



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CAMPUS FLORIANÓPOLIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

JERDSON AMERICO SILVA SEREJO

**ESTUDO COMPUTACIONAL E ANALÍTICO DA ANTI-PEROVSKITA
 Li_3OCI PARA APLICAÇÃO COMO ELETRÓLITO SÓLIDO EM
BATERIAS DE ÍONS DE LÍTIO**

FLORIANÓPOLIS

2021

Jerdson Americo Silva Serejo

Estudo computacional e analítico da anti-perovskita Li_3OCl para aplicação como eletrólito sólido em baterias de íons de Lítio

Tese submetida ao Programa de pós-graduação em Física da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de Doutor em Física.
Orientador: Prof. Dr. Luís Guilherme de Carvalho Rego

Florianópolis

2021

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Serejo, Jerdson

Estudo computacional e analítico da anti-perovskita Li_3OCl para aplicação como eletrólito sólido em baterias de íons de Lítio / Jerdson Serejo ; orientador, Luís Guilherme Carvalho Rego, 2021.

64 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Programa de Pós-Graduação em Física, Florianópolis, 2021.

Inclui referências.

1. Física. 2. Baterias de íons de lítio. I. Carvalho Rego, Luís Guilherme. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

Jerdson Americo Silva Serejo

Estudo computacional e analítico da anti-perovskita Li_3OCl para aplicação como eletrólito sólido em baterias de íons de Lítio

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

Prof. Carlos William de Araujo Paschoal
Universidade Federal do Ceará

Dr. Rodolpho Mouta Monte Prado
Universidade Federal do Maranhão

Prof. Dr. Lucas Nicolao
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Carlos Eduardo Maduro De Campos
Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de doutor em Física.

Prof. Dr. Ivan Helmuth Bechtold
Coordenador do Programa

Prof. Dr. Luís Guilherme de Carvalho Rego
Orientador

Florianópolis, 29 de março de 2021.

Este trabalho é dedicado aos meus queridos pais.

AGRADECIMENTOS

A todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.
À CAPES e ao CNPQ pelo auxílio financeiro.

Tentando dar meu melhor na minha pior fase. (Djonga, 2018)

RESUMO

Baterias são dispositivos que fornecem energia elétrica a partir de reações eletroquímicas. Dentre as existentes, as de íons de lítio têm protagonismo no mercado. No entanto, os eletrólitos utilizados nelas são inflamáveis e tóxicos, de forma que novos eletrólitos estão sendo arduamente estudados para substituí-los. Alguns oxihalatos de lítio têm sido propostos como eletrólitos sólidos de baixo custo por possuírem condutividade de Li^+ à temperatura ambiente próxima aos eletrólitos líquidos comerciais, mas com as vantagens de não serem inflamáveis e de possibilitar maiores densidades de energia através do uso do ânodo de Li metálico. No entanto, a estabilidade dos oxihalatos de lítio anidros com estrutura antiperovskita, como o Li_3OCl , ainda não é bem compreendida: enquanto os cálculos teóricos mostram que eles devem se decompor em halatos de lítio e Li_2O (exceto a altas temperaturas), não há evidência experimental de tal decomposição. Assim, aqui foi usada uma combinação de cálculos analíticos e modelagem atômica baseada em campo de força para investigar o papel da cinética na estabilidade do Li_3OCl anidro. Os resultados mostram que, devido ao transporte lento de Cl^- e O^{2-} , este material tem boa estabilidade cinética abaixo de ~ 400 K sob fortes gradientes de concentração, abaixo de ~ 450 K sob voltagens típicas de baterias de íon de lítio, e em todas as temperaturas em relação a flutuações de composição locais. Essa boa estabilidade cinética explica a aparente discrepância entre os cálculos teóricos termodinâmicos e as observações experimentais e contribui para esclarecer a natureza e extensão da estabilidade deste material

Palavras-chave: Li_3OCl . Difusão. Estabilidade cinética.

ABSTRACT

Batteries are devices that provide electrical energy from electrochemical reactions. Among the existing ones, those of lithium-ion have a leading role in the market. However, the electrolytes used in them are flammable and toxic, so new electrolytes are being studied hard to replace them. Some lithium oxyhalides have been proposed as low-cost solid electrolytes for having room-temperature Li^+ conductivity close to commercial liquid electrolytes, but with the advantages of enabling higher energy densities through the use of the Li metal anode and not being flammable. However, the stability of anhydrous anti-perovskite lithium oxyhalides, such as Li_3OCl , is not well understood yet: whereas theoretical calculations show they should decompose into lithium halides and Li_2O (except at high temperatures), there is no experimental evidence of such decomposition. Thus, here, a combination of analytical calculations and atomic modeling based on force-field was used to investigate the role of kinetics in the stability of anhydrous Li_3OCl . The results show that due to sluggish Cl^- and O^{2-} transport this material has good kinetic stability below ~ 400 K under high concentration gradients, below ~ 450 K under typical cell voltages, and at all temperatures against local composition fluctuations. This good kinetic stability explains the apparent discrepancy between theoretical thermodynamic calculations and experimental observations and helps to clarify the nature and extent of the stability of this material.

Keywords: Li_3OCl . Diffusion. Kinetic stability.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Densidade de energia por energia específica das baterias de segunda geração. Adaptado de [8].....	17
Figura 2: Representação de uma bateria de íon de lítio. Adaptado de [24].	19
Figura 3: Célula unitária da anti-perovskita Li_3OCl . Os sítios A (na cor verde) da estrutura são ocupados pelos íons de Cl^- , os sítios B (vermelho dentro do octaedro vermelho) pelos de íons de O^{2-} , e os sítios X (azul) pelos íons de Li^+	21
Figura 4: Estabilidade termodinâmica e cinética do Li_3OCl devido à temperatura [44] (adaptado).	23
Figura 5: Representação do modelo de casca. (a) Íon não polarizado. (b) Íon polarizado [23].....	26
Figura 6: Interações entre dois íons segundo o modelo de casca e núcleo [23]......	26
Figura 7: Representação das distribuições eletrônicas de dois átomos. (a) Sem superposição. (b) Com superposição [23].	27
Figura 8: Dependência do potencial de Born-Mayer com a distância. Foi usado o valor de $A = 2000 \text{ eV}$ como exemplo.....	28
Figura 9: (a): Função erro $\text{erf}(x)$ e função erro complementar $\text{erfc}(x)$. (b): O potencial de Coulomb e a decomposição do mesmo em ϕ_{longo} e ϕ_{curto}	31
Figura 10: Fluxograma do esquema utilizado para obtenção de parâmetros.	32
Figura 11: As três posições para as quais a mobilidade será calculada.	34
Figura 12: Posições utilizadas no cálculo da mobilidade de uma vacância na posição A.....	34
Figura 13: Posições utilizadas no cálculo da mobilidade de uma vacância na posição B.	36
Figura 14: Posições utilizadas no cálculo da mobilidade de uma vacância na posição C.....	37
Figura 15: Mobilidade para migração de vacâncias de Cl na posição A	38
Figura 16: Representação esquemática da migração de vacâncias. (a) Vacância na primeira das três posições atômicas. (b) Os ânions migraram para a esquerda e a vacância, que antes estava na primeira posição das três acessíveis, agora está na terceira.	45
Figura 17: Perfis de barreira de energia de caminhos e Gibbs para (a) longo alcance e (b) transporte de ânions de curto alcance em Li_3OCl , e (c) as respectivas energias de migração de Gibbs [44].	46

Figura 18: Plot de Arrhenius das mobilidades para as vacâncias Li^+ e Cl^- . As entalpias de migração "efetivas" (H^m) foram obtidas a partir de um ajuste linear das curvas calculadas.....48

Figura 19: Comparação entre o tamanho do íon em migração (representado como um círculo vazio) e a abertura do ponto de sela não distorcida para (a) Li^+ e (b) Cl^- . Todos os raios iônicos (0,43 Å, 1,40 Å e 1,81 Å para Li^+ , O^{2-} e Cl^- , respectivamente) estão em escala, e o código de cor é o mesmo da Figura 16. Os íons que definem a abertura do ponto de sela são mostrados em suas posições não distorcidas; eles foram retirados da estrutura experimental na temperatura ambiente, em vez de configurações de ponto de sela calculadas, para evitar distorções devido ao relaxamento do núcleo e da casca.....49

Figura 20: Representação das fases ricas em cloro (oxigênio). (a) Vacância de oxigênio representada pela circunferência branca. O cloro vizinho ocupa o sítio vazio e o oxigênio próximo ocupa o sítio deixado pelo cloro. (b) Acumulo de cloro (oxigênio) na região delimitada pelo contorno azul (rosa) devido a migração para o sítio vazio.51

Figura 21: Evolução temporal do perfil de concentração de vacância de Cl^- para um grão de diâmetro $2R = 50$ nm e concentração inicial $\eta_{\text{Cl}}(r, t = 0, T) = 10^{-7}$, para diferentes temperaturas (a) $T = 550$ K, (b) $T = 400$ K e (c) $T = 350$ K. Cada setor em um determinado círculo é um gráfico de contorno do perfil de concentração no tempo decorrido rotulado na temperatura T . O tempo evolui no sentido anti-horário.53

Figura 22: Tempo médio que uma (a) vacância de Cl^- ou (b) vacância de Li^+ leva para percorrer uma certa distância em função da temperatura em um Li_3OCl de $10 \mu\text{m}$ de espessura sob o gradiente de potencial elétrico de 3,7 V. Os valores para as vacâncias de Li^+ foram calculados substituindo μ_{Cl} por μ_{Li} na eq. (72).55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Parâmetros do potencial de Buckingham	44
Tabela 2: Parâmetros do modelo de casca e de íon rígido	44

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

GULP General Utility Lattice Program

LIBs Baterias de íons de lítio

LIRAP Anti-perovskita rica em lítio

RFO Rational Function Optimization

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	FUNIONAMENTO DA BATERIA DE ÍON DE LÍTIO.....	18
1.2	PROBLEMAS DOS ELETRÓLITOS LÍQUIDOS	20
1.3	ANTI-PEROVSKITAS RICAS EM LÍTIO (LiRAPs)	20
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	25
2.1	MODELO IÔNICO	25
2.2	POTENCIAIS DE INTERAÇÃO INTERIÔNICOS	26
2.2.1	Interação de Pauli.....	26
2.2.2	Interação de Van der Walls.....	28
2.2.3	Interação de Coulomb.....	29
2.2.4	Potencial de Buckingham	31
2.3	PARAMETRIZAÇÃO DO CAMPO DE FORÇA	32
2.4	MINIMIZAÇÃO DA ENERGIA DA REDE.....	32
2.5	MODELO ANALÍTICO PARA A CONDUTIVIDADE IÔNICA DE Cl – NO Li ₃ OCl 33	
2.5.1	Calculo da mobilidade dos íons de lítio	33
2.5.2	Calculo da mobilidade das vacâncias de Cl – no Li₃OCl.....	38
2.6	CALCULO DA PROBABILIDADE DO DEFEITO PERMANECER NO SÍTIO DE DESTINO.....	39
2.7	CÁLCULO DE DIFUSÃO	40
3	RESULTADOS.....	44
3.1	PARAMETRIZAÇÃO UTILIZADA	44
3.2	MECANISMOS ATOMÍSTICOS DE TRANSPORTE DE ÂNIONS.....	44
3.3	MOBILIDADE ELÉTRICA E DIFUSIVIDADE.....	47
3.4	ESTABILIDADE CONTRA FLUTUAÇÕES DE COMPOSIÇÃO LOCAL.....	50
3.5	ESTABILIDADE SOB GRADIENTES DE CONCENTRAÇÃO.....	51

3.6	ESTABILIDADE SOB TENSÕES DE CÉLULA.....	53
4	CONCLUSÃO	56
	REFERÊNCIAS	58

1 INTRODUÇÃO

As baterias são compostas por associação de células galvânicas (também denominadas células voltaicas). Células galvânicas (ou voltaicas) são células eletroquímicas que fornecem energia elétrica a partir de reações redox espontâneas, ou seja, convertem energia química em energia elétrica através de reações envolvendo transporte de íons. As baterias são classificadas como primárias (só podem ser utilizadas uma única vez) ou secundárias (têm a capacidade de reverter a reação eletroquímica, de modo que é possível ser recarregada e, assim, utilizada várias vezes)[1–3].

A primeira célula galvânica documentada foi construída por cerca de 1780 pelo casal Lucia e Luigi Galvani e tinha como componente pernas de rã morta. No entanto, a primeira bateria composta por células galvânicas em série foi feita por Alessandro Volta no final de 1799. Ele comunicou sua invenção à Royal Society of London em 1800[4,5]. Os estudos que o levaram a desenvolver esse dispositivo revolucionário começaram em 1792, após Volta ler o trabalho de Luigi Galvani sobre a existência de uma eletricidade intrínseca nos organismos vivos. Alessandro Volta mostrou que a rã (ou qualquer outro material biológico) era desnecessário para o fenômeno observado: bastavam dois metais distintos separados por uma camada eletrolítica. A bateria dele era formada por discos alternados de zinco e cobre separados por papelão e embebido em uma solução de salmoura como eletrólito. O químico inglês John Frederic Daniell modificou a célula de Volta para uma célula que tinha dois eletrólitos, a célula de Daniel (1836), a qual teve inúmeras versões, tais como: versão em vaso poroso de John Dancer (1838), célula de Grove (1839) e célula de gravidade (1860). Após as versões da célula de Daniel, Leclanche (1866) inventou uma bateria que usava um ânodo de zinco e um cátodo de dióxido de manganês envolto em um material poroso. A bateria de Leclanché serviu como base para a primeira célula seca, construída por Carl Gassner em 1886, a qual consistia de um cátodo de dióxido de manganês mergulhado numa pasta (feita de cloreto de amônio misturado com gesso e uma pequena quantidade de cloreto de zinco), sendo ambos selados por uma casca de zinco que era o ânodo do dispositivo. Ela era mais sólida, devido a isso, não derramava, fornecia um potencial elétrico de 1,5 Volts, além de que não precisava de manutenção e tinha a vantagem de poder ser usada em qualquer direção. A célula seca utilizada atualmente que é composta por um eletrólito alcalino, um ânodo de zinco e um

cátodo de óxido de manganês foi inventada em 1949. Essas são células primárias e não são recarregáveis.

As baterias secundárias também evoluíram ao longo dos anos. Diversos tipos foram inventados, cada um com uma característica diferente até chegarmos nas de lítio. Dentre elas podemos destacar:

- **Chumbo-ácido** - Descoberta em 1859 por Gaston Plante, foi a primeira bateria que poderia ser recarregada. Esse tipo de célula utiliza chumbo no ânodo e dióxido de chumbo no cátodo, ambos imersos em um eletrólito de ácido sulfúrico. Sua comercialização se deu a partir de 1890 e, ainda hoje, é muito utilizada como bateria de arranque de automóvel convencional. Elas possuem baixa auto descarga e eficiência de até 90%. Porém seu tempo de vida é curto, entre 5 e 15 anos, tem baixa densidade energética, além de sofrer com reduzido número de ciclos devido a temperatura e profundidade da descarga[6].
- **Níquel-cádmio** - O cientista sueco Waldemar Jungner inventou a bateria de níquel-cádmio em 1899. Ela foi a primeira bateria recarregável a usar um eletrólito alcalino. Elas utilizam hidróxido de níquel e hidróxido de cádmio como eletrodos e uma solução de hidróxido de potássio com hidróxido de lítio como eletrólito. Capaz de realizar de 1500 a 3000 ciclos. Tem um melhor funcionamento em temperaturas baixas (-20°C e -40°C), porém sua eficiência é de apenas 60%, podendo chegar a 83%. Sua auto-descarga é consideravelmente maior que a de chumbo-ácido, além de ter um elevado custo de fabricação, porém tem possui maior densidade de energia que a bateria de chumbo-ácido [6].
- **Níquel-hidrogênio e níquel-hidreto metálico** - A bateria de níquel-hidrogênio surgiu como um subsistema de armazenamento de energia para satélites de comunicação comerciais. Em 1989 as baterias de níquel-hidreto metálico (NiMH) foram inseridas no mercado como uma variação da bateria de níquel-hidrogênio da década de 1970. As baterias NiMH tendem a ter uma capacidade de armazenamento de carga maior e vida útil mais longa do que as baterias NiCd, além de que, por não possuir cádmio, que é tóxico, as baterias NiMH são menos prejudiciais ao meio ambiente [7].

A Figura 1 mostra uma comparação entre densidades de energia (energia por volume) e energia específica (energia por massa) de diferentes baterias recarregáveis. Desde a primeira de chumbo-ácido até as atuais de lítio, que serão o foco deste trabalho.

