



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRO-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Estudo dos defeitos no fluorofosfato de sódio e vanádio,
 $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$, através da modelagem computacional**

CARLOS HENRIQUE PRADO SILVA

São Cristóvão – SE

2022

**Estudo dos defeitos no fluorofosfato de sódio e vanádio,
 $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$, através da modelagem computacional**

CARLOS HENRIQUE PRADO SILVA

Dissertação apresentada ao Departamento
de Física da Universidade Federal de
Sergipe - UFS, para a obtenção do título de
Mestre em Físicas

Orientador: Dr. Marcos Vinícius dos S.
Rezende

São Cristóvão – SE

2022

*“Topei in certa altura da jornada
Com qui nem tinha pernas para andar
Comoveu-me em grande compaixão
Voltando o olhar para os céus
Recomendou-me aos Deus
Senhor de todos nós rogando
Nada me faltar”*

Elomar Figueira Melo

*Dedico este trabalho à minha esposa
Dcele Prado Ferreira, aos meus pais
José Carlos Tavares da Silva e Lucineuza
Prado Silva*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, sou grato a Deus, não qualquer deus, mas o único que diz “Eu sou o caminho, a verdade e a vida”, por me dar a força e fazer com que eu conseguisse vencer cada batalha vivida até aqui.

Ao Prof. Dr. Marcos Vinício do Santos Rezende, pela orientação, estímulo, paciência, e dedicação fazendo com que fosse possível a realização deste trabalho.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Sergipe.

À minha mãe, Lucineuza, meu pai, José Carlos.

À Dcele Prado, pessoa que está ao meu lado que me incentivou e estimulou a sempre enfrentar as dificuldades e que me fez dedicar ainda mais aos meus estudos.

Aos meus amigos da vida, em especial, Vitor Souza, José Alysson Tavares e Douglas Soares.

A minha grande prima Sandy Tavares, por me auxiliar em todos os trabalhos escritos, me mostrando os erros e dando dicas de como melhorar minha escrita.

Aos meus amigos do grupo de pesquisa, em especial, Joéslei, Marcos Faustino pela companhia, tempos de estudos, compartilhamento de dúvidas, momentos de risadas.

Aos meus amigos da graduação, em especial, Emanuel Victor do Carmo, Fellipe Ferraz, Pablo Amorim, Carolina Brito, Laila Alves, Mikael de Alcantara pela companhia, tempos de estudos, compartilhamento de dúvidas, momentos de risadas e todos os momentos de tensão compartilhados também.

A todos que fizeram parte direta ou indiretamente da minha formação, o meu muito obrigado.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	12
1.1. Considerações Gerais	12
1.2. Objetivo Geral	14
1.3. Objetivos Específicos	14
1.4. Organização da dissertação	15
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1. Fluorofosfato de sódio e vanádio $Na_3V_2PO_4F_3$	16
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	20
3.1. Simulação computacional.....	20
3.1.1. Interação de Coulomb.....	21
3.1.2. Interação de curto alcance	22
3.1.3. Polarizabilidade eletrônica (<i>Shell-Model</i>)	23
3.1.4. Minimização da energia da rede	25
3.2. Defeitos em sólidos	26
3.2.1. Defeitos tipo Schottky e Frenkel	27
3.2.2. Defeitos extrínsecos.....	29
3.2.3. Energias dos defeitos	30
4. METODOLOGIA.....	33
4.1. Introdução.....	33
4.2. O código computacional GULP	34
4.3. Ajustes dos parâmetros dos potenciais de interação.....	35
4.4. Modelagem dos defeitos intrínsecos.....	36
4.5. Modelagem dos defeitos extrínsecos	37
5. RESULTADOS E DISCUSÃO.....	39

5.1.	Parâmetros Estruturais	39
5.2.	Cálculo da energia da rede dos óxidos fluoretos e dos defeitos extrínsecos	43
5.3.	Cálculos de defeitos	46
5.3.1.	Defeitos Intrínsecos	46
5.3.2.	Defeitos extrínsecos	49
5.3.3.	Incorporação dos dopantes trivalentes RE3 + (RE=Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Ho, Er, Yb) no fluorosfosfato de sódio e vanádio $Na_3V_2PO_4F_3$	50
6.	CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS	59
6.1.	Conclusões	59
6.2.	Perspectivas	60
	REFERÊNCIAS	61

RESUMO

O fluorofosfato de sódio e vanádio, $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$, vem atraindo bastante atenção como cátodo promissor para baterias de íons de sódio, devido ao seu alto desempenho e à sua estrutura aberta 3D estável. Neste trabalho, foi utilizado o método de modelagem computacional estática para o estudo estrutural dos defeitos intrínsecos e extrínsecos no $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$. Esse método faz-se necessário para ter-se um maior entendimento da estrutura do $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ que poderão contribuir para estudos futuros sobre a aplicação desse material em baterias de íons de sódio. O procedimento realizado inicialmente foi modelar os parâmetros dos potenciais que reproduzissem as propriedades estruturais e físicas do $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$. Em seguida, calculou-se a energia de solução para os defeitos intrínsecos e observou-se que os defeitos do tipo Na Frenkel, Na_2O anti-Schottky e NaF Schottky foram os que possuíram menor energia de solução. O passo seguinte foi estudar os defeitos provenientes da inserção de íons trivalentes terras raras na rede do $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$. Todos os cálculos foram realizados utilizando o pacote computacional GULP. Obteve-se que o defeito mais provável é aquele no qual os dopantes trivalentes terras raras substituem os sítios de V^{3+} , nesse caso, os mecanismos com menor energia de solução foram isovalentes. Os resultados indicam que o dopante trivalente terra rara ($R^{3+} = Yb$ e Er) no sítio de V^{3+} são os dopantes mais energeticamente favoráveis para $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$.

Palavras-chave: Defeitos; GULP; $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$.

ABSTRACT

Sodium vanadium fluorophosphate, $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$, has been attracting a lot of attention as a promising cathode for sodium ion batteries due to its high performance and stable 3D open structure. In this work, the static computational modeling method was used for the structural study of intrinsic and extrinsic defects in $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$. This method is necessary to have a better understanding of the structure of $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ that may contribute to future studies on the application of this material in sodium ion batteries. The procedure initially carried out was to model the parameters of the potentials that reproduce the structural and physical properties of $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$. Then, the solution energy for the intrinsic defects was calculated and it was observed that the Na Frenkel, Na_2O anti-Schottky and NaF Schottky defects had the lowest solution energy. The next step was to study the defects arising from the insertion of trivalent rare earth ions in the $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ lattice. All calculations were performed using the GULP computational package. It was found that the most likely defect is the one in which the trivalent rare earth dopants replace the V^{3+} sites, in which case the mechanisms with the lowest solution energy were isovalent. The results indicate that the rare earth trivalent dopant ($R^{3+} = Yb$ e Er) at the site of V^{3+} are the most energetically favorable dopants for $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$.

