Relations between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids, Solid State Physics, Vol. 3. 3 (1956) 307–435. [https://doi.org/10.1016/S0081-1947\(08\)60135-6](https://doi.org/10.1016/S0081-1947(08)60135-6).
- [69] Y. Zhao, Y. Yang, C.A. Wolden, Scalable Synthesis of Size-Controlled Li_2S Nanocrystals for Next-Generation Battery Technologies, ACS Appl. Energy Mater. 2 (2019) 2246–2254. <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b00032>.