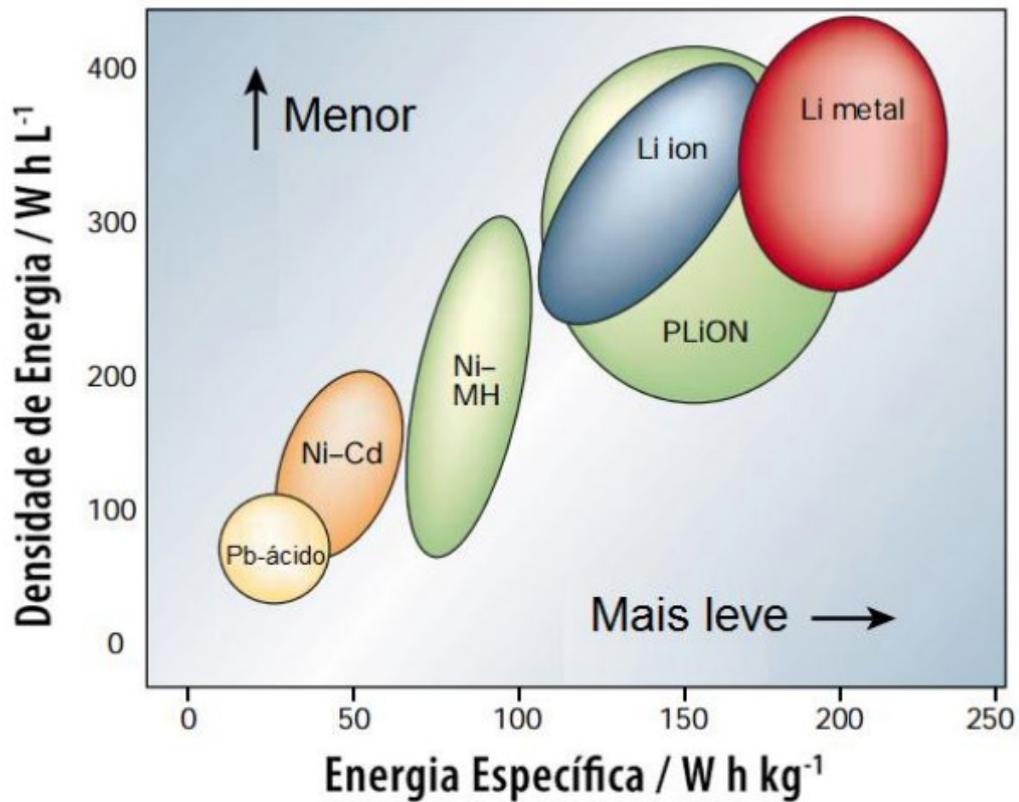


Figura 1: Densidade de energia por energia específica das baterias de segunda geração. Adaptado de [8]

As baterias de íons de lítio (LIBs), inicialmente comercializadas pela Sony na década de 90 [9], se destacaram e revolucionaram o mundo ao possibilitar a ampla utilização de dispositivos eletrônicos portáteis que usamos corriqueiramente, pois são as LIBs que fornecem energia para os mesmos [10–12]. As propriedades que notabilizam as LIBs em relação às outras baterias são: altas densidade de energia e energia específica e alta potência; apresentam boa ciclabilidade e não sofrem efeito memória[13,14]. A importância das LIBs para a humanidade foi tamanha que seus principais desenvolvedores (John B. Goodenough, M. Stanley Whittingham e Akira Yoshino) ganharam o Prêmio Nobel de Química em 2019 [10–12,15–17].

Além dos dispositivos portáteis, uma outra possibilidade de uso das LIBs que também tem crescido bastante é o armazenamento de energia limpa. A energia proveniente de fontes intermitentes (tais como eólica, solar, maremotriz etc.) precisa ser colhida, convertida e armazenada, geralmente na forma de potencial químico, para ser usada posteriormente [18–20]. Outro mercado onde há uma demanda crescente é o de veículos elétricos (VE), uma vez que representam uma opção mais ecológica a veículos movidos a combustíveis fósseis. As pesquisas acerca de baterias voltadas para aplicação em veículos têm crescido de tal forma que este está em vias de se tornar o maior mercado das LIBs [15,16,21].

Apesar das grandes conquistas alcançadas pelas LIBs existem alguns problemas que ainda precisam ser resolvidos e suas propriedades melhoradas, como Whittingham apontou recentemente [12]. Dentre eles, os próximos passos seriam aumentar a densidade de energia e a segurança das LIBs e, por outro lado, diminuir seu custo. Para isso é necessário o desenvolvimento de novos eletrodos e eletrólitos. Na próxima seção vamos entender o funcionamento da bateria de íon de lítio e identificar a origem dos problemas das mesmas.

1.1 FUNCIONAMENTO DA BATERIA DE ÍON DE LÍTIO

As baterias de íons de lítio são compostas por dois eletrodos: eletrodo negativo e o eletrodo positivo, os quais ficam imersos em um eletrólito e são separados por uma membrana polimérica, como pode ser observado na Figura 2. Durante o processo de descarga, o eletrodo positivo é chamado de cátodo e o eletrodo negativo é chamado de ânodo. Durante o processo de carga, as nomenclaturas se invertem (o mesmo eletrodo positivo passa a ser chamado de ânodo e o eletrodo negativo agora é chamado de cátodo). Contudo, é tradicional na comunidade de materiais para baterias chamar o eletrodo positivo sempre de cátodo e o negativo sempre de ânodo, apesar da nomenclatura eletroquímica oficial. Tal tradição é também adotada ao longo desta tese. Os ânodos e cátodos geralmente são compostos por materiais laminares, de forma a permitir que o lítio se posicione entre suas camadas, vide Figura 2. O carbono grafitico (C_6) possui alta capacidade específica, baixo potencial de redução (baixa voltagem) e boa reversibilidade do processo de intercalação de Li, sem sofrer drásticas variações de volume ao longo desse processo) sendo, portanto, utilizado nos ânodos. Para os cátodos existem mais opções de materiais, um deles é a olivina $LiFePO_4$ [13,22] e o outro são os óxidos $LiMO_2$, onde M é um metal de transição (Co, Mn e Ni) ou alguma combinação deles [15,16]. O eletrólito mais utilizado atualmente é uma solução composta por sais de lítio dissolvidos em carbonatos [23], em que todos os materiais que compõe a bateria

ficam imersos nele. O eletrólito serve como meio de transporte dos íons de lítio entre um eletrodo e outro. Já o separador é uma membrana porosa e muito fina que serve para evitar que os eletrodos entrem em contato, evitando assim um curto-circuito, além de permitir a passagem dos íons de lítio[23].

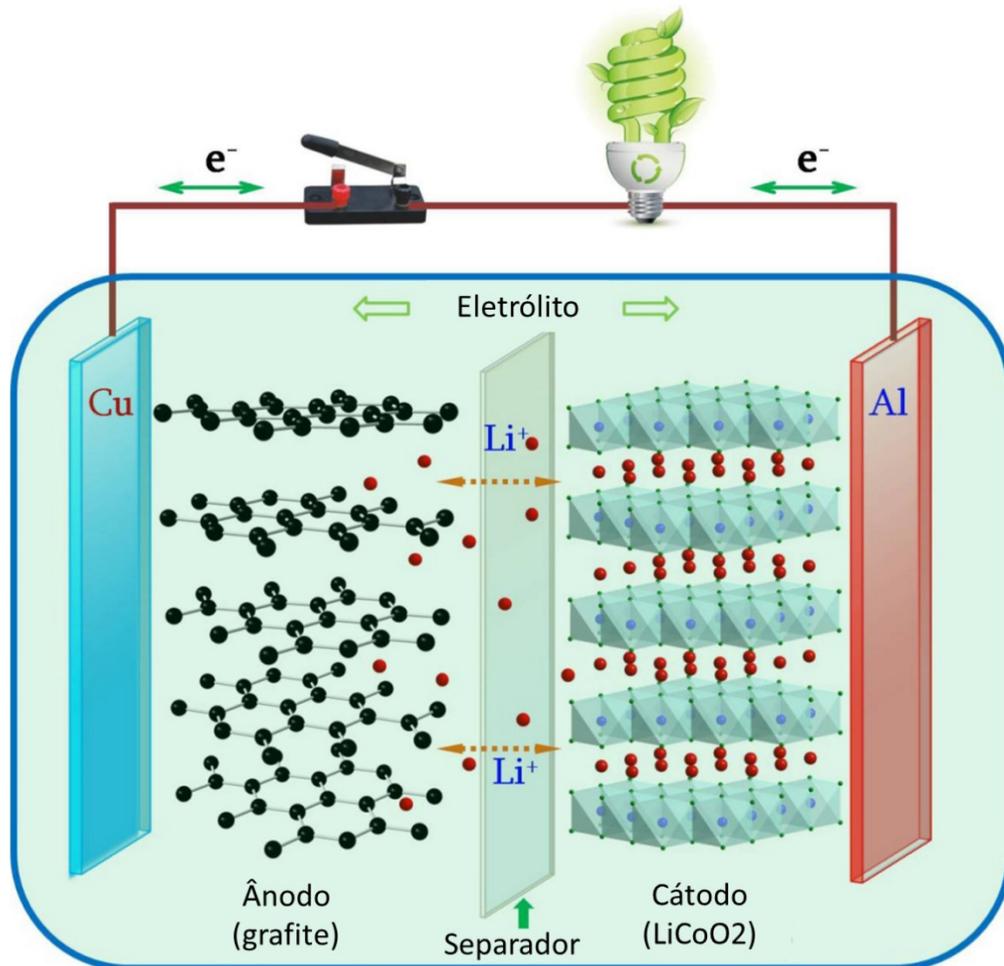


Figura 2: Representação de uma bateria de íon de lítio. Adaptado de [24].

Para uma bateria de íons de lítio, durante o processo de carga, conforme ilustrado na Figura 2, os íons de lítio (Li⁺) são extraídos do cátodo (eletrodo positivo), o qual se oxida e cede um elétron para o coletor de corrente do cátodo (geralmente alumínio). Depois os íons de lítio se movem através do eletrólito líquido e são inseridos no ânodo (eletrodo negativo). A reação reversa ocorre durante o processo de descarga, quando a bateria gera energia para alimentar os dispositivos a ela conectados. Nesta etapa a estrutura dos materiais que compõem a bateria é regenerada [23]. Nas LIBs, o processo de transferência dos íons de lítio entre os eletrodos, apesar de parecer simples, é de suma importância para o seu perfeito

funcionamento. O movimento dos elétrons é regido pela diferença de potencial elétrico; já a diferença de potencial químico, indo do maior para o menor, explica o movimento dos íons de lítio.

1.2 PROBLEMAS DOS ELETRÓLITOS LÍQUIDOS

O eletrólito líquido presente nas baterias comerciais é tóxico e altamente inflamável devido aos carbonatos (etil carbono, dimetil carbono, dietil carbono, entre outros [25]) que são utilizados como solvente. Além de tóxicos, os carbonatos são corrosivos e isso acaba sendo extremamente prejudicial à vida útil da bateria, uma vez que os metais de transição que compõe o cátodo tendem a se dissolver quando entram em contato com eles. Além disso, existe uma preocupação especial com a embalagem da bateria, pois ela precisa ser bem vedada para que não haja vazamento, já que o eletrólito é um líquido. Em suma, o fator segurança é primordial para que uma bateria seja aprovada para uso, contudo, apesar de todas as precauções acidentes ainda ocorrem.

Na tentativa de contornar esses problemas, foi proposto a utilização de um eletrólito sólido para substituir o eletrólito líquido, uma vez que o mesmo é o responsável pela maioria das falhas nas baterias. Os eletrólitos sólidos não correm o risco de vazar, pois não são líquidos e, geralmente, não são tóxicos nem inflamáveis também, evitando assim os riscos de incêndios e explosões [23,26]. Além disso, não causam a dissolução dos metais de transição, aumentando assim o tempo de vida útil da bateria. Porém, na prática, as baterias de íons de lítio baseadas em estado sólido possuem uma resistência (elétrica) interna muito alta, que acaba refletindo em duas propriedades fundamentais das baterias: a densidade de potência e a densidade de energia. De forma que as causas desses problemas precisam ser identificadas e solucionadas, ou pelo menos amenizadas. Uma das razões desses problemas está no fato de sólidos geralmente serem maus condutores de íons de lítio. Assim sendo, existe uma intensa busca por sólidos com alta condutividade de Li^+ , pois é necessário que os mesmos sejam comparáveis às condutividades de Li^+ dos eletrólitos líquidos à temperatura ambiente, ou seja, algo próximo de 10^{-3} S/cm [23,26].

1.3 ANTI-PEROVSKITAS RICAS EM LÍTIO (LiRAPs)

Recentemente os oxihaletos de lítio, tais como o Li_3OCl , os quais são uma das subclasses das antiperovskitas ricas em lítio, atraíram atenção significativa da comunidade científica [27–30]. Elas possuem uma estrutura similar a uma perovskita. As perovskitas são

óxidos cristalinos que possuem a fórmula química ABX_3 , em que A e B são cátions e X é um ânion (ver Figura 3). Existem vários tipos de perovskitas e elas são muito estudadas, principalmente, pelas novas propriedades que surgem quando mudamos os cátions e os ânions nos sítios A e B. Esses materiais exibem propriedades interessantes como: constante dielétrica muito grande [31], alta absorção óptica [32], isolantes topológicos ferroelétricos [33], por exemplo. No caso das anti-perovskitas, os ânions ocupam as posições dos cátions e vice versa.

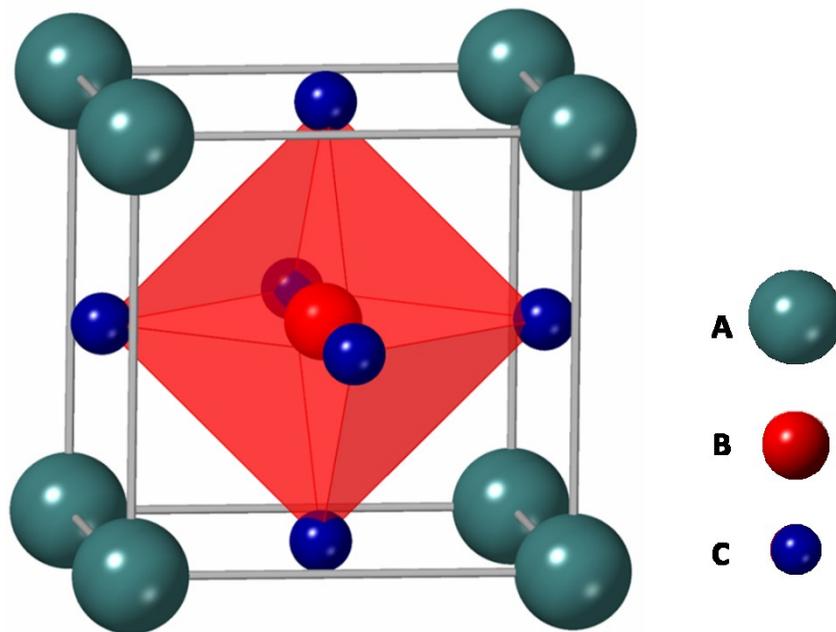


Figura 3: Célula unitária da anti-perovskita Li_3OCl . Os sítios A (na cor verde) da estrutura são ocupados pelos íons de Cl^- , os sítios B (vermelho dentro do octaedro vermelho) pelos de íons de O^{2-} , e os sítios X (azul) pelos íons de Li^+ .

Inicialmente deve-se destacar a distinção entre o material deste estudo, o oxihaleto de lítio anidro Li_3OCl , e os hidróxidos de haleto de lítio $Li_{3-x}H_xOCl$, que são formas hidratadas do Li_3OCl . Muitas vezes é desafiador distinguir Li_3OCl anidro de hidratado usando difração de raios-X (XRD), especialmente sem refinamento da estrutura[34], uma vez que ambos têm estrutura anti-perovskita e, dependendo da fração de hidrogênio em $Li_{3-x}H_xOCl$, ambos assumem uma célula unitária cúbica à temperatura ambiente com parâmetros de rede muito semelhantes [34]. Isso é problemático, pois Li_3OCl tem uma energia de hidratação muito favorável [35,36] que torna difícil a remoção completa de hidrogênios [37,38] e a maioria das

sínteses anteriores do ‘ Li_3OCl ’ nominal tem reagentes (por exemplo, LiOH) ou etapas (por exemplo, exposição não intencional à umidade ou até mesmo adição de gotas de água para acelerar a cinética da reação) onde átomos de hidrogênio estão disponíveis [27,29,37]. Na verdade, foi sugerido que o produto em tais casos pode realmente ser $\text{Li}_{3-x}\text{H}_x\text{OCl}$ em vez disso [34,38,39], exceto para casos em que uma caracterização adicional diferente de XRD foi feita para apoiar a designação como Li_3OCl .

Os oxihaletos de lítio ganharam grande atenção por serem um raro exemplo de uma família de materiais que se enquadram na seguinte descrição: possuir condutividade iônica razoável à temperatura ambiente ($> 10^{-5}\text{S/cm}$), baixa condutividade eletrônica, boa ciclabilidade, ampla janela eletroquímica, estrutura estável e baixa entalpia de ativação. Além disso, não poluem o meio ambiente, nem são inflamáveis e podem até ser recicláveis [27,40]. Tais estudos mostram que as vacâncias de Li^+ dominam o transporte iônico (exceto, talvez, em LiRAPs não estequiométricos, onde interstícios de Li^+ também podem ser relevantes para transporte geral de Li^+) e que os únicos defeitos intrínsecos relevantes em Li_3OX ($\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^-) são defeitos de Schottky de LiX [28,40,41], que criam vacâncias de Li^+ e X^- . A estabilidade termodinâmica dos LiRAPs também foi bastante estudada [28,40,42,43], com cálculos mostrando que eles são termodinamicamente propensos a se decompor em LiX e Li_2O em baixas temperaturas. Por exemplo, cálculos revelam que Li_3OCl é termodinamicamente estável apenas acima de 480 K [43]. No entanto, não há evidência experimental da decomposição prevista teoricamente em qualquer temperatura.

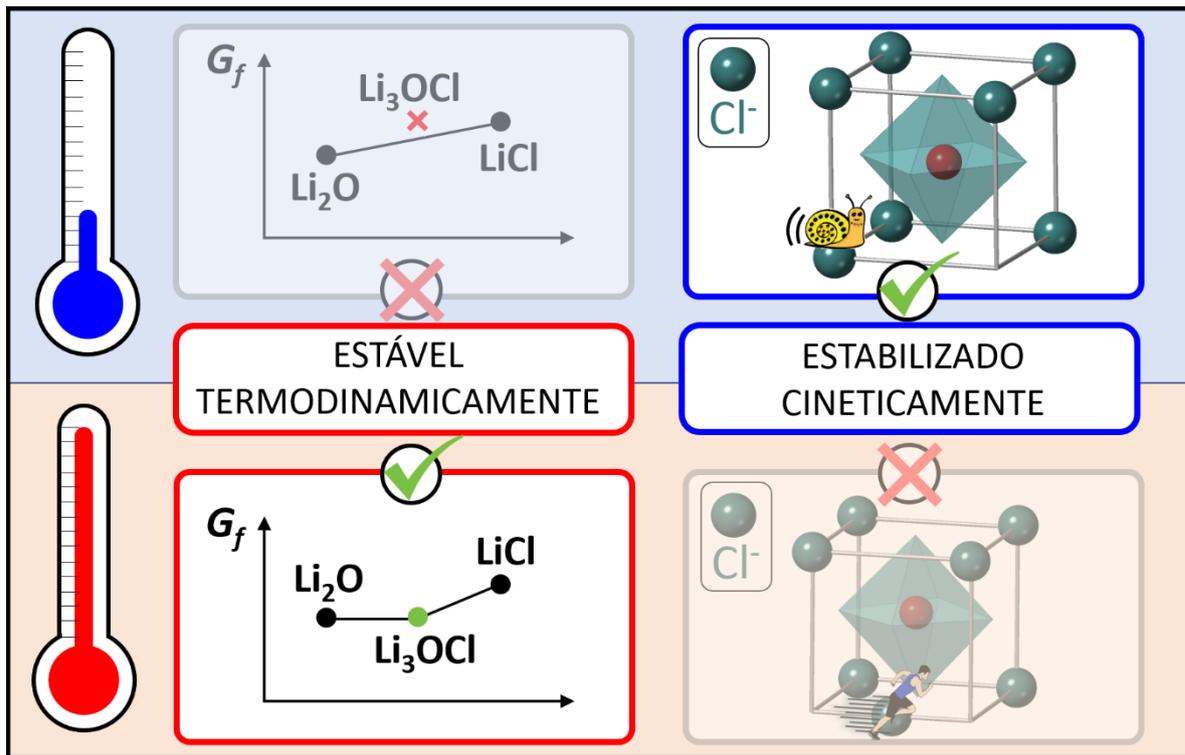


Figura 4: Estabilidade termodinâmica e cinética do Li_3OCl devido à temperatura [44] (adaptado).