Keywords: Defects; GULP; $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação esquemática de uma bateria típica de íon de lítio.....	12
Figura 2: Representação da estrutura cristalina do composto $Na_3V_2PO_4F_3$ (ICSD:88808). Com dois sítios de Na e um com fator de ocupação de Na de 50%.	17
Figura 3: Representação esquemática do modelo de Dick e Overhauser para íons. X e Y representam as cargas do caroço e da casca, respectivamente, e k representa a constante da mola. (a) íon não polarizado. (b) íon polarizado.	24
Figura 4: Representação esquemática dos diferentes tipos de defeitos pontuais para o caso da estrutura tetragonal do fluorofosfato de sódio e vanádio $Na_3V_2PO_4F_3$	28
Figura 5: Representação esquemática para os pares de defeitos estruturais, contendo dois defeitos extrínsecos dopando um sítio de $V_3 +$ e um sítio de $P_5 +$ para o caso da estrutura tetragonal do fluorofosfato de sódio e vanádio $Na_3V_2PO_4F_3$	29
Figura 6: Estratégia das 2 regiões de Mott-Littleton, contendo o defeito centrado na região I, a região IIa é a interface entre a região I e externa IIb, e a região IIb cujo raio é infinito.	31
Figura 7: Fluxograma ilustrando a metodologia aplicada para a obtenção dos potenciais e para calcular os tipos de defeitos para o fluorofosfato de sódio e vanádio $Na_3V_2PO_4F_3$	36
Figura 8: Energia de solução calculada dos defeitos intrínsecos para $Na_3V_2PO_4F_3$ versus esquema de defeitos.	48
Figura 9: Energias de solução para a incorporação dos íons $RE_3 +$ nos sítios de $Na +$ (a), $V_3 +$ (b) e $P_5 +$ (c), respectivamente, para a estrutura do $Na_3V_2PO_4F_3$	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Defeitos na notação Kroger-Vink.....	27
Tabela 2: Parâmetros dos potenciais de curto alcance e do <i>shell-model</i> para $Na_3V_2PO_4F_3$	39
Tabela 3: Comparação entre parâmetros de rede calculados no presente trabalho para $Na_3V_2PO_4F_3$	40
Tabela 4: Comparação entre as distâncias interatômicas selecionadas (Å) para $Na_3V_2PO_4F_3$	41
Tabela 5: Parâmetros dos potenciais de curto alcance para os íons terras raras RE_3+	42
Tabela 6: Energia de rede dos óxidos e fluoretos precursores e do fluorofosfato de sódio e vanádio $Na_3V_2PO_4F_3$	43
Tabela 7: Energia de formação dos defeitos extrínsecos para o fluorofosfato de sódio e vanádio $Na_3V_2PO_4F_3$	44
Tabela 8: Energia da rede dos óxidos e fluoretos dos íons terras raras trivalentes (RE_2O_3) e (REF_3) a 0 K.	45
Tabela 9: Reações dos defeitos intrínsecos no composto $Na_3V_2PO_4F_3$	47
Tabela 10: Esquema de reação considerado devido à incorporação de RE_3+ ($RE = Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Ho, Er, Yb$) na estrutura $Na_3V_2PO_4F_3$	51
Tabela 11: Energia (eV) de formação por dopante trivalente nos sítios de sódio, vanádio e fósforo.	53

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1. Considerações Gerais

Devido ao aumento exponencial, nas últimas décadas, do consumo mundial de energia em conjunto com a emissão de CO_2 , tornou-se necessário o desenvolvimento de sistemas de energia limpa e renovável, como por exemplo, células de combustível, geradores de energia eólica, células solares e baterias [1], [2]. Essa busca por energia limpa levou a John B. Goodenough, M. Stanley Whittingham e Akira Yoshino a ganhar o Prêmio Nobel de Química de 2019 por suas contribuições no desenvolvimento de baterias de íons de lítio (*Li ion batteries – LIBs*). Essas baterias, como pode ser visto na figura 1, são compostas por três componentes essenciais, sendo elas o ânodo de intercalação de Li^+ , o cátodo e o eletrodo/separador. Os íons Li^+ movem-se do cátodo para o ânodo através do eletrólito/separador durante a carga e voltam na descarga e, simultaneamente, os elétrons fluem para fora do circuito externo para fornecer a energia elétrica [3].

Ressalte-se que as baterias de íons de lítio são amplamente utilizadas em diversos dispositivos portáteis e inteligentes, como por exemplo, câmeras, laptops, telefones celulares, dispositivos MP3, dentre outros, principalmente devido sua densidade de energia e seu peso leve [4]–[6]. Entretanto, devido à abundância limitada do lítio na terra, sua longevidade, seus impactos ambientais e as questões de segurança que o cercam, além de seu custo, a aplicação das baterias de íons de lítio no armazenamento de energia em larga escala [5], [7]–[11] acaba sendo limitada.

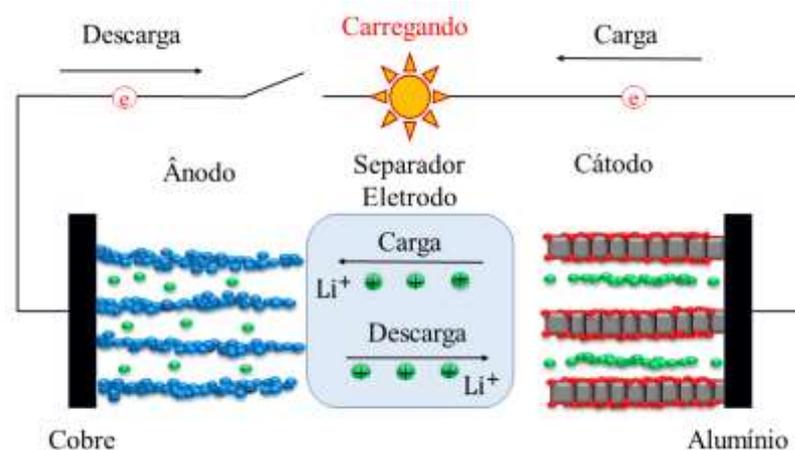


Figura 1: Representação esquemática de uma bateria típica de íon de lítio.

Devido a esses problemas, houve um grande interesse e estudos em eletrólitos sólidos a base de sódio [12]–[15]. Quando comparado com o lítio, as baterias de íons de sódio (*Na ion batteries* – NIBs) têm como vantagens maior segurança, ganhos de densidade de energia, abundância de matéria-prima, custo reduzido, além do possível uso em aplicações de armazenamento em grande escala, o que oferece uma similaridade eletroquímica ao do lítio bem como uma química de intercalação semelhante [11]–[34]. Todavia, o potencial de eletrodo padrão de sódio é inferior ao do lítio, seu volume iônico é quase o dobro e seu peso molecular é o triplo [30]. Ademais, os materiais de óxidos em altos estados de carga e altas temperaturas podem sofrer reações altamente exotérmicas [35]. Dessa forma, a estabilidade das ligações fosfato-metal em compostos polianiônicos reduz a probabilidade de liberação de oxigênio da estrutura [36].

Em vista disso, houve uma necessidade de desenvolver materiais catódicos de alta tensão para compensar o potencial dos materiais de eletrodos negativos que, geralmente, é maior que os de lítio [34] e, com isso, vários materiais catódicos foram explorados para melhorar o desempenho das baterias de íons de sódio [37]–[41]. Dentre os materiais estudados, o fluorofosfato de sódio e vanádio ($Na_3V_2(PO_4)_2F_3$) (NVPF) – material do tipo NASICON (*Na super ionic conductor*) – foi o que mais se destacou devido às suas excelentes propriedades eletroquímicas [13]–[15], [35], [36], [42].

Intrinsecamente, os compostos representados pelo condutor super iônico de sódio (NASICON) apresentam uma excelente estrutura aberta 3D estável para a rápida migração de íons de Na [43], [44]. NVPF também apresenta a vantagem de possuir grandes canais intersticiais e ótima estabilidade estrutural [32]. No entanto, melhorias na condutividade eletrônica intrínseca e na mobilidade do íon de Na do composto $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ ainda são necessárias. Essas características intrínsecas podem ser melhoradas utilizando métodos de dopagem de íons metálicos. Entretanto, no levantamento teórico feito para este trabalho, não foi encontrado nenhuma pesquisa referente à dopagem de íons metálicos em NVPF.

É sabido que os elementos de terras raras possuem características excelentes, tais como, carga elétrica, alta capacidade de autopolarização e grandes raios [45], possuindo enorme importância em aplicações nas baterias de íons de lítio [46]–[48]. Todavia, poucos estudos foram realizados sobre a dopagem de íons terras raras na estrutura $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ [49].

Os efeitos da substituição dos íons terras raras no fluorofosfato de sódio e vanádio ainda não são compreendidos e merecem ser explorados. À vista disso, estudos sobre as estratégias de dopagem para $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ tornam-se necessários para melhorar ainda mais seus desempenhos eletroquímicos.

Neste trabalho, utiliza-se da técnica de modelagem computacional clássica baseada na minimização da energia e na descrição do $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ via potenciais interatômicos. Com isso, pretende-se estudar o fluorofosfato de sódio e vanádio através dos efeitos dos defeitos intrínsecos e extrínsecos. Para isso, utiliza-se do *software* GULP – *General Utility Lattice Program* [50] que entrega ótimos resultados que podem contribuir com mais embasamento teórico os dados obtidos experimentalmente e os resultados já existentes na literatura.

1.2. Objetivo Geral

- Estudar o fluorofosfato de sódio e vanádio, $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$, por meio do processo de formação de defeitos intrínsecos e extrínsecos, utilizando a técnica de simulação computacional clássica estática.

1.3. Objetivos Específicos

- Determinar, de forma empírica, os parâmetros dos potenciais interatômicos de curto alcance que descreve as propriedades estruturais e físicas do sistema $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$, usando o modelo de casca-carço (shell-model);
- Investigar os processos de formação de defeitos intrínsecos;
- Calcular os defeitos extrínsecos para os dopantes trivalentes (terras-raras);
- Obter a energia de solução dos defeitos, para identificar os defeitos prováveis de ocorrer de maneira intrínseca e extrínseca.