O artigo de 2014 de Mouta et al. [45], no qual ele demonstra que as concentrações de defeitos, bem como as energias de migração de vacância e migração de interstícios reforçaram a suposição de que as vacâncias são os portadores de carga em amostras dopadas com metal divalente e estequiométrico, serviu como base para o desenvolvimento dessa tese. Os parâmetros semiempíricos utilizados para os cálculos das propriedades do Li_3OCl também foram provenientes desse artigo, uma vez que os mesmos reproduzem muito bem as propriedades do material estudado aqui.

Nesta tese usamos modelagem atômica clássica e cálculos analíticos de termodinâmica e mecânica estatística para investigar o papel da cinética na estabilidade do Li_3OCl . A estabilidade de fase de um material é de fundamental importância para sua aplicação como eletrólito sólido, bem como uma clara compreensão da natureza e extensão dessa propriedade é essencial para o seu desenvolvimento. É bem conhecido que cinética, além da termodinâmica, também pode desempenhar um papel significativo na estabilidade de fase [46–48]. Portanto, aqui usamos uma combinação de cálculos analíticos e modelagem

atomística baseada em campo de força para investigar o papel da cinética na estabilidade do Li_3OCl . Os resultados mostram que, devido ao transporte lento de Cl^- e O^{2-} , este material tem boa estabilidade cinética abaixo de 400 K sob gradientes de alta concentração (ver Figura 4), abaixo de 450 K sob tensões de célula típicas e em todas as temperaturas contra flutuações de composição locais. Além disso, a boa estabilidade cinética explica a aparente discrepância entre os cálculos teóricos da termodinâmica e as observações experimentais e contribui para esclarecer a natureza e a extensão da estabilidade deste material (ver Figura 4). O presente estudo também destaca a importância de levar em consideração os aspectos cinéticos ao investigar a estabilidade de fase. Mas, primeiro, será mostrado um breve resumo da fundamentação teórica, bem como os métodos, computacionais e analíticos, utilizados pra desenvolver o trabalho.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

O método escolhido para simular sólidos depende do material a ser estudado e das propriedades a serem calculadas, podendo ser quântico ou clássico. Para esse trabalho foi utilizada a modelagem clássica, a qual leva em conta a temperatura e ainda possuem um baixo custo computacional. O processo de simulação atomística quase-estática é composto por três etapas: a primeira consiste em encontrar uma parametrização que descreva o material, em seguida, encontrar a estrutura de rede que minimiza a energia (livre) e, finalmente, podemos calcular os observáveis físicos desejados. Assim, em vez de usar valores zero Kelvin dos cálculos da Teoria do Funcional da Densidade, obtivemos as energias de migração de Gibbs na faixa de temperatura de 0-550 K usando o código GULP (*General Utility Lattice Program*)[49–51] dentro de uma abordagem atomística quase estática, baseada um campo de força parametrizado, conforme detalhado no material suplementar do artigo de Serejo et al. [44]. O campo de forças escolhido, derivado por Mouta et al. [40], demonstrou reproduzir muito bem os observáveis experimentais de temperatura finita (parâmetros de rede e constantes dielétricas) [40], e está em excelente acordo com as propriedades estruturais e de transporte calculadas por dinâmica molecular *ab initio* [52]. A seguir discutiremos de forma detalhada cada uma das etapas acima mencionadas.

2.1 MODELO IÔNICO

O modelo de esferas maciças e impenetráveis não é capaz de descrever efeitos de polarização da rede. Em razão de alguns íons utilizados nesse trabalho serem polarizáveis, utilizou-se o modelo de casca e núcleo, proposto por Dick e Overhouser [53], no qual o átomo é composto de um “núcleo” ou “caroço” de carga X (formado pelo núcleo iônico e pelos elétrons fortemente ligados a ele), e de uma casca esférica Y (formada pelos elétrons de valência, mais fracamente ligados ao núcleo). No modelo, essas duas partes estão conectadas por uma força restauradora harmônica, isto é, um potencial quadrático com constante de mola k , como ilustrado na Figura 5. Assim, temos três parâmetros a ajustar para cada íon considerado: X , Y e k .

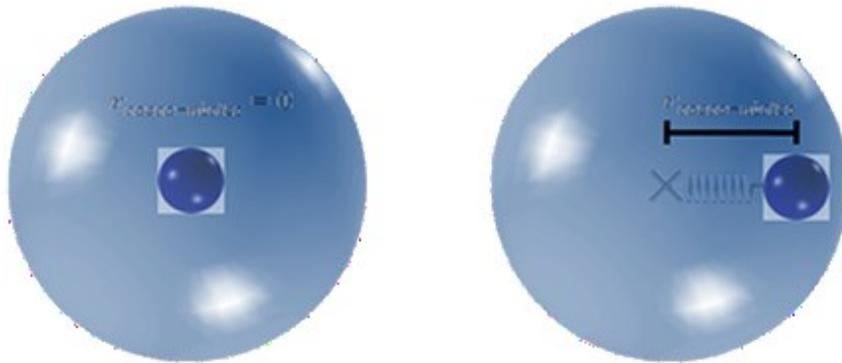


Figura 5: Representação do modelo de casca. (a) Íon não polarizado. (b) Íon polarizado [23].

Dessa forma, as interações devem ocorrer entre casca-casca (CC), casca-núcleo (CN), núcleo-casca (NC) e núcleo-núcleo (NN), como na Figura 6. Porém, devido à blindagem eletrostática, as interações com o núcleo são desprezadas, ficando apenas a interação CC.

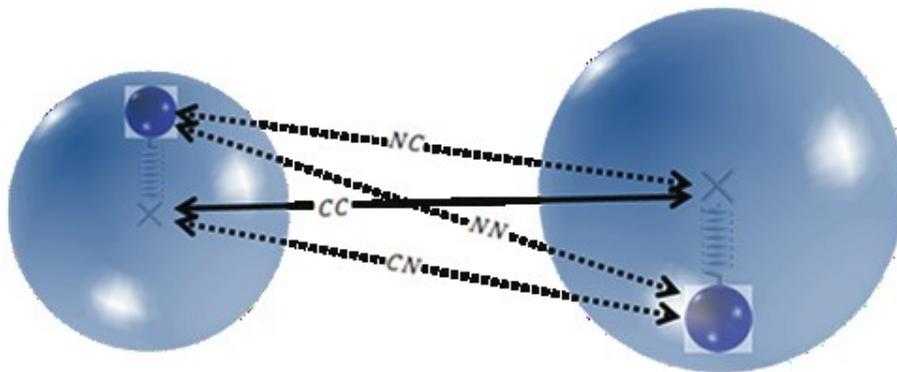


Figura 6: Interações entre dois íons segundo o modelo de casca e núcleo [23].

2.2 POTENCIAIS DE INTERAÇÃO INTERIÔNICOS

Os potenciais que descrevem as interações entre os íons são classificados como de curto e de longo alcance, dependendo da distância entre os íons. Descreveremos a seguir as interações pertinentes ao trabalho.

2.2.1 Interação de Pauli

Quando dois átomos se aproximam (Figura 7), o princípio de exclusão de Pauli não permite que dois elétrons superpostos tenham os mesmos números quânticos, de modo que alguns elétrons são promovidos a estados mais energéticos. Com isso, a superposição das

nuvens eletrônicas deve aumentar a energia total do sistema, resultando em uma interação fortemente repulsiva a curtas distâncias.

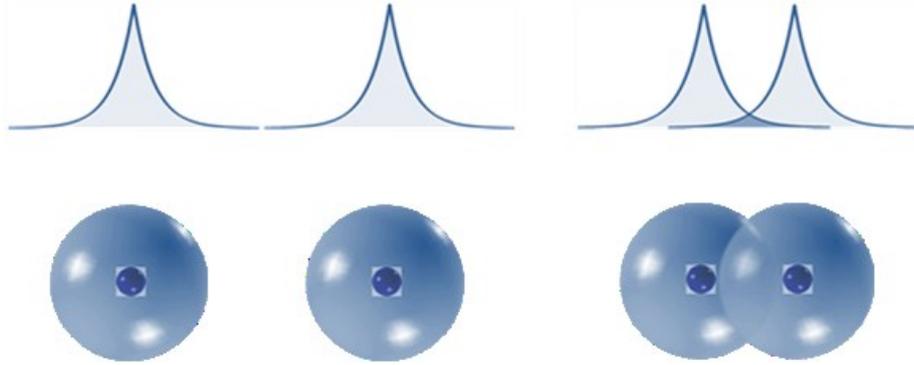


Figura 7: Representação das distribuições eletrônicas de dois átomos. (a) Sem superposição. (b) Com superposição [23].

A energia dessa interação está diretamente ligada à distribuição de carga nas proximidades dos átomos e, mesmo conhecendo as distribuições, seu cálculo por primeiros princípios é bastante complexo. Neste trabalho, os materiais de interesse são cristais iônicos e, portanto, o potencial de Born-Mayer é o mais adequado para descrever as interações repulsivas de Pauli de curto alcance. Esse potencial efetivo é dado por

$$U_{ij}^{Born-Mayer} = A_{ij} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}\right), \quad (1)$$

em que r_{ij} é a distância entre os íons i e j .

Os parâmetros ajustáveis são A , que determina a intensidade da interação, e ρ , que especifica o alcance da interação. O potencial é uma boa aproximação para interações de curto alcance, uma vez que cai exponencialmente com a distância, como pode ser visto na Figura 8.

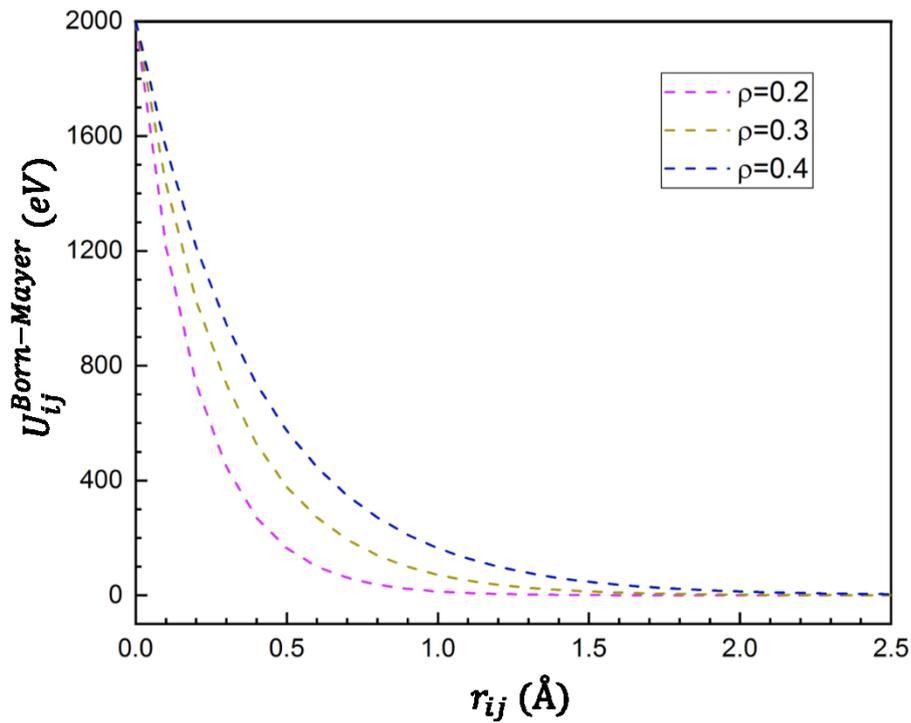


Figura 8: Dependência do potencial de Born-Mayer com a distância. Foi usado o valor de $A = 2000 \text{ eV}$ como exemplo.

2.2.2 Interação de Van der Walls

A interação de Van der Walls em cristais iônicos faz parte das interações de curto alcance e ocorre devido a flutuações quânticas em um átomo. Essas flutuações geram dipolos elétricos nos íons, que por sua vez induzem uma polarização nos íons vizinhos e essa interação acaba gerando uma atração entre eles. A existência dessa interação independe da superposição das nuvens eletrônicas[23,54].

A interação de Van der Walls pode ser representada por um potencial efetivo com a seguinte expressão matemática

$$U_{ij}^{Van\ der\ Walls} = -\frac{C_{ij}}{r_{ij}^6}; \quad i \neq j \quad (2)$$

onde C_{ij} é um parâmetro empírico ajustável e positivo, pois a interação é atrativa. No potencial efetivo de Van der Walls a interação entre os íons decai com r^6 . Apesar da importância dessa interação em sólidos de gases nobres e em sistemas moleculares, a contribuição da interação de Van der Walls em cristais iônicos é baixa (cerca de 1 a 2 por cento) e só terá relevância para íons polarizáveis [54,55].

2.2.3 Interação de Coulomb

A interação coulombiana entre os íons é a que possui a maior contribuição para a energia total da rede cristalina. Ela é uma interação de longo alcance e pode ser aproximada da seguinte forma

$$U_{ij}^{Coulomb} = \frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (3)$$

onde ϵ_0 é a permissividade do vácuo, Z_i é a relação entre a carga do i -ésimo íon e a carga elementar, r_{ij} é a distância entre os íons e e é a carga protônica; a constante dielétrica não aparece na relação por ser uma aproximação partícula-partícula, não tendo um meio entre elas, apenas vácuo.

O potencial de Coulomb decai de forma bem lenta, devido a isso, calcular a sua contribuição se torna uma tarefa bastante complexa[56]. Assim, visando contornar essa dificuldade, utiliza-se o método da soma de Ewald [57], implementado no pacote GULP. Esse método fornece uma maneira eficiente de calcular o potencial coulombiano em sistemas extensos [58,59], a qual consiste em separar o potencial eletrostático em duas partes: uma local, contendo apenas as contribuições de íons dentro de um raio de corte, e outra distante, contendo todos os outros íons:

$$\phi(\mathbf{r}) = \phi^{local}(\mathbf{r}) + \phi^{distante}(\mathbf{r}) \quad (4)$$

em que ϕ^{local} tem rápida convergência no espaço real, ao passo que $\phi^{distante}$ converge lentamente.

Decompondo o potencial de Coulomb, percebemos que ele apresenta duas propriedades principais: para r muito pequeno, ele varia rapidamente (com uma singularidade em $r = 0$). Em contrapartida, ele varia lentamente para r muito grande. Dessa forma, iremos decompor o potencial em duas partes, sendo que cada uma exibirá apenas uma dessas propriedades. Uma será de curto alcance ϕ_{curto} (varia rapidamente pra r pequeno, mas decai rapidamente para r grande) e outra será o potencial de longo alcance ϕ_{longo} (a qual não apresentará singularidade em $r = 0$):

$$\phi_{Coulomb} = \phi_{curto} + \phi_{longo}. \quad (5)$$

em que a interação de uma carga a uma distância x da origem do potencial é dada por:

$$\phi_{Coulomb}(x) = \frac{q}{4\pi\epsilon x} \quad (6)$$

Para construir $\phi_{curto}(r)$, multiplicaremos o potencial de Coulomb por algum tipo de função de janela $W(r)$ que tem valor 1 para r pequeno (preservando o comportamento de curta distância de Coulomb), mas cai rapidamente a zero quando r torna-se muito grande. Assim, dada a função janela $W(r)$, definimos as expressões para os potenciais de curto e longo alcance como:

$$\phi_{curto} = W(r)\phi_{Coulomb}(r), \quad (7)$$

$$\phi_{longo} = [1 - W(r)]\phi_{Coulomb}(r). \quad (8)$$

Em que podemos definir as contribuições locais e distantes para o potencial da Equação (4) como:

$$\phi_{local}(\mathbf{r}) = \sum_n \phi_{curto}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_n|), \quad (9)$$

$$\phi_{distante}(\mathbf{r}) = \sum_n \phi_{longo}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_n|). \quad (10)$$

Nota-se que, como o potencial de curto alcance (ϕ_{curto}) cai rapidamente com r ($=|\mathbf{r} - \mathbf{r}_n|$), o ϕ_{local} recebe apenas contribuições dos íons vizinhos. Por outro lado, como o potencial de longo alcance (ϕ_{longo}) é pequeno para r pequeno, $\phi_{distante}$ tem maior contribuição de íons distantes. De forma geral, esse método consiste em separar o potencial eletrostático de convergência lenta em dois termos e de rápida convergência, uma no espaço real (ϕ_{local}) e outra no espaço recíproco ($\phi_{distante}$). A Figura 9 mostra os gráficos da função janela e do potencial de Coulomb, bem como a decomposição do mesmo.

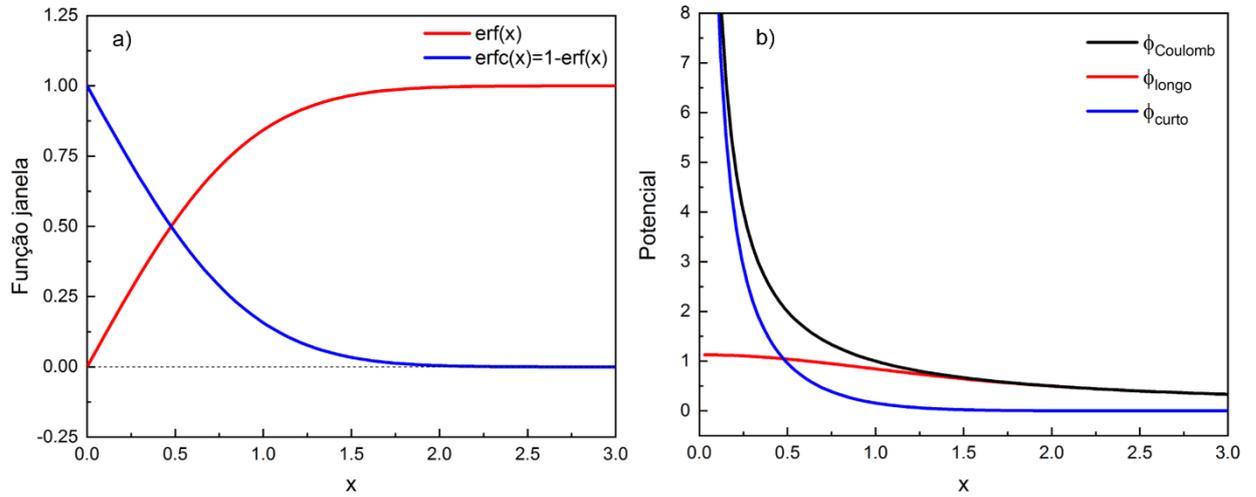


Figura 9: (a): Função erro $\text{erf}(x)$ e função erro complementar $\text{erfc}(x)$. (b): O potencial de Coulomb e a decomposição do mesmo em ϕ_{longo} e ϕ_{curto} .

2.2.4 Potencial de Buckingham

A energia total da rede é a soma das interações anteriormente citadas:

$$U_{ij} = U_{ij}^{\text{Coulomb}} + U_{ij}^{\text{Buckingham}} \quad (11)$$

onde o potencial de Buckingham é a soma das interações de Born-Mayer e Van der Walls, portanto, tem a seguinte forma

$$U_{ij}^{\text{Buckingham}} = U_{ij}^{\text{Born-Mayer}} + U_{ij}^{\text{Van der Walls}} \quad (12)$$

Devido aos potenciais de Born-Mayer e Van der Walls serem de alcance limitado, podemos definir um raio de corte, ou seja, truncar o potencial de Buckingham a fim de diminuir o custo computacional.

A expressão do potencial de interação (ou campo de força) para cada par de íons é do tipo

$$U_{ij} = \frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + A_{ij} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}\right) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} \quad (13)$$

onde A , ρ e C são os parâmetros ajustáveis para cada par de íons

2.3 PARAMETRIZAÇÃO DO CAMPO DE FORÇA

A obtenção dos parâmetros é feita de forma empírica. São realizados ajustes do campo de força (baseado no modelo de casca) às propriedades físicas obtidas experimentalmente. Para encontrar esses parâmetros é necessário seguir o seguinte procedimento: (1) fornecer a estrutura inicial e parâmetros iniciais ao GULP, (2) minimizar a grandeza termodinâmica adequada e (3) calcular as propriedades físicas e estruturais; (4) comparamos as propriedades calculadas com as experimentais; (5) caso o critério de convergência não seja satisfeito, modificar ligeiramente um ou mais parâmetros; (6) repetir os passos de 2 a 5 até que os erros sejam pequenos; (7) efetuar o ajuste de mínimos quadrados para refinar os parâmetros. Esses passos estão representados no fluxograma da Figura 10.

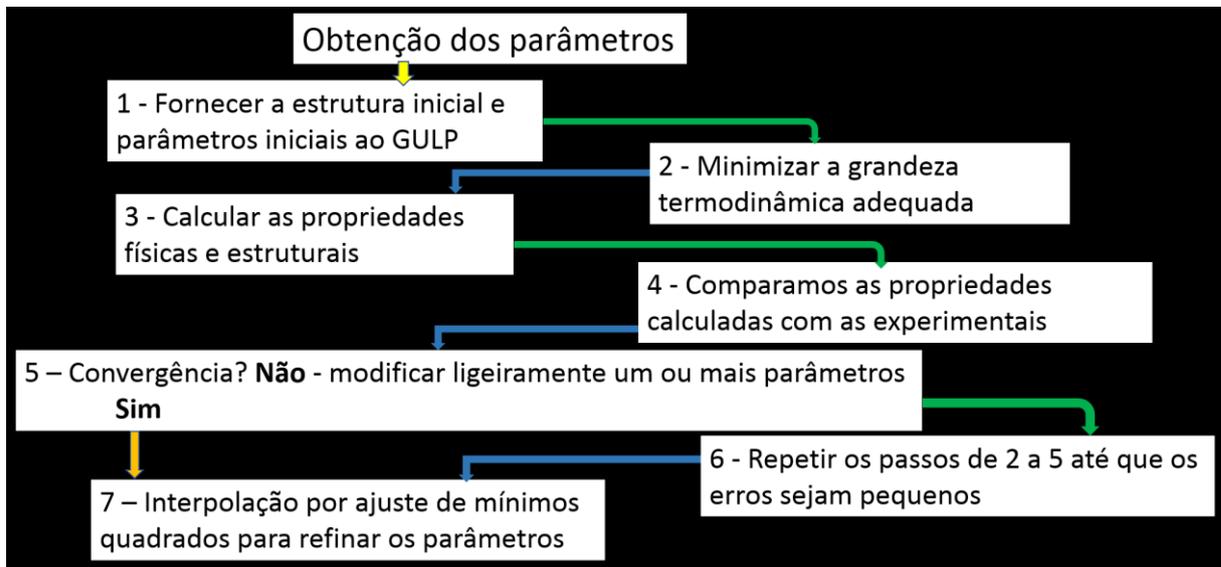


Figura 10: Fluxograma do esquema utilizado para obtenção de parâmetros.

2.4 MINIMIZAÇÃO DA ENERGIA DA REDE

Para calcular as propriedades dos materiais é preciso, primeiro, estabelecer um critério em relação à energia da rede. A convergência é alcançada quando a força resultante sobre cada átomo da rede é nula, no GULP essa configuração é alcançada quando o gradiente da energia potencial é nulo. Entretanto, devido ao cálculo ser feito numericamente, a norma do gradiente não será necessariamente zero. Assim, uma norma de corte é estabelecida, na qual considera-se um bom ajuste caso todos os valores da norma do gradiente estejam abaixo de $0,0001 \text{ eV}/\text{Å}$. Para encontrar esses mínimos, bem como os pontos de sela, foi utilizado o

método RFO (*Rational Function Optimization*), devido a ele possibilitar escolher explicitamente de quantos autovalores imaginários da matriz Hessiana possui a configuração de interesse[23].

2.5 MODELO ANALÍTICO PARA A CONDUTIVIDADE IÔNICA DE Cl^- NO Li_3OCl

O modelo de saltos nos permite calcular analiticamente a condutividade iônica de um material, desde que sejam conhecidas a estrutura cristalina, os portadores de carga, a concentração dos mesmos e as possíveis rotas de migração. Esse modelo foi usado para encontrarmos uma expressão para a condutividade de Cl^- do Li_3OCl . A condutividade de forma geral pode ser dada[60] como

$$\sigma = \sum_i \eta_i |q_i| \mu_i \quad (14)$$

em que η_i é a concentração de cada um dos portadores de carga, q_i é a carga de cada portador e μ_i é a mobilidade iônica dada por:

$$\mu_i = \frac{|e|v_i\beta}{2} \sum_j (\rho_{i \rightarrow j})^2 \exp(-\beta G_{i \rightarrow j}^m) \quad (15)$$

Sendo j todas as posições vizinhas acessíveis via migração do portador e $\rho_{i \rightarrow j}$ é o vetor projeção na direção do campo elétrico externo aplicado. Portanto, a mobilidade de uma partícula está associada à corrente produzida por um campo elétrico, diferentemente da difusividade que não depende do campo elétrico. A seguir serão mostrados os cálculos das mobilidades de lítio e cloro, respectivamente.

2.5.1 Cálculo da mobilidade dos íons de lítio

Consideraremos aqui um dos cristalitos presentes na amostra de Li_3OCl , na presença de um campo elétrico externo.

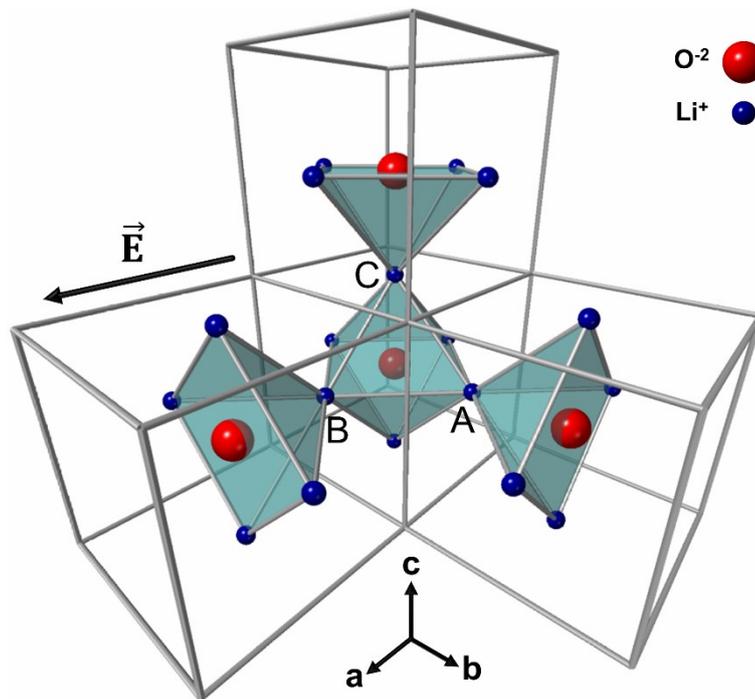


Figura 11: As três posições para as quais a mobilidade será calculada.

A célula unitária (de simetria cúbica) do Li_3OCl contém três íons de lítio, visto que este é o número de íons de lítio em uma molécula e há uma molécula por célula unitária. Assim, apesar de haver um íon de lítio em cada uma das seis faces, três deles pertencem efetivamente à célula unitária em questão, enquanto os outros três pertencem às células unitárias vizinhas. Devemos considerar a mobilidade de uma vacância de lítio em cada uma dessas três posições (aqui escolhidas, sem perda de generalidade, como sendo A , B e C ; veja a Figura 11) pertencentes à célula unitária em questão.

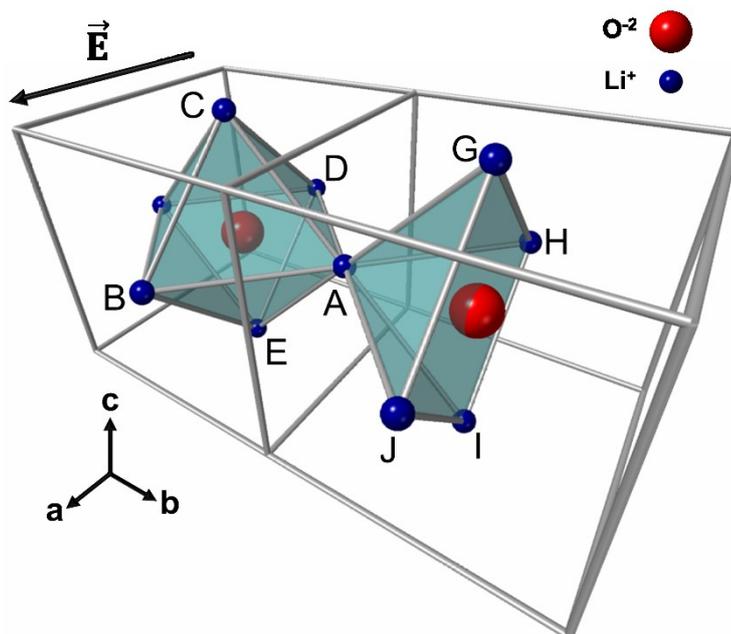


Figura 12: Posições utilizadas no cálculo da mobilidade de uma vacância na posição A .

Iniciaremos pelo cálculo referente à posição A . Uma vacância de lítio na posição A pode migrar para qualquer uma das outras oito posições rotuladas na Figura 12. Por simetria, a energia de migração será a mesma, independente de qual das oito rotas for adotada. Assim, a mobilidade será:

$$\mu_A = \frac{|e|v\beta}{2} \sum_j (\rho_{A \rightarrow j})^2 \exp(-\beta G_{A \rightarrow j}^{(m)}) = \frac{|e|v\beta}{2} \exp(-\beta G^{(m)}) \sum_{j=Y} (\rho_{A \rightarrow Y})^2, \quad (16)$$

onde $|e|$ é a carga protônica (correspondente ao módulo da carga de uma vacância de lítio), v é a frequência de ataque à barreira de migração, $G^{(m)}$ é a energia de Gibbs de migração, $\gamma = B, \dots, I$ designa uma das oito possíveis rotas,

$$\rho_{A \rightarrow Y} = \hat{E} \cdot (\vec{r}_Y - \vec{r}_A), \quad (17)$$

é a distância percorrida na direção do campo durante a migração da posição A para uma das oito posições adjacentes, \hat{a} é a direção do campo elétrico \hat{E} que está sendo aplicado no cristalito, $(\vec{r}_Y - \vec{r}_A)$ é o vetor de migração (com origem na posição A e extremidade na posição Y) e

$$\beta = k_B T. \quad (18)$$

Os vetores de migração de A para as posições C, E, G e I são perpendiculares à direção do campo elétrico, então

$$(\rho_{A \rightarrow C})^2 = (\rho_{A \rightarrow E})^2 = (\rho_{A \rightarrow G})^2 = (\rho_{A \rightarrow I})^2 = 0. \quad (19)$$

Para as posições B, D, H e J serão relevantes as componentes na direção \vec{a} , que é a mesma do campo elétrico. Assim, temos que

$$\rho_{A \rightarrow Y} = (\vec{r}_Y - \vec{r}_A) \cdot \hat{a} = \frac{a}{2}, \quad (20)$$

e que

$$(\rho_{A \rightarrow B})^2 = (\rho_{A \rightarrow D})^2 = (\rho_{A \rightarrow H})^2 = (\rho_{A \rightarrow J})^2 = \frac{a^2}{4}. \quad (21)$$

Fazendo a projeção dos vetores de migração na direção do campo elétrico encontramos a seguinte relação

$$\sum_{j=Y} (\rho_{A \rightarrow Y})^2 = \frac{a^2}{4} + \frac{a^2}{4} + \frac{a^2}{4} + \frac{a^2}{4} = a^2. \quad (22)$$

E, por fim, substituindo na Equação (16), obtemos a mobilidade da vacância de lítio para a posição A :

$$\mu_A = \frac{|e|v\beta a^2}{2} \exp(-\beta G^{(m)}). \quad (23)$$

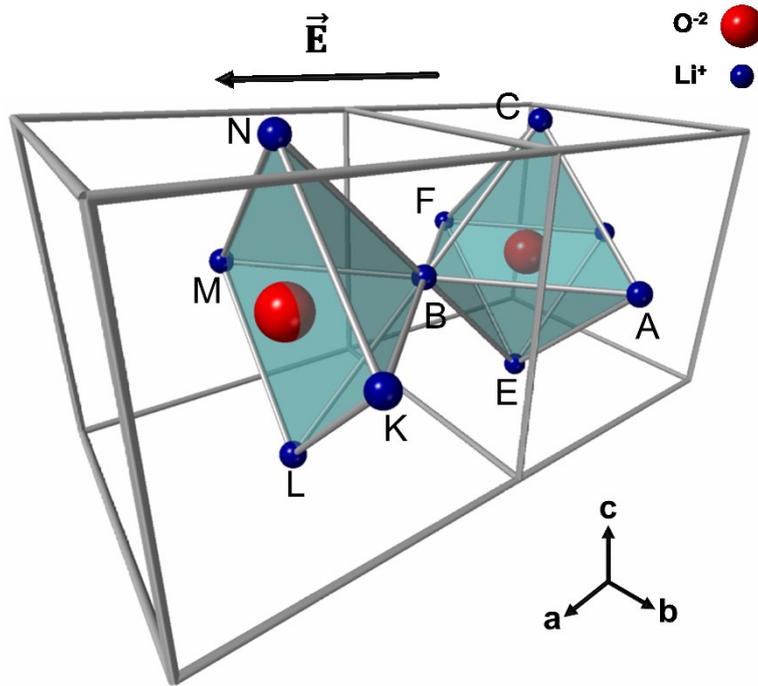


Figura 13: Posições utilizadas no cálculo da mobilidade de uma vacância na posição B .