1.4. Organização da dissertação

Esta dissertação está organizada em seis capítulos que obedecem à seguinte sequência:

O capítulo 2 apresenta a revisão bibliográfica. Nesta parte, se discute sobre o material escolhido para esse estudo, na qual são citados os principais trabalhos relacionados com o fluorofosfato de sódio e vanádio e suas aplicações, que serviram de motivação para o desenvolvimento desta dissertação.

No capítulo 3, é exposta a teoria que serviu de base para a elaboração deste trabalho, ou seja, a teoria utilizada para os potenciais de curto alcance, para a minimização da energia de rede e para o estudo dos defeitos.

No capítulo 4, é citada a metodologia utilizada para este trabalho, momento em que se discorre a respeito do programa computacional escolhido e como ocorreu a escolha dos meios de obtenção dos parâmetros estruturais, bem como os ajustes feitos nos potenciais de interação e as modelagens dos defeitos intrínsecos e extrínsecos.

No capítulo 5, são apresentados os resultados e as discussões para o material estudado.

No capítulo 6, finalmente, foram expostas as conclusões obtidas por meio da comparação dos resultados angariados computacionalmente e as perspectivas para trabalhos futuros.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Fluorofosfato de sódio e vanádio $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$

O fluorofosfato de sódio e vanádio $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ (NVPF) é um material do tipo de estrutura NASICON, que vem sendo amplamente estudado e debatido desde 1980 [51]–[58]. As estruturas NASICON e anti-NASICON têm uma fórmula geral $A_xM_2(XO_4)_3$ (com $M = Fe, Ti, Sc, Hf, V, Zr, etc.$ ou misturas deles e $X = W, P, S, Si, Mo$ ou misturas deles) [59], [60]. A estrutura cristalográfica desses materiais possui uma direcionalidade imposta pela formação da ligação covalente, em razão do envolvimento dos orbitais, que leva à formação de grandes interstícios.

Por esse motivo, as estruturas NASICON fornecem túneis tridimensionais para íons com rápida difusão [14], [15], [32], [35]. Os efeitos indutivos dos ânions PO_4^{3-} e F^- permitem um alto potencial de trabalho [36], [61], [62] combinado com uma alta capacidade teórica específica devido aos múltiplos estados de oxidação do vanádio [62].

A estrutura cristalina $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ é simplesmente derivada da estrutura cristalina de $Na_3V_2(PO_4)_3$ introduzindo três F^- em vez de um $(PO_4)^{3-}$ para formar $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ [63]. NVPF possui uma capacidade teórica de 128 mAh.g^{-1} , que é resultado da extração de dois Na^+ da estrutura cristalina, possuindo, também, uma densidade de energia de 500 Wh/kg e uma tensão média de trabalho de $3,9 \text{ V}$ devido ao grau de ionização da ligação V–F [64]–[66]. A célula unitária tem dimensões: $a = b = 9,047 \text{ \AA}$, $c = 10,70 \text{ \AA}$ e volume $V = 876,18 \text{ \AA}^3$ e possui dois sítios de sódio, sendo que um deles possui um fator de ocupação de 50% [67]. A figura 1 mostra a estrutura cristalina do $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ utilizada neste trabalho [67].

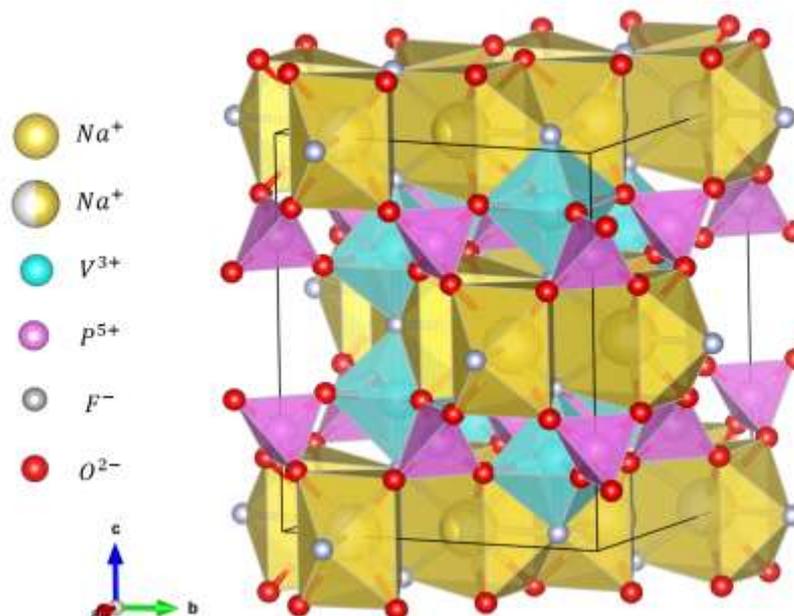


Figura 2: Representação da estrutura cristalina do composto $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ (ICSD:88808). Com dois sítios de Na e um com fator de ocupação de Na de 50%.

Com sua rede cristalina tetragonal com um grupo espacial ($P4_2/mnm$), NVPF possui canais nos quais os íons de Na^+ podem se mover rapidamente. Isso ocorre devido a sua estrutura ser composta tanto por unidades octaédricas VO_4F_2 — que formam $[V_2O_8F_3]$ — como por unidades bi-octaédricas, e ser alternativamente ligada por $[PO_4]$ [68]. Entretanto, a separação dos íons de vanádio pelos fosfatos combinada com a forte ionicidade da ligação V–F [69] deixam este material com baixa condutividade eletrônica [33].

Vários fosfatos e fluorofosfatos foram propostos durante os últimos anos, como $Na_3V_2(PO_4)_3$ (tensão operacional de $\sim 3,4V Na^+/Na$) [70], Na_2FePO_4F (tensão operacional $\sim 3,5V vs. Li^+/Li$) [71], $NaVPO_4F$ (tensão de operação de $\sim 3,7V vs.$ carbono duro em uma bateria de íon de sódio) [72] e $Na_3M_2(PO_4)_2F_3$ (com $M = Ti, Fe, V$) [41], [72]. Os fluorofosfatos de sódio e vanádio são classificados em diferentes estruturas cristalinas, sendo a estrutura tetragonal ($Na_3V_2(PO_4)_2F_3$) mais utilizada [73].

$Na_3V_2(PO_4)_3$ e $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ com a estrutura NASICON estão entre os materiais mais promissores para os cátodos das NIBs [74]. A substituição de um grupo fosfato por três íons de flúor resulta em um composto com estrutura tetragonal [75] e pode ser adicionalmente benéfico devido a várias razões, dentre elas: a diminuição da massa molar do composto, resultando no aumento da capacidade gravimétrica teórica;

aumento do potencial eletroquímico versus sódio metálico e a introdução de mais caráter iônico das ligações de sódio, portanto, aumento da sua mobilidade [11].

O $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ foi investigado como um excelente candidato para eletrodos para as NIBs em diversos trabalhos [13], [15], [34], [41], [62], [69], [76]–[82] após resultado promissores, como a capacidade específica de $120 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ a 0,05 C com tensão média de 3,95 V vs. Na^+/Na , relatados por Shakoor *et al.* [78]. Além disso, a densidade de energia do NVPF ($\sim 507 \text{ Wh/kg}$) é semelhante aos dos materiais de cátodo de íons de lítio usados comercialmente, como $LiFePO_4$ (580 Wh/kg) e $LiMn_2O_4$ (480 Wh/kg) [63], [69], [79], [83]–[85].

NVPF também é estudado em baterias de íons híbridos [15], [35], [36], [79]–[81], [86]–[88] onde o $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ é ciclado contra o ânodo de lítio metálico usando eletrólito não aquoso à base de lítio. Por fim, a intercalação ou desintercalação dos 2 íons alcalinos associados ao par redox V^{3+}/V^{4+} é relatada como um processo complexo acompanhado por reorganização [81].

A fase $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ foi primeiramente preparada por J. Barker em 2006 [41] usando a redução carbotérmica. Em outros trabalhos do mesmo grupo [36], [74], o material foi testado em células de meio lítio, ou seja, após a primeira desodiação *in situ*, foi avaliado como material positivo para as baterias de íons de lítio. Os resultados preliminares em eletrólito de íon de Na^+ não foram tão promissores [74]. O primeiro exemplo de uso bem-sucedido em meia célula de Na foi relatado em 2012 usando 1 mol/L de $NaClO_4$ como eletrólito [78]. NVPF e compostos de NVPF podem ser sintetizados por vários métodos como reação de estado sólido [14], [16], [35], [36], [62], [63], [76], [77], [82], [88], redução carbotérmica à base de solução [15], [61], [62], [79], [89], síntese hidrotérmica [77], [90] e sol-gel [33], [76], [78].

Nas últimas décadas, materiais à base de poliânions como fosfatos, pirofosfatos, fosfatos mistos, fluorofosfatos, sulfatos e carbonofosfatos têm sido amplamente investigados como materiais catódicos para baterias de íons de sódio devido à estabilidade de suas estruturas cristalinas e ao seu alto potencial, o que pode ser atribuído ao efeito indutivo do grupo PO_4 [73], [91], [92].

A importância de explorar novos eletrólitos sólidos para baterias totalmente em estado sólido levou a um interesse significativo em materiais do tipo NASICON [93]. Uma bateria de íons de sódio poderia ser composta de condutores mistos (eletrônico-iônicos) do tipo NASICON como cátodo e ânodo, e condutor iônico “tradicional” como

eletrólito/separador [94]. No caso do cátodo, um material de bom desempenho deve fornecer alta densidade de energia à bateria, ou seja, deve ser capaz de carregar e descarregar as maiores capacidades específicas possíveis com alta tensão de operação e por muitos ciclos, fazendo com que as baterias tenham uma longa vida útil [89]. Nesse sentido, de acordo com os trabalhos utilizados como base para essa dissertação, os fluorofosfatos de sódio e vanádio demonstraram cumprir todas essas características.

Todavia, ao longo do levantamento teórico feito para esta dissertação, poucos foram os trabalhos encontrados sobre os métodos de dopagem nesse material. Essa metodologia se faz bastante necessária, uma vez que há uma necessidade do melhoramento na condutividade eletrônica intrínseca, no desempenho eletroquímico e na mobilidade da difusão dos íons de Na para a estrutura $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$.

Para esta dissertação, foi escolhido como dopantes os íons terra raras. Essa escolha deve-se ao fato de os íons terras raras terem um papel importante nas aplicações das LIBs, além das suas excelentes características já citadas anteriormente [45]. *Wi et al.* [46], por exemplo, relataram que ao utilizar La e Y como dopantes para o material catódico $LiCoO_2$, obtiveram uma melhora significativa na capacidade e platô de tensão. De modo análogo, *Luo et al.* [47] demonstraram que a dopagem moderada de íons de La em $LiFePO_4$ pode aumentar a capacidade de descarga, bem como facilitar o desempenho de ciclagem.

Neste trabalho, realiza-se o estudo dos defeitos no fluorofosfato de sódio e vanádio, $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$, a fim de obter resultados importantes que poderão contribuir para estudos futuros no que diz respeito ao entendimento da estrutura desse material quando dopados com íons terras raras, tendo em vista a importância das propriedades dos defeitos para o entendimento da estrutura do NVPF.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. Simulação computacional

As simulações computacionais vêm ganhando grande relevância nos últimos anos. Tais simulações são utilizadas como principal ferramenta para a física do estado sólido para obter uma gama diversificada de dados importantes, tais como as propriedades estruturais, eletrônicas, termodinâmicas, bem como informações sobre as influências das formações de defeitos nas estruturas cristalinas e a migração das energias de defeitos em sólidos [95]. Dessa forma, a simulação computacional tem um papel primordial para o desenvolvimento de estudos acerca das especificidades de um material.

As técnicas de simulação computacional podem ser divididas em dois tipos, quântico e clássico, o seu uso dependerá da situação e do estudo a ser realizado. No modelo quântico, descreve-se a estrutura eletrônica dos átomos utilizando-se do método *ab initio* e/ou o método semimpírico, através da resolução da equação de Schroedinger [96]. Nas simulações clássicas, baseadas na mecânica clássica, consideram-se as interações entre os núcleos das moléculas, não calculando exatamente a estrutura eletrônica que está sendo estudada [96].

Baseado na minimização da energia de rede, em que as interações interatômicas dos materiais são descritas por potenciais de interação, o GULP [50] é uma ferramenta que propicia a investigação das propriedades estruturais da rede perfeita e o estudo acerca dos defeitos. Esse método visa auxiliar nas pesquisas experimentais, uma vez que as informações obtidas por meio desse procedimento, em muitos casos, não podem ser descritas experimentalmente.

Nos próximos tópicos será detalhada brevemente a teoria que é usada na modelagem computacional utilizada neste trabalho, assim como os processos empregados para a obtenção dos potenciais interatômicos, a estrutura cristalina e as técnicas de defeitos para o fluorofosfato de sódio e vanádio $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ utilizada para aplicação dessa metodologia.

3.1.1. Interação de Coulomb

As interações coulombianas, também conhecidas como interações de longo alcance, são responsáveis pela energia total dos materiais com características iônicas. A lei de Coulomb, dada pela equação 1 descreve a energia potencial eletrostática de interação entre dois íons que diminui com o inverso de r , em que o número de interações entre os íons aumenta com a área da superfície de uma esfera [97]. Por esse motivo, as interações coulombianas utilizadas na obtenção da energia total da rede para sistemas periódicos apresentam problemas na descrição desses sistemas pelo fato delas serem uma soma infinita não convergente.

$$U_{ij}^{coulomb} = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (1)$$

onde q_i e q_j representam as cargas dos íons, ϵ_0 é a permissividade no vácuo e r_{ij} , dada por $r_{ij} = |r_i - r_j|$, é a distância de separação entre os íons.

Para solucionar esse problema de convergência de série, Ewald [98] criou um método pelo qual a energia de Coulomb é expressa como uma soma de duas séries que convergem rapidamente, uma no espaço vetorial real e outra no espaço da rede recíproca. Nesse método há uma distribuição de carga gaussiana de igual magnitude e sinais opostos. Devido ao cancelamento das cargas, há uma convergência entre os íons quando somados no espaço real convergindo para uma energia U_{ij}^{real} . Com isso, torna-se necessário calcular dois outros termos para a recuperação da energia eletrostática original, sendo o primeiro, U_{ij}^{recip} , em que a distribuição gaussiana assegura uma intensidade maior para a distribuição de cargas. Por fim, tem-se o termo da auto energia, U_{ij}^{self} , que aparece com base na interação gaussiana com ele mesmo. Matematicamente, o termo de correção e as expressões no espaço real e recíproco são dadas por [23]:

$$U_{ij}^{coulomb} = U_{ij}^{real} + U_{ij}^{recip} + U_{ij}^{self} \quad (2)$$

$$U^{real} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \operatorname{erfc} \left(\eta^{\frac{1}{2}} r_{ij} \right) \quad (3)$$

$$U^{recip} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_G \frac{4\pi}{V^2} q_i q_j e^{iG \cdot r_{ij}} \frac{e^{-G^2/4\eta}}{G^2} \quad (4)$$

$$U_{ij}^{self} = - \sum_{i=1}^N q_i^2 \left(\frac{\eta}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

onde, G representa um vetor da rede recíproca, V o volume da célula unitária e η é um parâmetro que leva em conta a divisão do trabalho entre a rede real e recíproca.

3.1.2. Interação de curto alcance

Devido ao fato das interações coulombianas não conseguirem descrever as interações quando dois íons carregados estão muito próximos uns dos outros, mesmo quando aplicado a aproximação de Ewald [98], torna-se necessário a busca por ferramentas que conseguem descrever as interações de curto alcance. Para este caso, tem-se uma componente atrativa e outra repulsiva. A primeira, conforme equação 6, abaixo, ocorre devido à interação de van der Waals, ou seja, quando dois átomos distintos que estão interagindo entre si, com momentos dipolares induzidos, estão muito próximos um do outro [99].

$$U_{ij}^{van\ der\ Waals} = - \frac{C}{r_{ij}^6} \quad (6)$$

onde, C é um parâmetro empírico ajustável incluído para modelar a dispersão.

A componente repulsiva, introduzida por Born e Mayer [100] quando se tem uma função repulsiva de curto alcance, descrita conforme a equação 7 é oriunda do aumento da repulsão nuclear mediante a sobreposição da nuvem eletrônica a medida em que os átomos adjacentes se aproximam, ocorrendo apenas para pequenas distâncias.

$$U_{ij}^{Born-Mayer} = A_{ij} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}\right) \quad (7)$$

onde A é o parâmetro que representa a intensidade de repulsão entre dois íons i e j separados por uma distância r e ρ é relacionado ao tamanho e “dureza” dos íons, sendo ambos parâmetros ajustáveis.