Iniciaremos agora o cálculo referente à posição B . Uma vacância de lítio na posição B pode migrar para qualquer uma das outras oito posições rotuladas na Figura 13. Assim como para a posição A , só contribuirão para a mobilidade as componentes do vetor migração paralelas à direção do campo. Sendo assim, temos:

$$(\rho_{B \rightarrow Y})^2 = \frac{a^2}{4} ; Y = A, C, E, F, K, L, M, N . \quad (24)$$

Fazendo a projeção dos vetores de migração na direção do campo elétrico encontramos a seguinte relação:

$$\sum_{j=Y} (\rho_{B \rightarrow Y})^2 = 8 \left(\frac{a^2}{4} \right) = 2a^2 \quad (25)$$

E, por fim, substituindo na Equação (16), obtemos a mobilidade da vacância de lítio para a posição B :

$$\mu_B = |e|v\beta a^2 \exp(-\beta G^{(m)}) \quad (26)$$

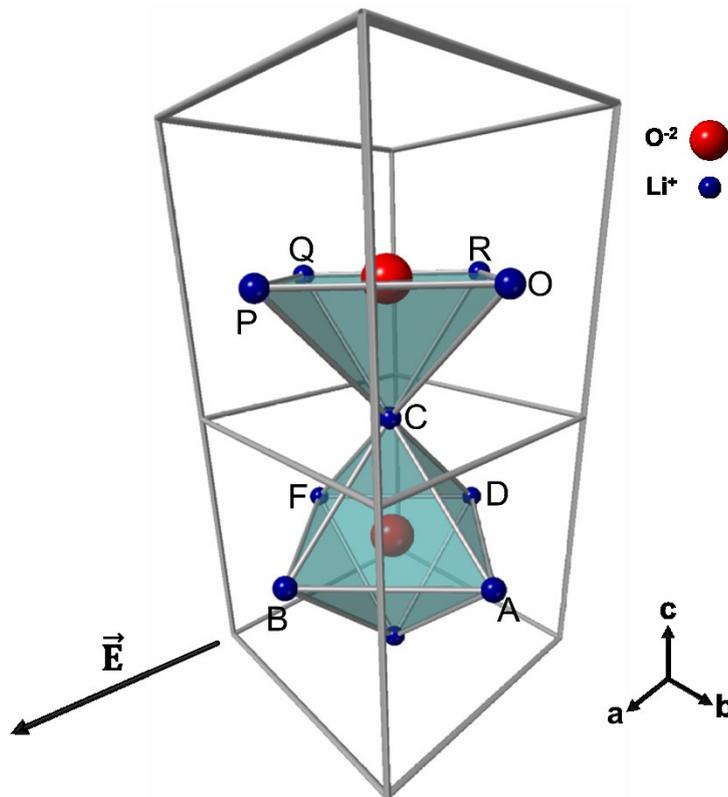


Figura 14: Posições utilizadas no cálculo da mobilidade de uma vacância na posição C .

Calculando a mobilidade para a posição C , consideramos uma vacância de lítio na posição C que pode migrar para qualquer uma das outras posições rotuladas na Figura 14. De forma similar às outras posições, só teremos contribuição nas componentes do vetor migração paralelas ao campo.

$$(\rho_{C \rightarrow Y})^2 = \frac{a^2}{4}; Y = B, D, P, R, \quad (27)$$

e

$$(\rho_{C \rightarrow Y})^2 = 0; Y = A, F, O, Q. \quad (28)$$

A migração para a posição C pode ser escrita como:

$$\mu_C = \frac{|e|v\beta a^2}{2} \exp(-\beta G^{(m)}). \quad (29)$$

De posse das mobilidades para as posições A, B e C , pode-se calcular a mobilidade média dos íons de lítio, que é dada por:

$$\mu = \frac{\mu_A + \mu_B + \mu_C}{3} \quad (30)$$

Finalmente, encontramos que μ pode ser expressa como:

$$\mu = \frac{2|e|v\beta a^2}{3} \exp(-\beta G^{(m)}). \quad (31)$$

que é a forma analítica da mobilidade das vacâncias de lítio no material.

2.5.2 Calculo da mobilidade das vacâncias de Cl^- no Li_3OCl

Será calculada a mobilidade de vacâncias de cloro a partir da posição A, indicada na Figura 15:

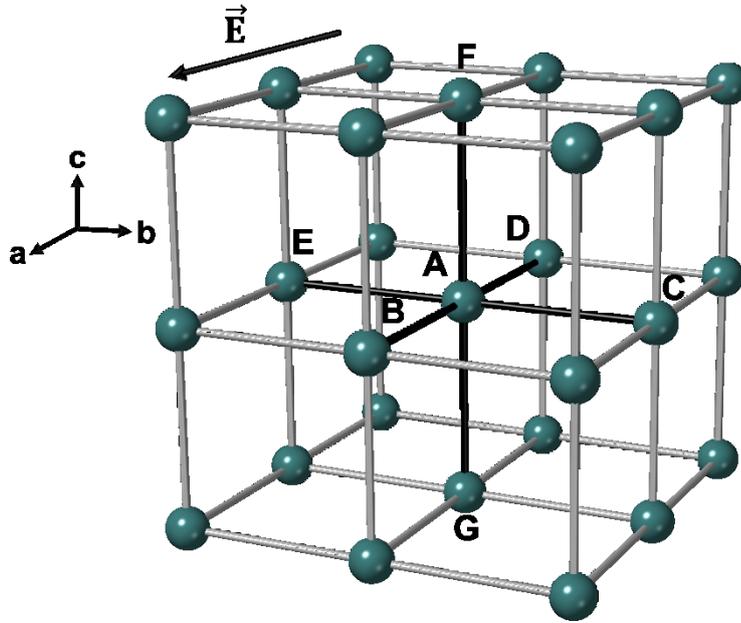


Figura 15: Mobilidade para migração de vacâncias de Cl na posição A

A mobilidade vai ser calculada para a posição A, uma vez que todas as outras são análogas. As linhas em negrito conectam os possíveis sítios que a vacância pode ocupar. Partiremos da seguinte expressão para a mobilidade:

$$\mu_i = \frac{|e|v_i\beta}{2} \sum_j (\rho_{i \rightarrow j})^2 \exp(-\beta G_{i \rightarrow j}^m) \quad (32)$$

e onde

$$\rho_{i \rightarrow j} = \hat{E} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j) \quad (33)$$

é o vetor de migração projetado na direção do campo elétrico ($\hat{E} = \hat{a}$).

Considerando a posição A, vide Figura 15, a Equação (32) pode ser escrita como:

$$\mu_A = \frac{|e|v\beta}{2} \exp(-\beta G^m) \sum_j (\rho_{A \rightarrow j})^2 \quad (34)$$

As posições C, E, F e G são perpendiculares à direção do campo elétrico, então:

$$\rho_{A \rightarrow C} = \rho_{A \rightarrow E} = \rho_{A \rightarrow G} = \rho_{A \rightarrow F} = 0 \quad (35)$$

Para as outras posições, B e D, temos os seguintes valores para o vetor de migração:

$$\vec{\rho}_{A \rightarrow B} = a\hat{x} \quad (36)$$

e

$$\vec{\rho}_{A \rightarrow D} = -a\hat{x} \quad (37)$$

E, por fim, substituindo na equação (34), obtemos a mobilidade da vacância de cloro para a posição A:

$$\mu_A = |e|v\beta a^2 \exp(-\beta G_{A \rightarrow j}^m) \quad (38)$$

que é a expressão da mobilidade das vacâncias de cloro no Li_3OCl .

2.6 CALCULO DA PROBABILIDADE DO DEFEITO PERMANECER NO SÍTIO DE DESTINO

Após a primeira migração, a probabilidade de que o defeito permaneça no sítio de destino, por n tentativas, corresponde à probabilidade conjunta de não ocorrer uma segunda migração nem a reversão da primeira, durante $n-1$ tentativas, com a segunda migração ocorrendo na n -ésima tentativa. Matematicamente, escrevemos

$$p(n) = (1 - p_r)^{n-1}(1 - p_2)^{n-1}(1 - p_r)p_2 = (1 - p_r)^n(1 - p_2)^{n-1}p_2, \quad (39)$$

onde, para cada tentativa a probabilidade de reversão é

$$p_r = \exp(-\beta G_{S2r}^m) \quad (40)$$

e a probabilidade da segunda migração acontecer é

$$p_2 = \exp(-\beta G_{S1}^m), \quad (41)$$

Aqui, G_{S2r}^m é a energia de Gibbs de migração via Caminho S2, mas na direção reversa. G_{S1}^m é a energia de Gibbs de migração via Caminho S1 (Os caminhos S1 e S2 serão mostrados na seção de resultados).

O número de tentativas feitas em t segundos é $N = tv$, onde v é a frequência de tentativas (tomada como 10 THz aqui). Assim, a probabilidade da segunda migração acontecer em N ou menos tentativas sem reversão é

$$p(n \leq tv) = \frac{p_2}{1 - p_2} \sum_{n=1}^{tv} [(1 - p_r)(1 - p_2)]^n, \quad (42)$$

$$\approx \frac{p_2(1 - p_r)}{1 - (1 - p_r)(1 - p_2)}, \quad (43)$$

A última aproximação leva em consideração que para t da ordem dos segundos, $tv \rightarrow \infty$, e obtemos uma soma infinita de uma série geométrica. É importante notar que este

resultado não depende de t . Isso reflete o fato de que $p(n)$ decai com n , de forma que a série atinge a convergência para tempos da ordem de segundos.

Assumindo que a energia de Gibbs de migração de um íon Cl^- via Caminho S1 não muda muito devido ao antisítio O'_{Cl} (átomo de oxigênio na posição do cloro, formado após a migração de O^{2-} via Caminho S2), podemos estimar $p(n \leq tv) = 6 \times 10^{-6}$, para $T = 550$ K, com $G_{S1}^m(550 K) = 0,628 eV$ e $G_{S2r}^m(550 K) = 0,068 eV$.

2.7 CÁLCULO DE DIFUSÃO

Diferentemente da mobilidade, o processo de difusão não depende de um campo elétrico. A difusão de vacâncias será calculada considerando-se um grão de simetria esférica. Partimos da equação de difusão:

$$\frac{\partial c(r, t)}{\partial t} = D \nabla^2 c(r, t), \quad (44)$$

em que $c(r, t)$ é a concentração de vacâncias (número de vacâncias por unidade de volume) em um ponto a uma distância r do centro do grão num instante t , e $D = D(T)$ é o coeficiente de difusão, dependente apenas da temperatura (T) neste caso. Como o Li_3OCl é cúbico, consideramos que a difusão é isotrópica, dependendo apenas de r (na ausência de campos externos). Com isso, os termos do laplaciano que contém derivadas nas variáveis angulares se anulam, resultando em:

$$\frac{1}{D} \frac{\partial c(r, t)}{\partial t} = \frac{\partial^2 c(r, t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c(r, t)}{\partial r}. \quad (45)$$

Vamos supor que a solução do problema pode ser escrita da seguinte forma:

$$c(r, t) = \gamma + T(t)R(r), \quad (46)$$

onde γ é uma constante. As funções $T(t)$ e $R(r)$ são contínuas e diferenciáveis, pelo menos 1 e 2 vezes, respectivamente. Dessa forma, podemos escrever a equação (45) como:

$$\frac{R(r)}{D} \frac{\partial T(t)}{\partial t} = T(t) \frac{\partial^2 R(r)}{\partial r^2} + \frac{2T(t)}{r} \frac{\partial R(r)}{\partial r}. \quad (47)$$

Separando as variáveis e levando em conta que duas expressões contendo variáveis distintas e independentes só podem ser iguais se forem constantes, temos:

$$\frac{1}{D} \frac{1}{T(t)} \frac{\partial T(t)}{\partial t} = \frac{1}{R(r)} \frac{\partial^2 R(r)}{\partial r^2} + \frac{2}{rR(r)} \frac{\partial R(r)}{\partial r} = -k^2. \quad (48)$$

Como os membros da igualdade dependem apenas da sua respectiva variável, podemos separar em duas equações diferenciais ordinárias (EDO):

$$\boxed{\frac{1}{D} \frac{1}{T(t)} \frac{\partial T(t)}{\partial t} = -k^2} \quad (49)$$

e

$$\boxed{\frac{1}{R(r)} \frac{\partial^2 R(r)}{\partial r^2} + \frac{2}{rR(r)} \frac{\partial R(r)}{\partial r} = -k^2} \quad (50)$$

Assim, agora temos que encontrar as soluções das Equações (49) e (50). Primeiro vamos resolver a Equação (49):

$$\frac{1}{D} \frac{1}{T(t)} \frac{\partial T(t)}{\partial t} = -k^2. \quad (51)$$

Separando as variáveis,

$$\frac{dT(t)}{T(t)} = -k^2 D dt. \quad (52)$$

Integrando, temos a seguinte solução para T(t):

$$\boxed{T(t) = T(0)e^{-k^2 D t}} \quad (53)$$

Para a equação (50) temos uma EDO de segunda ordem:

$$\frac{1}{R(r)} \frac{\partial^2 R(r)}{\partial r^2} + \frac{2}{rR(r)} \frac{\partial R(r)}{\partial r} + k^2 = 0, \quad (54)$$

que é um problema de Sturm-Loiuville, cuja solução fica:

$$R(r) = A \frac{\text{sen}(kr)}{r} + B \frac{\cos(kr)}{r}. \quad (55)$$

Para $r = 0$ o segundo termo diverge. Contudo, a concentração deve ser finita no centro do grão, de forma que B deve ser nulo, e a solução para $R(r)$ fica:

$$\boxed{R(r) = A \frac{\text{sen}(kr)}{r}} \quad (56)$$

A solução mais geral será uma combinação linear das soluções encontradas. Assim, substituindo os valores de $T(t)$ e $R(r)$ na Equação (46) e tomando a combinação linear, temos:

$$\boxed{c(r, t) = \gamma + \sum_{n=1}^{\infty} F_n \frac{\text{sen}(k_n r)}{r} e^{-k_n^2 D t}} \quad (57)$$

Em que F_n são coeficientes a determinar. Para encontrar os valores de F_n , k_n e γ , dispomos das seguintes condições final (para um tempo infinito a concentração do bulk será igual à da superfície), inicial (valores altos na superfície ter uma mudança drástica no bulk, mas sem decompor o material) e de contorno (que garante uma taxa constante de vacância, caso contrário a difusão é interrompida):

- Final: $c(r, \infty) = c_{eq}$, onde c_{eq} é a concentração de equilíbrio (i)

- Inicial: $c(r, 0) = \begin{cases} c_{eq}, & r = R \\ c_0, & 0 \leq r < R \end{cases}$ (ii)

- Contorno: $\begin{cases} c(R, t) = c_{eq} \\ \left. \frac{dc(r, t)}{dr} \right|_{r=0} = 0 \end{cases}$ (iii)

Aplicando a condição final (i) na Equação (57), encontramos que:

$$c(r, \infty) = \gamma = c_{eq} \quad (58)$$

Usando a condição de contorno (iii),

$$c(R, t) = c_{eq} + \sum_{n=1}^{\infty} F_n \frac{\text{sen}(k_n R)}{R} e^{-k_n^2 D t} = c_{eq} \quad (59)$$

obtemos

$$\text{sen}(k_n R) = n\pi \quad (60)$$

$$\boxed{k_n = \frac{n\pi}{R}} \quad (61)$$

Assim, a Equação (57) pode ser reescrita como:

$$\boxed{c(r, t) = c_{eq} + \sum_{n=1}^{\infty} F_n \frac{\text{sen}(n\pi r/R)}{r} e^{-n^2 \pi^2 D t / R^2}} \quad (62)$$

Usando a condição inicial (ii), para $r \neq R$:

$$c(r, 0) = c_0 = c_{eq} + \sum_{n=1}^{\infty} F_n \frac{\text{sen}(n\pi r/R)}{r}. \quad (63)$$

Subtraindo c_{eq} e multiplicando por r em ambos os membros da igualdade, temos:

$$(c_0 - c_{eq})r = \sum_{n=1}^{\infty} F_n \text{sen}\left(\frac{n\pi r}{R}\right). \quad (64)$$

O membro da direita nada mais é que a representação em série de Fourier de senos da função do membro esquerdo. Portanto, os coeficientes F_n são determinados por:

$$F_n = \frac{2}{R} \int_0^R (c_0 - c_{eq}) r \text{sen}\left(\frac{n\pi r}{R}\right) dr \quad (65)$$

$$F_n = -\frac{2(c_0 - c_{eq})R(-1)^n}{n\pi} \quad (66)$$

Substituindo na Equação (62),

$$\boxed{c(r, t) = c_{eq} + \frac{2(c_0 - c_{eq})R}{r\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{n} \text{sen}\left(\frac{n\pi r}{R}\right) e^{-n^2 \pi^2 D t / R^2}} \quad (67)$$

assim, expressamos analiticamente a concentração de vacâncias em determinado ponto num instante de tempo. Com isso, no próximo capítulo discutiremos os resultados obtidos neste trabalho.

3 RESULTADOS

Neste capítulo vamos utilizar o formalismo apresentado anteriormente para obter várias propriedades da antiperovskita Li_3OCl que são relevantes para sua função de eletrólito sólido em LIBs, com destaque para: um estudo dos mecanismos de transporte de ânions, mobilidade elétrica e difusividade, estabilidade contra flutuações de composição local, estabilidade sob gradientes de concentração e estabilidade sob tensões elétricas na célula. Primeiramente, apresentamos a parametrização utilizada nos cálculos.

3.1 PARAMETRIZAÇÃO UTILIZADA

Para realizar os cálculos com precisão é indispensável uma boa parametrização. Neste trabalho utilizamos a parametrização de Mouta et al. [40], a qual reproduz de maneira satisfatória as propriedades do Li_3OCl num intervalo de temperaturas de 70 – 550K. Os valores para os potenciais de Buckingham e do modelo de casca são apresentados nas Tabelas 1 e 2.

Interação	A (eV)	ρ (Å)	C (eVÅ ⁶)
O ²⁻ – O ²⁻	22764.3000	0.14900	13.185
Cl ⁻ – Cl ⁻	5145.2755	0.30660	20.523
Li ⁺ – O ²⁻	433.2627	0.31384	0.000
Li ⁺ – Cl ⁻	421.0366	0.33640	0.000
Li ⁺ – Li ⁺	360.5269	0.16098	0.000

Tabela 1: Parâmetros do potencial de Buckingham

Ion	k (eV/Å ²)	Y (eV)	X (eV)
Li ⁺	-	-	1.000
O ²⁻	593.716	-2.183	0.183
Cl ⁻	39.444	-2.535	1.535

Tabela 2: Parâmetros do modelo de casca e de íon rígido

3.2 MECANISMOS ATOMÍSTICOS DE TRANSPORTE DE ÂNIONS

A migração de vacâncias ou transporte de ânions acontece quando uma vacância “se move” e é substituída por um átomo vizinho (vide Figura 16). Neste trabalho, três rotas de migração podem resultar no transporte de ânions de longo alcance em cristais Li_3OCl , como mostrado na Figura 17(a): (i) migração de vacância de Cl^- em um caminho reto (L1) ao longo da aresta da célula (direção [100]); migração de vacância de O^{2-} em um caminho curvo (L2) no plano (002), terminando em um local B vizinho mais próximo, com deslocamento líquido ao longo da direção [100]; e (iii) migração de vacância de O^{2-} no plano (002) em um caminho diagonal reto (L3) para um próximo local B vizinho ao longo da direção [110]. Esses

três caminhos, denominados aqui por L1, L2 e L3, são análogos a aqueles identificados em perovskita em trabalhos anteriores, para a migração de cátions nas perovskitas $LaBO_3$ ($B = Mn$ ou Ga) e $SrTiO_3$ [24–29].

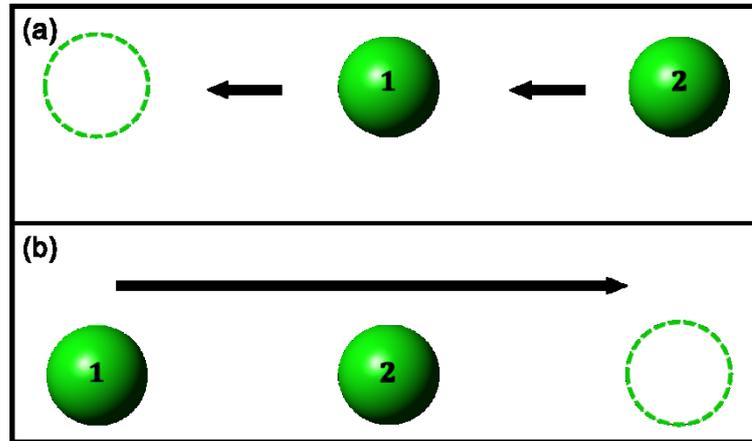


Figura 16: Representação esquemática da migração de vacâncias. (a) Vacância na primeira das três posições atômicas. (b) Os ânions migraram para a esquerda e a vacância, que antes estava na primeira posição das três acessíveis, agora está na terceira.

Uma vez que a mobilidade e a difusividade dependem exponencialmente da energia de migração de Gibbs, G^m (diferença de energia de Gibbs entre o ponto de sela e as configurações mínimas), ela foi calculada para cada caminho no intervalo de 0 K a 550 K (ponto de fusão de Li_3OCl), como mostrado na Figura 17(c). Os perfis de barreira de energia de Gibbs correspondentes também foram calculados para temperaturas selecionadas (0 K, 300 K e 550 K), como mostrado na Figura 17(a). Dentre os três caminhos (L1, L2 e L3), a menor energia de migração de Gibbs é a do caminho L1, para todas as temperaturas. **Portanto, as vacâncias de Cl^- têm muito maior mobilidade do que as vacâncias de O^{2-} no Li_3OCl .** O segundo melhor caminho, L2, tem uma energia de migração de Gibbs 1,5 eV maior que para L1. O caso da curva L1a será discutido na próxima seção.

A tendência $G_{L1}^m < G_{L2}^m < G_{L3}^m$ que é seguida pelas energias de migração de Gibbs (Figura 17(c)) é equivalente àquela observada para cátions em perovskitas $LaMnO_3$, $LaGaO_3$ e $SrTiO_3$ [61–66], e pode ser explicada por efeitos eletrostáticos. Na configuração do ponto de sela do caminho L3, o íon O^{2-} tem dois ânions Cl^- vizinhos muito próximos da rota de migração, o que faz com que a repulsão eletrostática entre eles seja alta. No ponto de sela do caminho L2, apenas um ânion de Cl^- está próximo ao O^{2-} migrante, portanto, a repulsão eletrostática é menor. Quanto ao ânion Cl^- , sua carga elétrica mais baixa e o fato de não se

aproximar de nenhum outro ânion ao longo do caminho L1 resulta em uma repulsão eletrostática menor.

É importante ressaltar que o modelo utilizado emprega a aproximação harmônica para calcular a entropia dos fônons. Contudo, para temperaturas próximas à temperatura de fusão do material, o modelo deveria levar em conta efeitos anarmônicos num cálculo mais rigoroso, o que modificaria o perfil da barreira de migração nessas temperaturas. Porém, devido ao regime de funcionamento das LIBs ocorrer em temperaturas bem abaixo da temperatura de fusão, utilizou-se a aproximação harmônica para representar as barreiras em todas as faixas de temperatura (vide Figura 17).

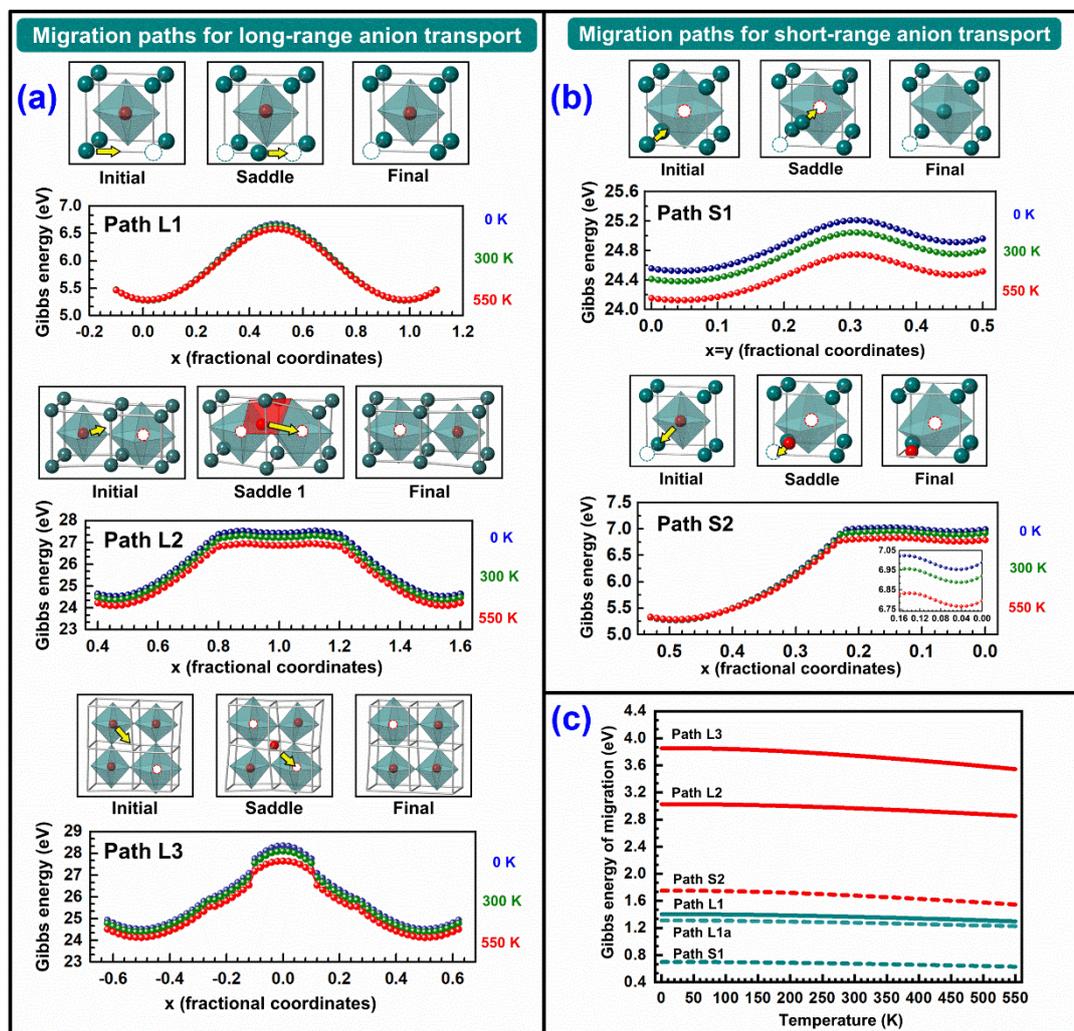


Figura 17: Perfis de barreira de energia de caminhos e Gibbs para (a) longo alcance e (b) transporte de ânions de curto alcance em Li_3OCl , e (c) as respectivas energias de migração de Gibbs [44].

Enquanto o transporte e a difusão de carga de longo alcance seguem caminhos semelhantes aos de percolação, pequenas flutuações locais causadas por um mecanismo de

transporte de curto alcance estão associadas à exsolução (dissociação do material em duas ou mais fases) por meio de decomposição espinodal ou nucleação e crescimento. Esta possibilidade é relevante para o Li_3OCl , que é termodinamicamente menos estável do que uma mistura de fases Li_2O e $LiCl$ [28,40,42,43]. Os dois mecanismos de migração de curto alcance identificados para o Li_3OCl na Figura 17(b) são aqueles em que o primeiro salto ao longo de um caminho não pode ser seguido por outro semelhante. O primeiro mecanismo de migração de curto alcance, denominado S1, consiste na migração de um íon Cl^- do canto da célula unitária em direção a uma vacância de O^{2-} no centro do octaedro. O segundo mecanismo, denominado S2, corresponde à migração de um íon O^{2-} do centro do octaedro em direção a uma vaga Cl^- no canto da célula unitária. Ambos ocorrem quase ao longo da direção [111]. Diferentemente dos caminhos que levam ao transporte aniônico de longo alcance, os perfis de barreira dos caminhos S1 e S2 são assimétricos, devido à diferença entre as configurações inicial e final (Figura 17(b)). A energia de migração de Gibbs (Figura 17(c)) é significativamente menor para S1, contudo tal mecanismo de migração depende da existência de uma vacância de O^{2-} , cuja concentração calculada é muito baixa [40].

3.3 MOBILIDADE ELÉTRICA E DIFUSIVIDADE

A seguir, obtemos valores para a mobilidade elétrica da vacância Cl^- usando a expressão

$$\mu_{Cl} = ev\beta a^2 \exp(-\beta G_{L1}^m). \quad (68)$$

onde e é a carga do próton, ν é a frequência de ataque a barreira (para a qual atribuímos o valor 10 THz, que é a ordem de grandeza da frequência de vibração dos átomos em um cristal), a é o parâmetro de rede e $\beta = 1 / k_B T$. O plot de Arrhenius para Cl^- é mostrado na Figura 18, junto com aquele para vacâncias de Li^+ , para fins de comparação. Como já discutimos, as vacâncias de O^{2-} têm uma energia de migração de Gibbs muito maior do que as vacâncias de Cl^- , portanto, não calculamos a mobilidade para a primeira. Os valores de mobilidade das vacâncias de Li^+ , apresentados na Figura 18, foram calculados usando-se a expressão

$$\mu_{Li} = \frac{2ev\beta a^2}{3} \exp(-\beta G_{v,Li}^m), \quad (69)$$

onde a energia de Gibbs ($G_{v,Li}^m$) dependente da temperatura de migração para as vacâncias de Li^+ foi obtida do artigo de Mouta et al. [40]. As equações (68) e (69) foram derivadas na seção 2.5 deste trabalho. Como mostrado na Figura 18, a mobilidade das vacâncias Li^+ é várias ordens de grandeza maior do que a das vacâncias Cl^- , o que implica que o Li_3OCl cristalino tem um número de transferência $t_{Li} \approx 1$, em comparação com $t_{Li} \approx 0,8$ no Li_3OCl vítreo [67].

Embora a energia de Gibbs e a entalpia de migração variem com a temperatura ($G^m = H^m - TS^m$), pode-se definir uma entalpia de migração "efetiva", H^m , independente da temperatura, que é obtida dividindo-se a inclinação da reta que se ajusta à curva de mobilidade no gráfico de Arrhenius por k_B , como mostra a Figura 18 para as vacâncias Li^+ e Cl^- . O procedimento é análogo ao método amplamente utilizado para extrair a entalpia de migração de gráficos experimentais de Arrhenius para condutividade DC. Em acordo com a tendência de mobilidade, a entalpia efetiva de migração de vacâncias de Cl^- ($H_{Cl}^m = 1,44 \text{ eV}$) é significativamente maior do que a de vacâncias de Li^+ ($H_{Li}^m = 0,31 \text{ eV}$) [28,40,42], o que é consistente com o fato que H_A^m é muito maior do que H_O^m em perovskitas ABO_3 [63,64,66].

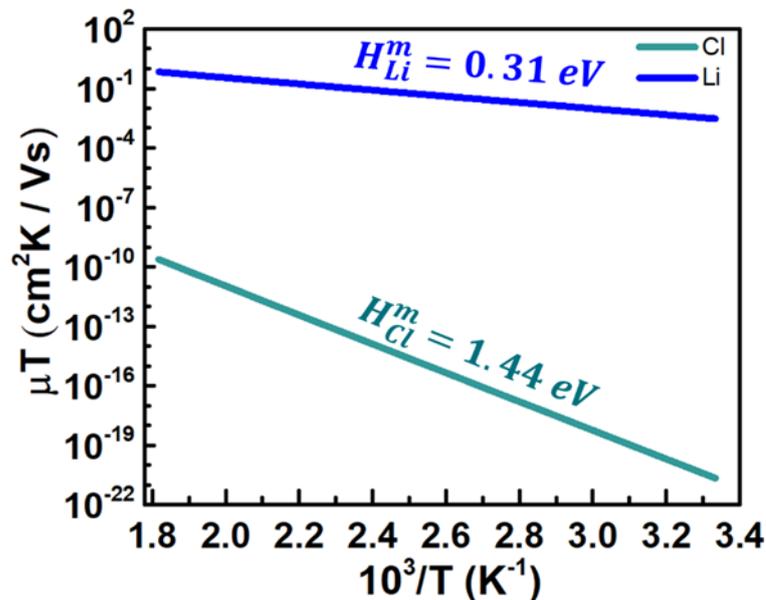


Figura 18: Plot de Arrhenius das mobilidades para as vacâncias Li^+ e Cl^- . As entalpias de migração "efetivas" (H^m) foram obtidas a partir de um ajuste linear das curvas calculadas.

Essa diferença nas energias de migração pode ser atribuída a obstáculos estéricos (efeito resultante da repulsão devido a superposição das nuvens de eletrônicas). No ponto de

sela, o Li^+ deve passar por uma abertura entre dois Cl^- e um O^{2-} (vide Figura 19a) [40], enquanto o Cl^- migrante deve passar por uma abertura formada por quatro Li^+ (Figura 19b). O Li^+ é suficientemente pequeno para quase se encaixar na abertura formada pelos três ânions, mesmo considerando a estrutura não distorcida. No entanto, a migração do Cl^- produz um deslocamento significativo nos quatro Li^+ , em relação a suas posições não distorcidas, o que dá origem a uma sobreposição significativa de suas nuvens eletrônicas. Este efeito é modelado em nosso campo de força pelos termos de Born-Mayer. O argumento acima encontra suporte no fato de que a energia de Gibbs de migração via L1 é reduzida em 0,1 eV (Caminho L1a na Figura 17c) se um dos quatro Li^+ estiver ausente. Isso é análogo ao efeito da redução da H_{Sr}^m assistida por vacância de O^{2-} na perovskita $SrTiO_3$ [64].

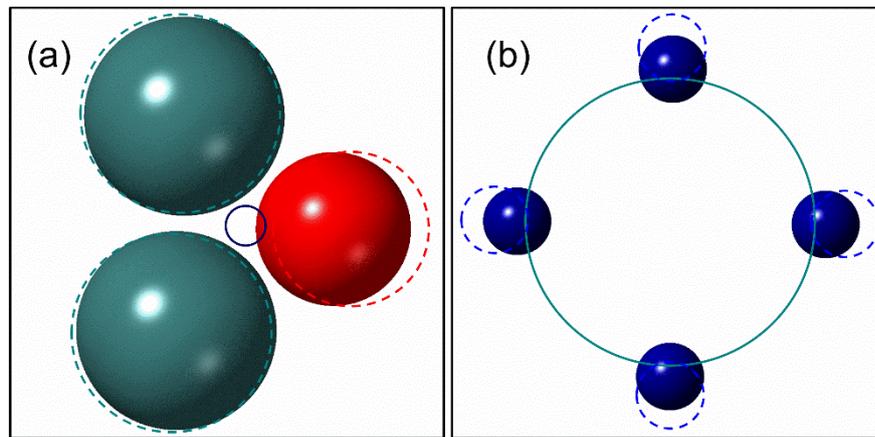


Figura 19: Comparação entre o tamanho do íon em migração (representado como um círculo vazio) e a abertura do ponto de sela não distorcida para (a) Li^+ e (b) Cl^- . Todos os raios iônicos (0,43 Å, 1,40 Å e 1,81 Å para Li^+ , O^{2-} e Cl^- , respectivamente) estão em escala, e o código de cor é o mesmo da Figura 17. Os íons que definem a abertura do ponto de sela são mostrados em suas posições não distorcidas; eles foram retirados da estrutura experimental na temperatura ambiente, em vez de configurações de ponto de sela calculadas, para evitar distorções devido ao relaxamento do núcleo e da casca.

Essas tendências são análogas às encontradas em estudos anteriores de transporte iônico em perovskitas $LaMnO_3$, $LaGaO_3$ e $SrTiO_3$, [61,62,64–66]. No entanto, os valores de energia de migração para Li_3OCl são consistentemente mais baixos, provavelmente devido aos valores absolutos mais baixos dos estados de oxidação, resultando em repulsões eletrostáticas cátion-cátion e ânion-ânion mais fracas, nas proximidades dos pontos de sela.

Curiosamente, a tendência de mobilidade $\mu_{Li} > \mu_{Cl} > \mu_O$ também concorda com a de Heenen et al., obtida por meio de simulações de dinâmica molecular no Li_3OCl vítreo [67], apesar das estruturas drasticamente diferentes do sistema Li_3OCl nas fases anti-perovskita e vítrea.

Embora a mobilidade elétrica controle como as vacâncias Cl^- respondem aos gradientes do campo elétrico, é a difusividade que determina sua resposta aos gradientes de concentração. Esta última foi derivada de μ_{Cl} de acordo com a Equação de mobilidade elétrica de Einstein

$$D_{Cl} = k_B \mu_{Cl} \frac{T}{e}, \quad (70)$$

onde e é a carga do próton. O gráfico de Arrhenius correspondente é idêntico ao da Figura 18, mas com $\mu_{Cl}T$ substituído por D_{Cl} e deslocado para cima por um fator k_B . Portanto, não é mostrado aqui.