Ao combinar as interações de curto alcance repulsiva e atrativa obtém-se o potencial de *Buckingham*, analiticamente tem-se:

$$U^{Buckingham} = A_{ij} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}\right) - \frac{C}{r_{ij}^6} \quad (8)$$

onde é necessário a determinação dos parâmetros A , ρ e C para a utilização desse potencial. Com isso, o potencial de *Buckingham* prova-se ser eficaz para o estudo dos sistemas de óxidos, fluoretos e outros sólidos iônicos.

Para este trabalho, utiliza-se também do potencial harmônico ou igualmente conhecido como potencial de três corpos. Ao introduzir esse potencial tem-se duas interpretações físicas, sendo elas covalente e iônica. Aqui, é considerado um sistema contendo dois íons acoplados através de uma força do tipo elástica, podendo ser descrita de acordo com:

$$U_{ijk} = \frac{1}{2} k_2 (\theta - \theta_0)^2 \quad (9)$$

onde k_2 é uma constante de força e θ_0 é o ângulo de equilíbrio.

Os parâmetros k_2 e θ_0 deste potencial também são ajustados empiricamente comparando com as propriedades conhecidas para o sólido que está sendo estudado. Neste trabalho, utiliza-se o potencial harmônico para descrever a ligação entre o fósforo e o flúor.

3.1.3. Polarizabilidade eletrônica (*Shell-Model*)

Até esse momento, foi discutido sobre os íons como esferas perfeitamente rígidas ao utilizar-se da ação de um campo elétrico externo. Todavia, quando busca-se representar computacionalmente os resultados experimentais torna-se incorreto esse tipo de tratamento para os átomos, visto que há uma alteração do campo de forças de interação entre os íons devido ao momento de dipolo que é gerado por meio dos campos elétricos externos. Conseqüentemente, quando não é levado em conta o efeito da polarizabilidade iônica presente na estrutura estudada, tem-se uma discrepância entre os resultados experimentais e calculados.

Para incluir o efeito da polarizabilidade, neste trabalho, utiliza-se do modelo casca-carço – *Shell model*, desenvolvido por Dick e Overhauser [101], no qual é considerado um sistema mecânico simplista, onde a carga elétrica total do íon está dividida entre a casca e o caroço, como pode ser visto na figura 2. Nesse caso, o caroço representa o núcleo e os elétrons mais internos além de toda a massa do íon, e a casca representa a densidade eletrônica dos elétrons de valência mais susceptíveis ao efeito de modificações do campo elétrico local.

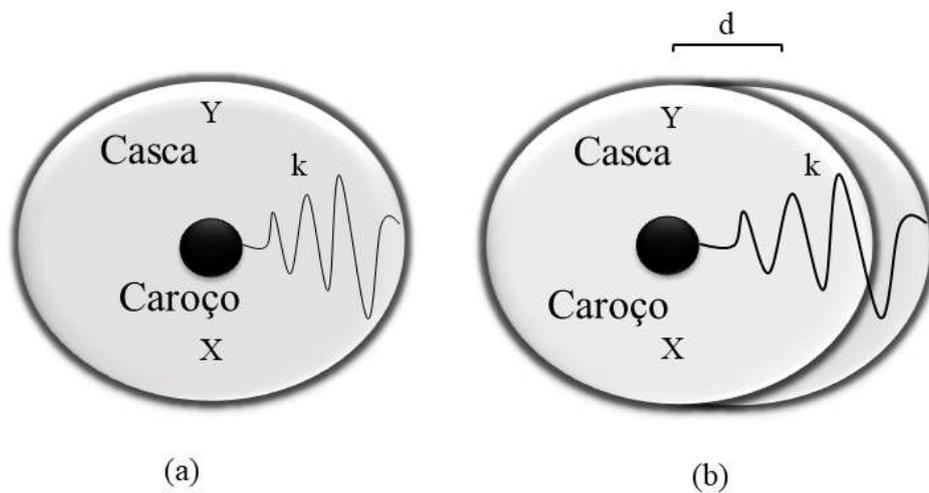


Figura 3: Representação esquemática do modelo de Dick e Overhauser para íons. X e Y representam as cargas do caroço e da casca, respectivamente, e k representa a constante da mola. (a) íon não polarizado. (b) íon polarizado.

A casca e o caroço estão acoplados mediante uma mola de constante elástica k , analiticamente, a polarização é dada pela seguinte expressão:

$$\alpha = \frac{Y^2}{k} \quad (10)$$

onde Y e k são parâmetros obtidos de forma empírica, geralmente, por ajustes das constantes elásticas ou dielétricas. Esse modelo simplista é frequentemente utilizado para materiais que apresentam alguma covalência entre as ligações [102].

3.1.4. Minimização da energia da rede

Em se tratando do estudo das estruturas cristalinas por meio de simulações computacionais, o processo de minimização da energia da rede possui um papel fundamental. Esse processo serve de base para a determinação das propriedades físicas referentes aos parâmetros de rede, bem como para a obtenção da energia de formação e energia de solução dos mais variados tipos de defeitos estruturais pertencentes a gama de materiais existente, garantindo, assim, uma maior concordância entre os resultados simulados e experimentais.

Computacionalmente, utiliza-se do método de Newton-Raphson [103], que emprega a técnica de segunda derivada para a minimização da energia da rede com relação às coordenadas. Para o desenvolvimento desse método, é utilizada a série de Taylor até a segunda ordem na expansão da energia. Aqui, considera-se apenas os termos quadráticos de modo que:

$$U(x + \delta x) = U(x) + \frac{\partial U}{\partial x} \delta x + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} (\delta x)^2 + \dots \quad (11)$$

onde a primeira derivada pode ser calculada em termo do vetor gradiente, \mathbf{g} , e a segunda derivada é obtida por intermédio da matriz Hessiana, H , também chamada de matriz constante de força.

Ao expandir a energia da rede até segunda ordem descrevendo-a com o vetor deslocamento dos íons, δ , em torno dos seus primeiros vizinhos e utilizando o método de Newton-Raphson obtém-se uma expressão para estimar o vetor δx .

$$\delta x = -\mathbf{g} \cdot H^{-1} \quad (12)$$

onde, $\mathbf{g} = \frac{\partial U(x)}{\partial x}$ e $H = \frac{\partial^2 U(x)}{\partial x^2}$, sendo H^{-1} definida como a inversa da matriz Hessiana.

Portanto, a minimização da energia é obtida através de diversas repetições iterativas de modo que a energia de rede tende a se comportar de forma harmônica, isso ocorre quando as forças médias que atuam sobre todos os íons se aproximam de um mínimo, ou seja, são próximas a zero.

3.2. Defeitos em sólidos

O estudo dos defeitos em sólidos tornou-se necessário uma vez que compreendeu-se que, nas propriedades dos defeitos da estrutura estudada, há uma otimização nas propriedades dos materiais, tais como, condutividade elétrica, propriedades de fônons, parâmetros de rede, dentre outras, e no desenvolvimento de dispositivos, como por exemplo, baterias de estado sólido, semicondutores, lasers, LEDs, que se utilizam dessas estruturas em suas composições [104], [105].

É sabido que a estrutura que compõem um cristal não é ideal [106]. Das imperfeições constituintes em um cristal, tem-se os defeitos pontuais e estendidos. Os defeitos pontuais, de níveis atômicos, envolvem poucas espécies químicas e podem ser classificados como defeitos intrínsecos e defeitos extrínsecos. Já os defeitos estendidos que geralmente ocorrem devido ao desarranjo estrutural ocasionado por excesso de elétrons, buracos ou falta de elétrons, podem ser divididos entre defeitos em linhas e defeitos de superfícies [107].

Para este trabalho, tem-se como principal foco os defeitos pontuais que serão analisados nessa seção. Como mencionado anteriormente, os defeitos pontuais são divididos em defeitos intrínsecos e defeitos extrínsecos e estes são classificados tendo como base três classes fundamentais, sendo elas: vacância, em que há uma falta de íons na rede; interstícios, onde os íons passam a ocupar sítios que normalmente não são ocupados e anti-sítios, no qual os íons passam a ocupar sítios que naturalmente seriam ocupados por outros íons presentes no composto. Os defeitos intrínsecos são aqueles que contêm apenas átomos ou íons e que compõem o material, já os defeitos extrínsecos são defeitos que envolvem a atuação de outras espécies químicas diferentes daquelas da rede do composto original.

Para representar esses defeitos pontuais, neste trabalho, utiliza-se da notação de Kroger-Vink [108]. Para essa notação, os elementos estruturais dos defeitos são representados por M_S^C , onde a letra "M" corresponde à espécie química, tal como: átomos como Na, V, P , vacância simbolizada por "V", elétrons, e , e buracos, h . O subscrito "S" indica o sítio da rede cristalina que a espécie ocupa, podendo ser um sítio normal da rede ou um sítio intersticial, para o qual se usa i , exemplo Na_i ou Na_{Na} . Por fim, o sobrescrito "C" corresponde à carga elétrica efetiva do defeito, nesse caso se a carga efetiva é zero, usa-se o símbolo (\times) ou nada, para carga efetiva positiva usa-se o

símbolo (\bullet) e para carga efetiva negativa usa-se o símbolo ($'$). Assim sendo, os defeitos representados pela notação de Kroger-Vink utilizados neste trabalho estão descritos conforme tabela 1, abaixo.

Tabela 1: Defeitos na notação Kroger-Vink.

Defeito	Símbolo
Vacância de sódio	V'_{Na}
Vacância de vanádio	V'''_V
Vacância de fósforo	V''''_P
Vacância de oxigênio	$V_{O}^{\bullet\bullet}$
Vacância de flúor	V_F^{\bullet}
Interstício de sódio	Na_i^{\bullet}
Interstício de vanádio	$V_i^{\bullet\bullet\bullet}$
Interstício de fósforo	$P_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet}$
Interstício de oxigênio	O_i''
Interstício de flúor	F_i'
Anti-sítio Na, V (Na ocupando o sítio de V)	Na''_V
Anti-sítio Na, P (Na ocupando o sítio de P)	Na''''_P
Anti-sítio V, Na (V ocupando o sítio de Na)	$V_{Na}^{\bullet\bullet}$
Anti-sítio V, P (V ocupando o sítio de P)	V''_P
Anti-sítio P, Na (P ocupando o sítio de Na)	$P_{Na}^{\bullet\bullet\bullet\bullet}$
Anti-sítio P, V (P ocupando o sítio de V)	$P_V^{\bullet\bullet\bullet\bullet}$

As regras para a obtenção desses defeitos incluem o balanço de massa e os requisitos de eletroneutralidade, sendo que, para isso, a soma de todas as cargas efetivas deve ser nula, e por fim, o número de oxigênio e a proporção dos sítios da matriz estudada devem se manter constantes durante a reação.

3.2.1. Defeitos tipo Schottky e Frenkel

Os defeitos pontuais do tipo Schottky e Frenkel ocorrem frequentemente em sólidos iônicos uma vez que eles possuem uma capacidade de gerar novas posições para

os átomos deslocados na rede da estrutura cristalina [104], [109]. Tais defeitos são responsáveis pelos mecanismos de transporte de carga e massa dos íons nessa estrutura. Os defeitos pontuais que ocorrem com mais frequência em sólidos iônicos e semi-iônicos são classificados como:

1. Frenkel: quando há uma criação de uma vacância no local original de um átomo quando ele é deslocado de sua posição de rede para um sítio intersticial.
2. Schottky: originado pela criação de uma vacância no interior do cristal quando um íon sai do seu sítio da rede e passa a ocupar um sítio disponível na superfície.
3. Pseudo Schottky: ocasionado por vacâncias de espécies iônicas dos compostos de partida, tais como, Na_2O , P_2O_5 e V_2O_3 .
4. Anti-Schottky: causado pela movimentação das espécies iônicas que passam a ocupar os sítios intersticiais, essas espécies iônicas (cátions e ânions), que antes estavam envolvidas pela rede, deixam a superfície do cristal e vão para o interior do cristal.
5. Anti-sítio: ocorre quando há uma troca de posições entre dois íons de diferentes espécies, tendo como exemplo, a troca de posições entre o íon de sódio ocupando um sítio de vanádio e o íon de vanádio ocupando o sítio de sódio.

Na figura 3 é apresentado um esquema hipotético de uma rede cristalina com os diferentes tipos de defeitos pontuais.

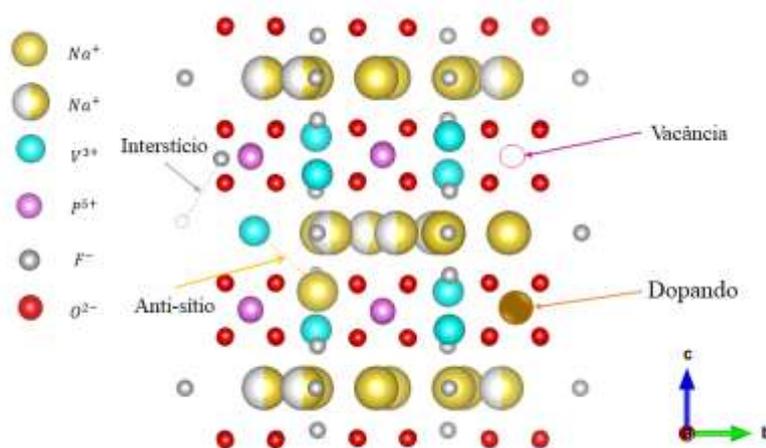


Figura 4: Representação esquemática dos diferentes tipos de defeitos pontuais para o caso da estrutura tetragonal do fluorofosfato de sódio e vanádio $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$.

3.2.2. Defeitos extrínsecos

Os defeitos extrínsecos ocorrem quando há uma atuação de outros elementos químicos que não são os mesmos da matriz que constitui a rede cristalina de um composto. Esses elementos que são adicionados na rede cristalina são chamados de dopantes, quando adicionados intencionalmente no material, ou de impurezas, caso contrário.

Na maioria dos casos, esses dopantes tomará o lugar de um elemento da rede acarretando em uma perturbação em toda a rede, principalmente quando ocorre uma diferença nas cargas elétricas entre o íon substituído e o dopante e, também, quando há uma diferença entre os raios dos íons envolvidos nesse processo.

A inserção desses defeitos extrínsecos na estrutura acarreta em uma alteração na estequiometria do material, conduzindo a uma proporção não estequiométrica para o material e gerando mecanismos isovalentes, em que a carga do íon dopante é igual a carga do íon que será substituído; ou aliovalentes, quando a carga do íon dopante é diferente da carga do íon que será substituído.

A figura 4 ilustra um esquema para o caso de dois defeitos extrínsecos incorporados em dois sítios com íons com diferentes cargas na matriz do fluorofosfato de sódio e vanádio $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$.

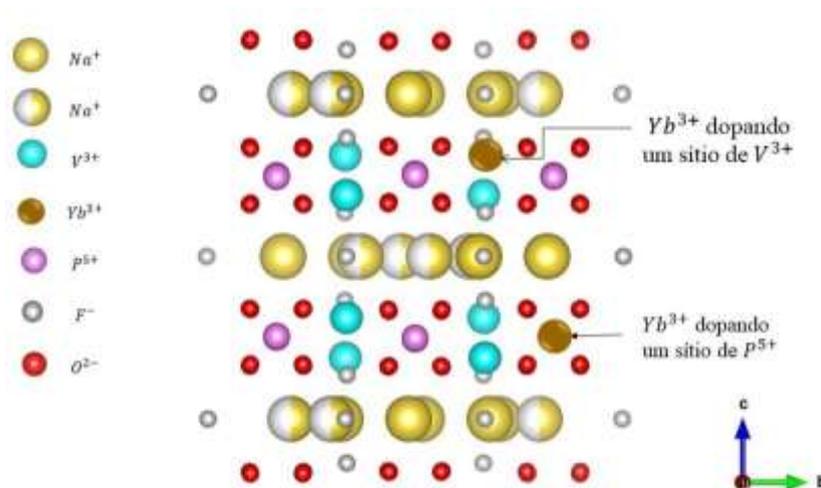


Figura 5: Representação esquemática para os pares de defeitos estruturais, contendo dois defeitos extrínsecos dopando um sítio de V^{3+} e um sítio de P^{5+} para o caso da estrutura tetragonal do fluorofosfato de sódio e vanádio $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$.

3.2.3. Energias dos defeitos

Em um cristal perfeito, a periodicidade é infinita e é possível calcular a energia apenas para uma célula unitária. Assim, utilizando a aproximação de Ewald [98] para o potencial coulombiano, torna-se possível escrever a contribuição das N células unitárias. Entretanto, para o cristal com defeito é impossível a aplicação desse método, uma vez que a periodicidade da rede é quebrada com a presença do defeito. Além disso, para os sólidos iônicos os defeitos significam entidades carregadas que geram um grande desequilíbrio local no potencial e, também, geram forças muito grandes sobre os íons da vizinhança do defeito.