3.4 ESTABILIDADE CONTRA FLUTUAÇÕES DE COMPOSIÇÃO LOCAL

A decomposição do Li_3OCl em $LiCl$ e Li_2O pode ocorrer por nucleação e crescimento, desencadeada por flutuações locais de composição que produzem pequenas regiões mais ricas em íons O^{2-} e outras em íons Cl^- . Tais flutuações começam com a migração de um íon O^{2-} para uma vacância Cl^- vizinha através do Caminho S2, seguida por uma migração de um íon Cl^- para a vacância O^{2-} recém-criada, através do Caminho S1 (ver Figura 17). A segunda migração, no entanto, deve ocorrer antes que o O^{2-} retorne à sua posição original. Porém, a barreira de energia de Gibbs para o O^{2-} migrar de volta pelo Caminho S2 é muito baixa, fazendo com que a probabilidade de reversão da migração seja muito maior do que de ocorrer a migração seguinte. De fato, em 550 K, estimamos que a probabilidade da segunda migração acontecer antes que a primeira seja revertida é inferior a 0,001% (como mostrado na seção 2.6). Em temperaturas mais baixas, essa probabilidade é ainda menor. Portanto, Li_3OCl tem boa estabilidade cinética contra decomposição em $LiCl$ e Li_2O desencadeada por flutuações locais de composição. Isso é verdade mesmo em temperaturas mais baixas, onde a decomposição é termodinamicamente (mas não necessariamente cineticamente) favorável.

Em princípio, também pode-se considerar outro mecanismo, começando com o Caminho S1. No entanto, isso é ainda mais improvável, pois a concentração de equilíbrio da vacância de O^{2-} é geralmente muito baixa [40].

3.5 ESTABILIDADE SOB GRADIENTES DE CONCENTRAÇÃO

Outro fator que pode causar mudanças significativas na composição local e levar à nucleação e crescimento de fases ricas em cloro ou em oxigênio (vide Figura 20) é a alta concentração de vacâncias de Li^+ e Cl^- . Em condições “normais”, isso não é uma preocupação, porque a proporção estimada de defeitos de Schottky de $LiCl$ por fórmula unitária é baixa, em torno de 10^{-7} . No entanto, a volatilização de lítio e cloro pode criar vacâncias de Li^+ e Cl^- nas camadas mais externas do grão, em uma concentração além daquela dos defeitos de Schottky de $LiCl$. Nesse caso, as vacâncias em excesso tendem a se difundir para dentro (ou, equivalentemente, os íons Li^+ e Cl^- se difundem para fora) até que o gradiente de concentração seja eliminado. Nós calculamos as escalas de tempo de tal processo para investigar se ele é relevante em temperaturas baixas, onde Li_3OCl é termodinamicamente propenso a se decompor em $LiCl$ e Li_2O . A difusão da vacância Cl^- é a etapa determinante do processo, uma vez que ela tem uma energia de migração de Gibbs muito maior do que a vacância Li^+ . Assim, a escala de tempo do processo global pode ser derivada analisando apenas a difusão de vacâncias de Cl^- , como feito a seguir.

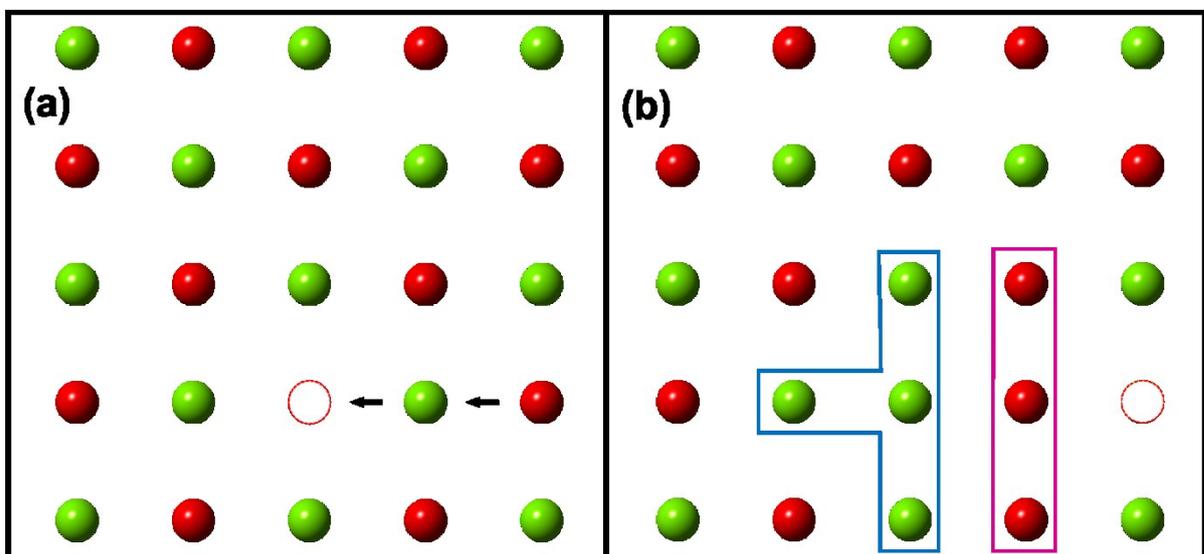


Figura 20: Representação das fases ricas em cloro (oxigênio). (a) Vacância de oxigênio representada pela circunferência branca. O cloro vizinho ocupa o sítio vazio e o oxigênio próximo ocupa o sítio deixado pelo cloro. (b) Acumulo de cloro (oxigênio) na região delimitada pelo contorno azul (rosa) devido a migração para o sítio vazio.

Nosso modelo é baseado nas seguintes premissas: (1) Os saltos das vacâncias de Cl^- não estão correlacionadas e não são afetadas pelas vacâncias de Li^+ ; (2) a difusividade D_{Cl} das vacâncias Cl^- é uma função da temperatura T , mas não varia com o tempo, posição ou concentração; (3) os grãos são esféricos com diâmetro $2R = 50 \text{ nm}$, conforme observado em imagens de microscopia [68]; (4) a concentração inicial dentro do grão, em qualquer temperatura, é $\eta_{Cl}(r, t = 0, T) = 10^{-7}$ vacâncias por fórmula unitária, conforme indicado por Mouta et al. [40]; (5) a volatilização continua a ocorrer durante o processo de difusão, a uma taxa tal que a concentração de vacâncias de Cl^- na superfície do grão permanece fixa em $\eta_{Cl}(r = R, t, T) = \eta_{Cl,surf} = 10^{-3}$ vacâncias por fórmula unitária; (6) à medida que o tempo decorrido t vai para o infinito, o perfil de concentração $\eta_{Cl}(r, t, T)$ dentro do grão se aproxima do valor homogêneo $\eta_{Cl}(r, t = \infty, T) = \eta_{Cl,surf}$; e (7) outros efeitos de superfície podem ser negligenciados. Nessas condições, o perfil de concentração pode ser obtido resolvendo-se de forma analítica [69] a equação de difusão

$$\frac{\partial \eta_{Cl}(r, t, T)}{\partial t} = D_{Cl} \nabla^2 \eta_{Cl}(r, t, T) \quad (71)$$

usando os valores $D_{Cl}(T)$ dependentes da temperatura, obtidos na eq. (70), para obter valores numéricos.

Para a temperatura de 550 K (ou seja, imediatamente antes do ponto de fusão), a difusão da vacância de Cl^- é rápida e a homogeneidade é alcançada em ~ 1 min como mostra a Figura 21a. Para 400 K, a taxa de difusão diminui significativamente: são necessárias ~ 5 h para que as camadas mais externas ($\sim 2,5 \text{ nm}$) atinjam valores de concentração próximos a $\eta_{Cl,surf}$ (Figura 21b). A 350 K, a difusão é desprezível para fins práticos, uma vez que levaria cerca de 10 dias para as camadas mais externas atingirem a concentração $\eta_{Cl,surf}$ (Figura 21c). Note que a espessura da camada mais externa corresponde a apenas três camadas atômicas de Cl. Portanto, nas temperaturas operacionais típicas das LIBs (abaixo de $\sim 335 \text{ K}$), a difusão de Cl^- pode ser desprezada.

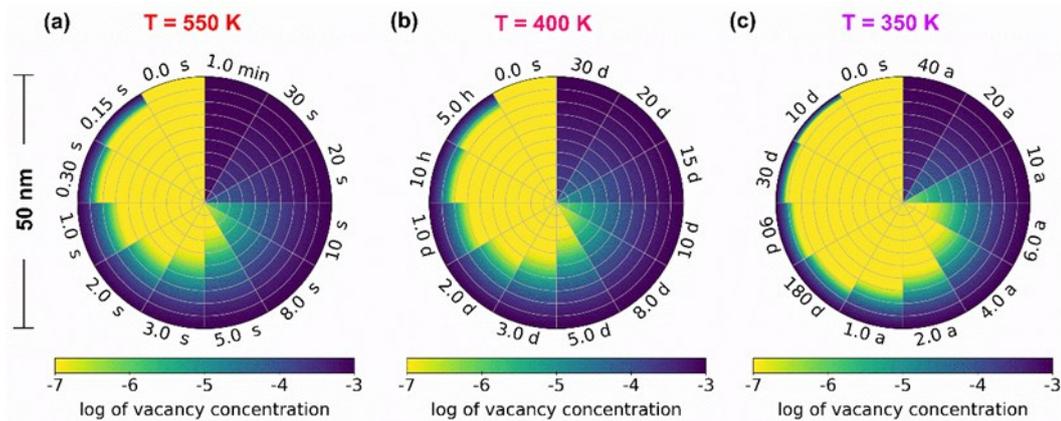


Figura 21: Evolução temporal do perfil de concentração de vacância de Cl^- para um grão de diâmetro $2R = 50$ nm e concentração inicial $\eta_{Cl}(r, t = 0, T) = 10^{-7}$, para diferentes temperaturas (a) $T = 550$ K, (b) $T = 400$ K e (c) $T = 350$ K. Cada setor em um determinado círculo é um gráfico de contorno do perfil de concentração no tempo decorrido rotulado na temperatura T . O tempo evolui no sentido anti-horário.

Mesmo a 400 K, não se espera que a difusão de Cl^- seja um problema, pois o material normalmente não permanece nessa temperatura pelo tempo necessário para que a difusão vá além de algumas células unitárias. Embora a operação da bateria possa se estender por várias horas, essa temperatura está além das temperaturas normais de operação das LIBs. Além disso, essa temperatura não é alta o suficiente para que ocorra uma volatilização significativa de $LiCl$. Nesse caso os gradientes de concentração são moderados e a difusão mais lenta. **Os resultados acima indicam que Li_3OCl deve ter boa estabilidade abaixo de ~ 400 K sob gradientes de concentração.**

3.6 ESTABILIDADE SOB TENSÕES DE CÉLULA

Considerando a aplicação de Li_3OCl como um eletrólito sólido, é essencial investigar sua estabilidade sob tensões elétricas típicas de célula de bateria. Assim, calculamos o tempo médio $\langle t \rangle$ que leva para uma vacância Cl^- percorrer uma distância d em função da temperatura T , quando submetida a uma tensão constante da célula de $V = 3,7$ V,

$$\langle t \rangle = \frac{Ld}{V\mu_{Cl}}, \quad (72)$$

onde L é a espessura do eletrólito Li_3OCl . Foi assumido que $L = 10 \mu m$, que é a espessura aproximada necessária para uma densidade de energia 50% acima daquela de uma célula convencional com eletrólito líquido [70]. Para simplificar o modelo, tratamos o eletrólito como um meio contínuo e desprezamos os efeitos de contorno de grão.

Conforme mostrado na Figura 22a, em temperaturas operacionais típicas das LIBs (abaixo de ~ 335 K), a distância percorrida por vacâncias Cl^- é insignificante na escala de tempo de uma única descarga (diferente das vacâncias Li^+ , que podem viajar algumas centenas de nanômetros em menos de 1 ms na mesma faixa de temperatura; ver Figura 22b). Apenas para temperaturas acima de 450 K essa distância de migração excede algumas células unitárias na escala de tempo de descarga. **Portanto, Li_3OCl apresenta boa estabilidade sob tensões de célula em temperaturas abaixo de ~ 450 K.** Por outro lado, para temperaturas próximas ao ponto de fusão ($500 \text{ K} < T < 550 \text{ K}$), as vacâncias Cl^- podem viajar dezenas de nanômetros em questão de minutos. Nessas condições, as vacâncias de íons de Cl^- podem se acumular nas superfícies do ânodo e do cátodo, respectivamente, durante a descarga nesta faixa de temperatura. No entanto, é provável que tal processo seja autolimitado, pois o gradiente de concentração próximo aos eletrodos diminui o fluxo das vacâncias de Cl^- até que o equilíbrio seja alcançado. No entanto, as vacâncias de íons Li^+ e Li^+ também devem se acumular nas superfícies do ânodo e do cátodo, respectivamente, durante a descarga [70,71]. Assim, embora um estudo anterior tenha previsto que Li_3OCl é termodinamicamente estável em temperaturas acima de ~ 480 K [43], tais alterações locais na composição podem ter o papel de força motriz para a decomposição irreversível de Li_3OCl nessas interfaces, provavelmente em $LiCl$ no lado do ânodo e $LiClO_4$ (ou talvez ClO_2 gasoso) no lado do cátodo, conforme estimado a partir de diagramas de fase teóricos [72,73]. Estes subprodutos são indesejados, pois tanto $LiCl$ quanto $LiClO_4$ têm baixa condutividade [74,75] e contribuiriam para o aumento da resistência da célula, enquanto o ClO_2 é um gás bastante instável e perigoso. Portanto, temperaturas da célula acima de 500 K podem deteriorar o eletrólito Li_3OCl , causando um declínio no desempenho da célula – e, talvez, comprometendo sua segurança. No entanto, essas temperaturas são muito superiores à temperatura de operação das LIBs e devem ser evitadas em qualquer caso, porque muitos cátodos comerciais também se deterioram nessa faixa de temperatura [76,77].

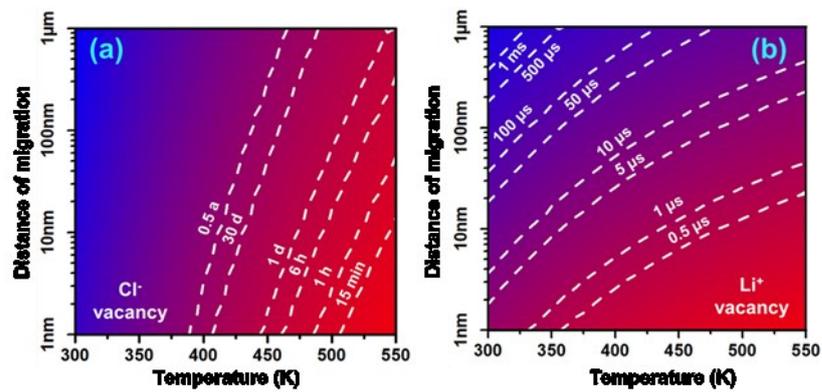


Figura 22: Tempo médio que uma (a) vacância de Cl^- ou (b) vacância de Li^+ leva para percorrer uma certa distância em função da temperatura em um Li_3OCl de $10 \mu\text{m}$ de espessura sob o gradiente de potencial elétrico de $3,7 \text{ V}$. Os valores para as vacâncias de Li^+ foram calculados substituindo μ_{Cl} por μ_{Li} na eq. (72).

4 CONCLUSÃO

O eletrólito sólido Li_3OCl apresenta boa estabilidade cinética abaixo de 400-450 K devido a flutuações locais de composição, além de transporte lento de ânions sob gradientes de concentração ou voltagens de células típicas. Portanto, as faixas de temperatura cinética (0 K a 400-450 K) e termodinâmica (~ 480 K a 550 K) estabilidades, combinadas, cobrem quase todas as temperaturas onde este material é sólido (0 a 550 K). É até possível que a estreita faixa de temperaturas entre as duas faixas de estabilidade seja desprezível ou nula, pois 480 K é um limite superior [43]. Os resultados obtidos aqui esclarecem por que a decomposição espontânea de Li_3OCl em $LiCl$ e Li_2O não é observada experimentalmente em nenhuma temperatura.

O presente estudo também revela que a estabilidade cinética de anti-perovskitas está intimamente relacionada aos seus mecanismos de transporte de ânions e às correspondentes energias de migração, investigados aqui pela primeira vez. No Li_3OCl , o mecanismo de transporte de longo alcance energeticamente mais relevante é a migração de vacância de Cl^- entre vértices de células vizinhas, ao longo da direção [100]. Além disso, a tendência de mobilidade observada entre as três possíveis vacâncias no Li_3OCl é $\mu_{Li} > \mu_{Cl} > \mu_O$. Embora este estudo não inclua os íons Br^- , por serem mais pesados e maiores que os íons do Cl^- , eles deveriam ter uma mobilidade menor do que os últimos. Assim, independentemente de os íons Br^- serem mais ou menos móveis do que os íons O^{2-} , espera-se que a faixa de temperatura em que Li_3OBr é cineticamente estável seja ainda mais ampla do que para o Li_3OCl .

Destacamos que, embora a tendência de mobilidade $\mu_{Li} > \mu_{Cl} > \mu_O$ observada no Li_3OCl pudesse ser esperada com base em argumentos qualitativos, o presente estudo fornece valores reais, em função da temperatura. Estes permitiram uma estimativa quantitativa da faixa de temperatura de estabilidade cinética deste material, estabelecendo faixas de temperatura que devem ser evitadas durante os tratamentos térmicos utilizados na pesquisa ou pré-processamento do material, bem como durante o funcionamento da célula. Além disso, a relevância evidenciada do transporte de ânions na estabilização cinética de Li_3OCl indica que o conhecimento de suas propriedades de transporte pode fornecer informações úteis sobre a estabilidade cinética de outros materiais de bateria também, especialmente outros eletrólitos sólidos previstos como termodinamicamente instáveis. É importante notar que conhecer a faixa de temperatura segura que o material de uma bateria pode sofrer sem se degradar é uma

informação valiosa tanto para experimentais quanto para a indústria. Além disso, esperamos que nossos resultados estimulem investigações atomísticas sobre como os prótons afetam as propriedades de transporte de ânions - e, portanto, a estabilidade cinética - das fases hidratadas de Li_3OCl , ou seja, $Li_{3-x}H_xOX$, para as quais os experimentos mostram decomposição mediante exposição à umidade do ar. Acreditamos que as propriedades de transporte de cátions diferentes do íon de trabalho também podem ser relevantes e dignas de estudo em alguns materiais de bateria.