Portanto, para o cálculo da energia da rede com defeito, faz-se uso do método desenvolvido por Mott-Littleton [111] e Norgett [112]. Nesse método, a energia total do sistema é minimizada considerando que há uma relaxação da rede em torno do defeito, uma vez que os íons em torno desses defeitos estão susceptíveis a uma força devido à presença dele mesmo. Ademais, essa relaxação da rede diminui à medida que os íons se distanciam do defeito.

Na figura 5 é ilustrado o método Mott-Littleton, mais conhecido como estratégia das duas regiões. Neste método, inicialmente, define-se um ponto para o centro do defeito correspondendo com a própria posição do defeito, caso tenha mais de um defeito, utiliza-se de um ponto em que o centro corresponde ao ponto médio entre todos os defeitos. A rede que circunda o defeito é dividida em duas regiões esféricas, sendo a região I correspondente à esfera mais interna e a região II é sub-dividida em outras duas regiões, sendo a primeira chamada de região IIa, onde se computa os deslocamentos de todos os íons tendo como base as modificações induzidas pelo defeito da região I, e a segunda chamada de região IIb, na qual os íons são tratados como um dielétrico contínuo.

A determinação das dimensões das esferas é feita a partir do número de íons que elas contêm ou por um raio específico. A escolha do raio da região I é feita levando em consideração que a interação do defeito com os íons da região II seja quase nula. A introdução da região IIa é feita devido às curtas interações que ocorrem entre a região I e a região IIb.

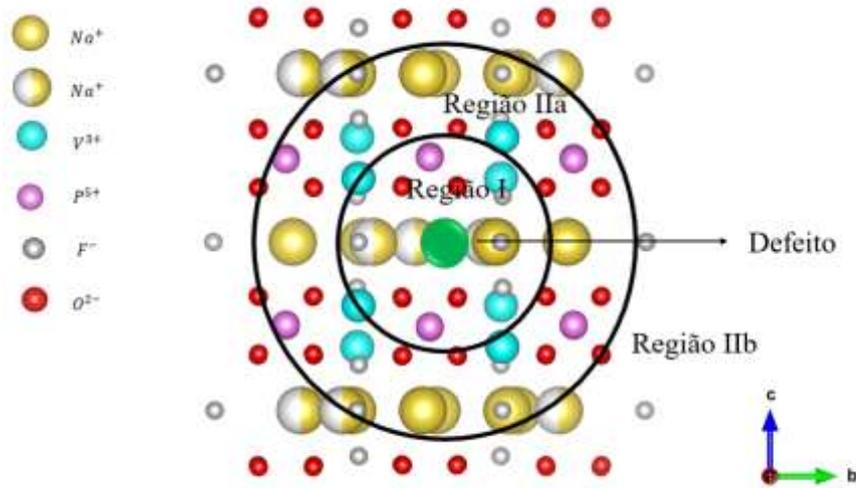


Figura 6: Estratégia das 2 regiões de Mott-Littleton, contendo o defeito centrado na região I, a região IIa é a interface entre a região I e externa IIb, e a região IIb cujo raio é infinito.

Portanto, a energia total das duas regiões é expressa como a soma das contribuições das diferentes regiões:

$$E_D = E_I(\mathbf{x}) + E_{IIa}(\mathbf{x}, \boldsymbol{\xi}) + E_{IIb}(\boldsymbol{\xi}) \quad (13)$$

onde, \mathbf{x} corresponde às coordenadas independentes que descrevem todos os íons da configuração da região I, $\boldsymbol{\xi}$ corresponde aos deslocamentos na região II, $E_I(\mathbf{x})$ é a energia da região mais interna, $E_{IIb}(\boldsymbol{\xi})$ é a energia da região mais externa e $E_{IIa}(\mathbf{x}, \boldsymbol{\xi})$ é a energia de interação entre as regiões I e IIb. Devido ao fato de os deslocamentos serem induzidos pelo defeito e deformações na região I, tem-se que $\boldsymbol{\xi}$ é função de \mathbf{x} .

Considerando que as forças na região IIb são muito pequenas, pode-se assumir que os deslocamentos nesta região podem ser tratados como aproximação harmônica, tal que:

$$E_{IIb}(\boldsymbol{\xi}) = \frac{1}{2} \boldsymbol{\xi}^T \cdot H_{IIb} \cdot \boldsymbol{\xi} \quad (14)$$

onde, H_{IIb} é a matriz Hessiana para a região IIb. Ao estabelecer essa aproximação, considera-se que a região IIb seja um dielétrico contínuo submetido à ação de um campo elétrico provocado por um defeito carregado que está localizado na origem da

região. Aplicando a condição na qual os deslocamentos estão em equilíbrio na região IIa, tem-se:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial \xi}\right) = \frac{\partial E_{IIa}(\mathbf{x}, \xi)}{\partial \xi} \Big|_{\xi=\xi_e} + H_{IIb} \cdot \xi \quad (15)$$

onde, ξ_e são valores na condição de equilíbrio para ξ , que corresponde aos valores arbitrários de \mathbf{x} . Com isso, torna-se possível escrever uma expressão matemática que representará a energia total do sistema:

$$E_D = E_I(\mathbf{x}) + E_{IIa}(\mathbf{x}, \xi_e) - \frac{1}{2} \frac{\partial E_{IIa}(\mathbf{x}, \xi)}{\partial \xi} \Big|_{\xi=\xi_e} \cdot \xi_e \quad (16)$$

Dessa forma, é possível obter uma redução no cálculo da energia da região I com a interação da energia da região IIa, sem que haja a necessidade de calcular o valor da energia da região IIb. Por conseguinte, tem-se que a energia de formação dos defeitos (E_F) é obtida através da diferença entre a energia da rede defeituosa (E_D) e a energia da rede perfeita (E_L).

$$E_F = E_D - E_L \quad (17)$$

4. METODOLOGIA

4.1. Introdução

Neste trabalho foi realizada uma busca bibliográfica sobre as diferentes características, propriedades e aplicações para os fluorofosfato de sódio e vanádio. A partir de então foram selecionadas, do ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*), o melhor conjunto de estruturas cristalinas para o composto escolhido. O critério de seleção foi considerar entradas classificadas como de alta qualidade pelos critérios do banco de dados do ICSD referenciadas [113]. A construção deste trabalho foi composta de diferentes etapas listadas abaixo:

- i. Levantamento bibliográfico das propriedades físicas e estruturais, aplicações e características do fluorofosfato de sódio e vanádio $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ com relação aos melhores resultados experimentais e que foram obtidos a partir do banco cristalográfico ICSD.
- ii. Obtenção de potenciais de curto-alcance para todos os óxidos e fluoretos precursores, para o fluorofosfato de sódio e vanádio que pudessem ser usados como ponto de partida para o nosso modelo.
- iii. Ajustes empíricos dos potenciais de interação. Nesse momento, o principal objetivo foi obter a melhor descrição para o fluorofosfato de sódio e vanádio.
- iv. Após o estudo sobre a estrutura do material, foi realizado o estudo sobre a solução para os defeitos intrínsecos do $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$, tais como, Frenkel, Schottky, anti-Schottky e anti-sítio.
- v. Obtenção das energias de solução para os defeitos intrínsecos do material e em seguida, determinação do mecanismo de defeito intrínseco mais favorável.
- vi. Modelagem de diferentes defeitos extrínsecos quando a matriz é dopada com todos os metais de terras-raras trivalentes que tinham trabalhos disponíveis no ICSD com aplicação para o oxigênio e o flúor.
- vii. Obtenção das energias de solução envolvendo os defeitos extrínsecos e análise do defeito extrínseco mais favorável para o fluorofosfato de sódio e vanádio $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$.

A seguir é apresentado, em detalhes, cada um dos procedimentos realizados neste trabalho. Antes disso, no entanto, será abordada uma descrição geral do código computacional GULP (*General Utility Lattice Program*), *software* utilizado neste trabalho.

4.2. O código computacional GULP

O GULP é um programa utilizado em uma variedade de tipos de simulação computacional de materiais usando diferentes condições de contorno, tais como 0-D (moléculas), 1-D (polímeros), 2-D (superfícies) ou 3-D (sólidos periódicos). Este código está disponível gratuitamente para uso acadêmico no site: <http://gulp.curtin.edu.au/gulp/> e foi desenvolvido e explorado nos trabalhos de Julian D. Gale [97, 114–117]. Esta ferramenta computacional tem o foco em soluções analíticas, utilizando dinâmica de rede, em vez de dinâmica molecular. O GULP é baseado em uma série de ciclos que permite a realização de cálculos para diversas propriedades físicas dos materiais, esses cálculos envolvem principalmente os processos de minimização de energia de rede para estruturas cristalinas [103].