REFERÊNCIAS

- [1] P. V. Braun, J. Cho, J.H. Pikul, W.P. King, H. Zhang, High power rechargeable batteries, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 16 (2012) 186–198. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2012.05.002>.
- [2] M.S. Whittingham, History, Evolution, and Future Status of Energy Storage, *Proc. IEEE.* 100 (2012) 1518–1534. <https://doi.org/10.1109/JPROC.2012.2190170>.
- [3] H. Varela, F. Huguenin, M. Malta, R.M. Torresi, Materiais para cátodos de baterias secundárias de lítio, *Quim. Nova.* 25 (2002) 287–299. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422002000200017>.
- [4] M. Piccolino, The bicentennial of the Voltaic battery (1800-2000): The artificial electric organ, *Trends Neurosci.* 23 (2000) 147–151. [https://doi.org/10.1016/S0166-2236\(99\)01544-1](https://doi.org/10.1016/S0166-2236(99)01544-1).
- [5] A. Volta, XVII. On the electricity excited by the mere contact of conducting substances of different kinds. In a letter from Mr. Alexander Volta, F. R. S. Professor of Natural Philosophy in the University of Pavia, to the Rt. Hon. Sir Joseph Banks, Bart. K.B. P. R., *Philos. Trans. R. Soc. London.* 90 (1800) 403–431. <https://doi.org/10.1098/rstl.1800.0018>.
- [6] I. Hadjipaschalis, A. Poullikkas, V. Efthimiou, Overview of current and future energy storage technologies for electric power applications, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 13 (2009) 1513–1522. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2008.09.028>.
- [7] R.C. Ambrosio, E.A. Ticianelli, Baterias de níquel-hidreto metálico, uma alternativa para as baterias de níquel-cádmio, *Quim. Nova.* 24 (2001) 243–246. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422001000200015>.
- [8] J.-M. Tarascon, M. Armand, Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries, *Nature.* 414 (2001) 359–367. <https://doi.org/10.1038/35104644>.
- [9] N.-S. Choi, Z. Chen, S.A. Freunberger, X. Ji, Y.-K. Sun, K. Amine, G. Yushin, L.F. Nazar, J. Cho, P.G. Bruce, Challenges facing lithium batteries and electrical double-layer capacitors., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 51 (2012) 9994–10024. <https://doi.org/10.1002/anie.201201429>.
- [10] Press release: The Nobel Prize in Chemistry 2019, NobelPrize.Org. Nobel Media AB. (2019). <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2019/press-release/> (accessed December 11, 2019).
- [11] G. Armstrong, The Li-ions share, *Nat. Chem.* 11 (2019) 1076–1076. <https://doi.org/10.1038/s41557-019-0386-7>.
- [12] A.K. Stephan, The Age of Li-Ion Batteries, *Joule.* 3 (2019) 2583–2584. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.11.004>.
- [13] J. Janek, W.G. Zeier, A solid future for battery development, *Nat. Energy.* 1 (2016) 16141. <https://doi.org/10.1038/nenergy.2016.141>.
- [14] A. Manthiram, An Outlook on Lithium Ion Battery Technology, *ACS Cent. Sci.* 3 (2017) 1063–1069. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.7b00288>.
- [15] J.-L. Brédas, J.M. Buriak, F. Caruso, K.-S. Choi, B.A. Korgel, M.R. Palacín, K. Persson, E. Reichmanis, F. Schüth, R. Seshadri, M.D. Ward, An electrifying choice for the 2019 Chemistry Nobel Prize: Goodenough, Whittingham, and Yoshino, *Chem. Mater.* 31 (2019) 8577–8581. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b04345>.
- [16] 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/acsenerylett.9b02280>.

- [17] J.B. Goodenough, How we made the Li-ion rechargeable battery, *Nat. Electron.* 1 (2018) 204–204. <https://doi.org/10.1038/s41928-018-0048-6>.
- [18] M. Kalyanasundaram, K. and Grätzel, Themed issue: nanomaterials for energy conversion and storage, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 24190–24194.
- [19] J.R. Miller, P. Simon, Electrochemical Capacitors for Energy Management, *Science* (80-.). 321 (2008) 651 LP – 652. <https://doi.org/10.1126/science.1158736>.
- [20] G. Zhang, Qifeng and Uchaker, Evan and Candelaria, Stephanie L. and Cao, Nanomaterials for energy conversion and storage, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 3127–3171.
- [21] J. Lee, D.A. Kitchaev, D.-H. Kwon, C.-W. Lee, J.K. Papp, Y.-S. Liu, Z. Lun, R.J. Clément, T. Shi, B.D. McCloskey, J. Guo, M. Balasubramanian, G. Ceder, Reversible Mn^{2+}/Mn^{4+} double redox in lithium-excess cathode materials, *Nature.* 556 (2018) 185–190. <https://doi.org/10.1038/s41586-018-0015-4>.
- [22] L.G. Chagas, A. Urbano, J. Scarminio, Princípios Físicos e Químicos de Baterias de Íon Lítio, XI Sem. Física UEL. (2006) 1.
- [23] 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.
- [24] C. Liu, Z.G. Neale, G. Cao, Understanding electrochemical potentials of cathode materials in rechargeable batteries, *Mater. Today.* 19 (2016) 109–123. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2015.10.009>.
- [25] J. Xie, Y.-C. Lu, A retrospective on lithium-ion batteries, *Nat. Commun.* 11 (2020) 2499. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-16259-9>.
- [26] J.C. Bachman, S. Muy, A. Grimaud, H.-H. Chang, N. Pour, S.F. Lux, O. Paschos, F. Maglia, S. Lupart, P. Lamp, L. Giordano, Y. Shao-Horn, Inorganic Solid-State Electrolytes for Lithium Batteries: Mechanisms and Properties Governing Ion Conduction, *Chem. Rev.* 116 (2016) 140–162. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00563>.
- [27] Y. Zhao, L.L. Daemen, Superionic Conductivity in Lithium-Rich Anti-Perovskites, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 15042–15047. <https://doi.org/10.1021/ja305709z>.
- [28] A. Emly, E. Kioupakis, A. Van der Ven, Phase Stability and Transport Mechanisms in Antiperovskite Li_3OCl and Li_3OBr Superionic Conductors, *Chem. Mater.* 25 (2013) 4663–4670. <https://doi.org/10.1021/cm4016222>.
- [29] X. Lü, G. Wu, J.W. Howard, A. Chen, Y. Zhao, L.L. Daemen, Q. Jia, Li-rich anti-perovskite Li_3OCl films with enhanced ionic conductivity., *Chem. Commun. (Camb).* 50 (2014) 11520–2. <https://doi.org/10.1039/C4CC05372A>.
- [30] X. Lü, J.W. Howard, A. Chen, J. Zhu, S. Li, G. Wu, P. Dowden, H. Xu, Y. Zhao, Q. Jia, Antiperovskite Li_3OCl Superionic Conductor Films for Solid-State Li-Ion Batteries, *Adv. Sci.* 3 (2016) 1500359. <https://doi.org/10.1002/advs.201500359>.
- [31] E. J. Juarez-Perez, R. S. Sanchez, L. Badia, G. Garcia-Belmonte, Y. Soo Kang, I. Mora-Sero, J. Bisquert, Photoinduced Giant Dielectric Constant in Lead Halide Perovskite Solar Cells, *J. Phys. Chem. Lett.* 5 (2014) 2390–2394. <https://doi.org/10.1021/jz5011169>.
- [32] T. Baikie, Y. Fang, J.M. Kadro, M. Schreyer, F. Wei, S.G. Mhaisalkar, M. Graetzel, T.J. White, Synthesis and crystal chemistry of the hybrid perovskite $(CH_3NH_3)PbI_3$ for solid-state sensitised solar cell applications, *J. Mater. Chem. A.* 1 (2013) 5628–5641. <https://doi.org/10.1039/C3TA10518K>.

- [33] S. Liu, Y. Kim, L. Z. Tan, A. M. Rappe, Strain-Induced Ferroelectric Topological Insulator, *Nano Lett.* 16 (2016) 1663–1668. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b04545>.
- [34] I. Hanghofer, G.J. Redhammer, S. Rohde, I. Hanzu, A. Senyshyn, H.M.R. Wilkening, D. Rettenwander, Untangling the Structure and Dynamics of Lithium-Rich Anti-Perovskites Envisaged as Solid Electrolytes for Batteries, *Chem. Mater.* 30 (2018) 8134–8144. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b02568>.
- [35] J.A. Dawson, T.S. Attari, H. Chen, S.P. Emge, K.E. Johnston, M.S. Islam, Elucidating lithium-ion and proton dynamics in anti-perovskite solid electrolytes, *Energy Environ. Sci.* 11 (2018) 2993–3002. <https://doi.org/10.1039/C8EE00779A>.
- [36] M.B. Effat, J. Liu, Z. Lu, T.H. Wan, A. Curcio, F. Ciucci, Stability, Elastic Properties, and the Li Transport Mechanism of the Protonated and Fluorinated Antiperovskite Lithium Conductors, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 12 (2020) 55011–55022. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c17975>.
- [37] S. Li, J. Zhu, Y. Wang, J.W. Howard, X. Lü, Y. Li, R.S. Kumar, L. Wang, L.L. Daemen, Y. Zhao, Reaction mechanism studies towards effective fabrication of lithium-rich anti-perovskites Li_3OX ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$), *Solid State Ionics.* 284 (2016) 14–19. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2015.11.027>.
- [38] Y. Li, W. Zhou, S. Xin, S. Li, J. Zhu, X. Lü, Z. Cui, Q. Jia, J. Zhou, Y. Zhao, J.B. Goodenough, Fluorine-Doped Antiperovskite Electrolyte for All-Solid-State Lithium-Ion Batteries, *Angew. Chemie Int. Ed.* 55 (2016) 9965–9968. <https://doi.org/10.1002/anie.201604554>.
- [39] A.-Y. Song, Y. Xiao, K. Turcheniuk, P. Upadhyaya, A. Ramanujapuram, J. Benson, A. Magasinski, M. Olguin, L. Meda, O. Borodin, G. Yushin, Protons Enhance Conductivities in Lithium Halide Hydroxide/Lithium Oxyhalide Solid Electrolytes by Forming Rotating Hydroxy Groups, *Adv. Energy Mater.* 8 (2018) 1700971. <https://doi.org/10.1002/aenm.201700971>.
- [40] 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>.
- [41] M. Wu, B. Xu, X. Lei, K. Huang, C. Ouyang, Bulk properties and transport mechanisms of a solid state antiperovskite Li-ion conductor Li_3OCl : insights from first principles calculations, *J. Mater. Chem. A.* 6 (2018) 1150–1160. <https://doi.org/10.1039/C7TA08780B>.
- [42] Y. Zhang, Y. Zhao, C. Chen, Ab initio study of the stabilities of and mechanism of superionic transport in lithium-rich antiperovskites, *Phys. Rev. B.* 87 (2013) 134303. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.134303>.
- [43] M.H. Chen, A. Emly, A. Van Der Ven, Anharmonicity and phase stability of antiperovskite Li_3OCl , *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 91 (2015) 214306. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.214306>.
- [44] J.A.S. Serejo, J.S. Pereira, R. Mouta, L.G.C. Rego, Sluggish anion transport provides good kinetic stability to the anhydrous anti-perovskite solid electrolyte Li_3OCl , *Phys. Chem. Chem. Phys.* 23 (2021) 6964–6973. <https://doi.org/10.1039/D1CP00593F>.
- [45] 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>.
- [46] A.L.W. Buonocore, R. Mouta, J.C. Gomes, C.C. dos Santos, E.M. Diniz, M.C. Castro, J.H.G. Rangel, F.M.R. Borges, F.H. Silva Sales, M.M. Oliveira, Varistor behavior in a ternary system based on SnO_2 doped with a hexavalent donor: $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2\text{-WOO}_3$, *J.*

- Alloys Compd. 811 (2019) 151538. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.07.250>.
- [47] M. Bianchini, J. Wang, R.J. Clément, B. Ouyang, P. Xiao, D. Kitchaev, T. Shi, Y. Zhang, Y. Wang, H. Kim, M. Zhang, J. Bai, F. Wang, W. Sun, G. Ceder, The interplay between thermodynamics and kinetics in the solid-state synthesis of layered oxides, *Nat. Mater.* 19 (2020) 1088–1095. <https://doi.org/10.1038/s41563-020-0688-6>.
- [48] L. Wang, T. Maxisch, G. Ceder, A First-Principles Approach to Studying the Thermal Stability of Oxide Cathode Materials, *Chem. Mater.* 19 (2007) 543–552. <https://doi.org/10.1021/cm0620943>.
- [49] J.D. Gale, A.L. Rohl, The General Utility Lattice Program (GULP), *Mol. Simul.* 29 (2003) 291–341. <https://doi.org/10.1080/0892702031000104887>.
- [50] 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>.
- [51] 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>.
- [52] Z. Lu, C. Chen, Z.M. Baiyee, X. Chen, C. Niu, F. Ciucci, Defect chemistry and lithium transport in Li₃OCl anti-perovskite superionic conductors, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 32547–32555. <https://doi.org/10.1039/C5CP05722A>.
- [53] 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>.
- [54] C. Kittel, *Introdução a Física Do Estado Solido / Charles Kittel; Tradução Ronaldo Sérgio Biasi*, 8^a, LTC, Rio de Janeiro, 2006.
- [55] C. Kittel, *Introduction to solid state physics*, 8th ed., John Wiley & Sons, Inc, Berkeley, 2004.
- [56] M.A.B. Melo, *Modelagem de defeitos pontuais em antiperovskitas de Li₃OBr*. (Dissertação de mestrado), (2015) 49.
- [57] M.T.H. Reid, Ewald summation [lecture notes], 18.330 Introd. to Numer. Anal. Spring 2016. Massachusetts Inst. Technol. (2014) 12. <http://homerreid.dyndns.org/teaching/18.330/Notes/EwaldSummation.pdf> (accessed August 19, 2017).
- [58] Z. Wang, C. Holm, Estimate of the cutoff errors in the Ewald summation for dipolar systems, *J. Chem. Phys.* 115 (2001) 6351–6359. <https://doi.org/10.1063/1.1398588>.
- [59] J.-J. Weis, Simulation of quasi-two-dimensional dipolar systems, *J. Phys. Condens. Matter.* 15 (2003) S1471–S1495. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/15/15/311>.
- [60] 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>.
- [61] R.A. De Souza, M.S. Islam, E. Ivers-Tiffée, Formation and migration of cation defects in the perovskite oxide LaMnO₃, *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 1621–1627. <https://doi.org/10.1039/a901512d>.
- [62] R.A. De Souza, J. Maier, A computational study of cation defects in LaGaO₃, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003) 740–748. <https://doi.org/10.1039/b209062g>.
- [63] M. Saiful Islam, Ionic transport in ABO₃ perovskite oxides: a computer modelling tour, *J. Mater. Chem.* 10 (2000) 1027–1038. <https://doi.org/10.1039/a908425h>.
- [64] A. Walsh, C.R.A. Catlow, A.G.H.H. Smith, A.A. Sokol, S.M. Woodley, Strontium migration assisted by oxygen vacancies in SrTiO₃ from classical and quantum

- mechanical simulations, *Phys. Rev. B.* 83 (2011) 220301. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.220301>.
- [65] M. Kilo, Modeling of cation diffusion in oxygen ion conductors using molecular dynamics, *Solid State Ionics.* 175 (2004) 823–827. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.09.059>.
- [66] M.S. Khan, M.S. Islam, D.R. Bates, Dopant substitution and ion migration in the LaGaO₃-based oxygen ion conductor, *J. Phys. Chem. B.* 102 (1998) 3099–3104. <https://doi.org/10.1021/jp972819d>.
- [67] H.H. Heenen, J. Voss, C. Scheurer, K. Reuter, A.C. Luntz, Multi-ion conduction in Li₃OCl glass electrolytes, *J. Phys. Chem. Lett.* 10 (2019) 2264–2269. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.9b00500>.
- [68] M. Dondelinger, J. Swanson, G. Nasymov, C. Jahnke, Q. Qiao, J. Wu, C. Widener, A.M. Numan-Al-Mobin, A. Smirnova, Electrochemical stability of lithium halide electrolyte with antiperovskite crystal structure, *Electrochim. Acta.* 306 (2019) 498–505. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.03.074>.
- [69] J. Crank, *The mathematics of diffusion*, 2nd ed., Oxford university press, 1979.
- [70] A.C. Luntz, J. Voss, K. Reuter, Interfacial Challenges in Solid-State Li Ion Batteries, *J. Phys. Chem. Lett.* 6 (2015) 4599–4604. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.5b02352>.
- [71] S. Stegmaier, J. Voss, K. Reuter, A.C. Luntz, Li⁺ Defects in a solid-state Li ion battery: theoretical insights with a Li₃OCl electrolyte, *Chem. Mater.* 29 (2017) 4330–4340. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b00659>.
- [72] Phase diagram, (n.d.).
- [73] 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>.
- [74] A. Ulihin, N. Uvarov, Y. Mateyshina, L. Brezhneva, A. Matvienko, Composite solid electrolytes LiClO₄–Al₂O₃, *Solid State Ionics.* 177 (2006) 2787–2790. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2006.03.018>.
- [75] D.B. Sirdeshmukh, L. Sirdeshmukh, K.G. Subhadra, Section 9.1 Schottky Defects, in: *Alkali Halides - A Handb. Phys. Prop.*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2001. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-04341-7>.
- [76] X. Wu, K. Song, X. Zhang, N. Hu, L. Li, W. Li, L. Zhang, H. Zhang, Safety Issues in Lithium Ion Batteries: Materials and Cell Design, *Front. Energy Res.* 7 (2019). <https://doi.org/10.3389/fenrg.2019.00065>.
- [77] Y. Huang, Y.-C. Lin, D. M. Jenkins, N. A. Chernova, Y. Chung, B. Radhakrishnan, I.-H. Chu, J. Fang, Q. Wang, F. Omenya, S. Ping Ong, M. Stanley Whittingham, Thermal Stability and Reactivity of Cathode Materials for Li-Ion Batteries, *ACS Appl. Mater. & Interfaces.* 8 (2016) 7013–7021. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b12081>.