Recentemente, diversos estudos vêm explorando a aplicabilidade deste código, como por exemplo, em campo de força reativa para sistemas de carbonato de cálcio aquoso [116], para matrizes de fósforos iônicos envolvendo dopagens e redução de íons [118], funções de distribuição de pares calculadas a partir de modelos de potencial interatômico [119], estudos sobre espectroscopia de óxidos de aluminatos [120], estudos de moléculas e polímeros e difusão de íons [121], [122].

Em relação ao desenvolvimento deste trabalho, a metodologia utilizada com base no código GULP [50], possibilitou-nos efetuar ajustes empíricos nos potenciais interatômicos para calcular as energias de formação dos defeitos estruturais (defeitos intrínsecos e extrínsecos) [111] para o $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$.

Para executar o cálculo das propriedades estruturais e das energias dos defeitos para a matriz $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$, é extremamente importante inserir corretamente no arquivo que será executado [50] alguns parâmetros básicos que compõem a rede da estrutura, tais como: as cargas efetivas das espécies iônicas; o volume e os parâmetros da célula unitária (a, b e c); grupos espaciais; as posições e os comprimentos das ligações dos íons na rede; os potenciais interatômicos e as constantes elásticas.

Com relação aos dados que são obtidos pelo programa GULP [50], destacam-se as posições dos íons na rede relaxada, as constantes elásticas e dielétricas, as energias finais de formação dos defeitos e as frequências dos fônons, tais parâmetros podem ser obtidos em diversas estruturas [118], [123]–[125].

4.3. Ajustes dos parâmetros dos potenciais de interação

O ponto de partida desse trabalho é o ajuste dos parâmetros dos potenciais de interação a temperatura $0K$ para o cálculo das propriedades da rede e das energias de solução dos defeitos intrínsecos e extrínsecos. Essa etapa está relacionada à obtenção de um novo conjunto de potenciais interatômicos de curto-alcance para simular a estrutura de todos os óxidos e fluoretos precursores analisados para o fluorofosfato de sódio e vanádio $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$. Aqui, utiliza-se o programa GULP [50] para a obtenção dos conjuntos de potenciais a fim de reproduzir a estrutura cristalina para cada matriz com base em suas características e propriedades específicas e que atinjam, o mais próximo possível, os valores obtidos experimentalmente.

Portanto, pode-se ressaltar que apesar da diversidade de potenciais interatômicos que são utilizados na literatura para a simulação de compostos cristalinos [126]–[128], o potencial de *Buckingham* [129] foi o potencial de curto-alcance aplicado neste trabalho para as interações Na-O, V-O, P-O, O-O, Na-F, V-F, P-F e F-F e de três corpos para F-P-F. A escolha desses potenciais se deve ao fato deles serem os que melhores se destacam devido às especificidades de caráter iônico com relação às propriedades estruturais de cada matriz do fluorofosfato de sódio e vanádio $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$. Assim sendo, as simulações estruturais para o fluorofosfato foram sistematicamente realizadas utilizando os parâmetros de rede e o grupo espacial para cada matriz até que as propriedades estruturais fossem ajustadas de modo a minimizar o erro entre os dados calculados e experimentais.

Os resultados obtidos para os potenciais de curto-alcance tanto para todos os óxidos e fluoretos precursores quanto para o fluorofosfato de sódio e vanádio foram baseados na aplicação da técnica do ajuste empírico de potenciais, como sendo um tipo de metodologia que consiste em ajustar os parâmetros dos potenciais de interação de curto-alcance para cada estrutura de forma empírica, até que as propriedades estruturais teóricas que são simuladas estejam de acordo com os valores obtidos experimentalmente para cada matriz.

A representação das etapas para a parametrização dos potenciais interatômicos está ilustrado passo a passo conforme segue o fluxograma, mostrado na figura 6. Esse fluxograma consiste nos caminhos necessários para simular todas as estruturas, desde todos os óxidos e fluoretos precursores até a matriz do fluorosfosfato, a fim de obter a minimização da energia da rede e conseqüentemente a energia de todos os defeitos intrínsecos e extrínsecos. Esse método utiliza-se como base a aplicação da estratégia de Mott e Littleton [111] empregada pelo programa GULP [50].

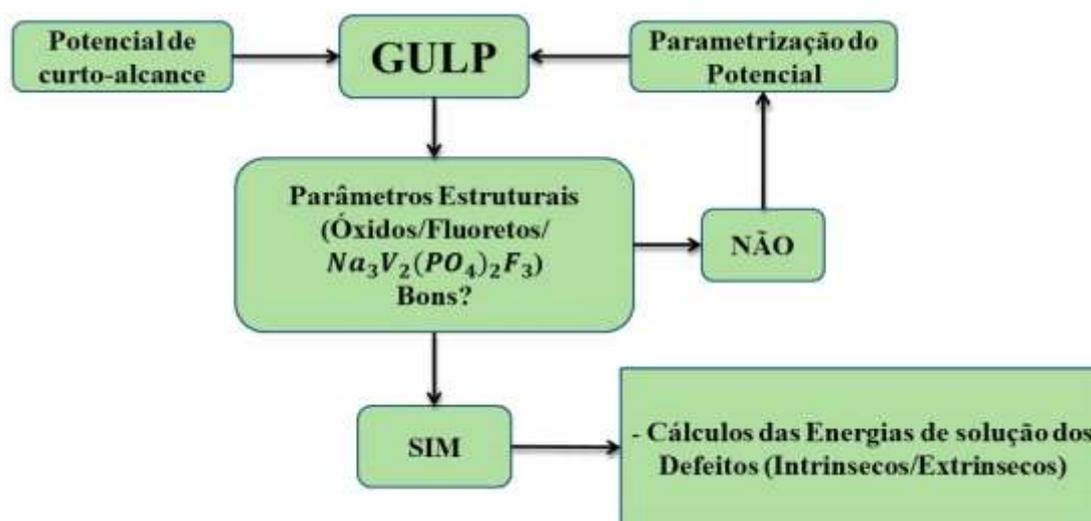


Figura 7: Fluxograma ilustrando a metodologia aplicada para a obtenção dos potenciais e para calcular os tipos de defeitos para o fluorofosfato de sódio e vanádio $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$.

Com a obtenção dos conjuntos dos potenciais de curto-alcance para a estrutura simulada, foram calculados os defeitos intrínsecos e extrínsecos nos sítios de cada matriz e as estruturas dos óxidos e fluoretos trivalente (RE_2O_3 e REF_3), onde $RE = Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Ho, Er, Yb$. Após estes procedimentos foram descritas todas as reações de defeitos, através dos mecanismos de compensação de cargas envolvendo a incorporação dos íons dopantes nos sítios da matriz do fluorofosfato de sódio e vanádio.

4.4. Modelagem dos defeitos intrínsecos

Após o ajuste de todos os parâmetros estruturais necessários, foi feito o cálculo de energia dos defeitos. Primeiramente, foi feito o estudo sobre os defeitos intrínsecos. Calculou-se, inicialmente, a energia da rede dos óxidos e fluoretos de partida e a energia

da rede do $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$. Posteriormente, calculou-se a energia de formação de defeitos como vacância, interstícios e anti-sítios de todos os íons constituintes na estrutura. A partir daí foi feito o cálculo da energia dos defeitos Frenkel, Schottky, Anti-Schottky e Anti-sítio e foi determinado qual o defeito mais provável no material. Foram escolhidos mais de uma posição intersticial para o cálculo das energias de formação dos defeitos intersticiais. Tais posições foram obtidas através da própria estrutura estudada. Essa informação é importante, pois os mecanismos que serão mais predominantemente prováveis, quando incluído dopantes na rede, dependerá dos defeitos intrínsecos do material.

Para a obtenção das energias de solução, partimos de um conjunto de reações de estado sólido escritas com base na notação de Kroger-Vink [108]. A energia de solução para esses defeitos é determinada de acordo com a adição das energias de formação para cada defeito básico formado por vacâncias, interstícios e anti-sítios de sódio, vanádio, fósforo, oxigênio e flúor mais a energia da rede dos óxidos e fluoretos precursores de sódio, vanádio e fósforo.

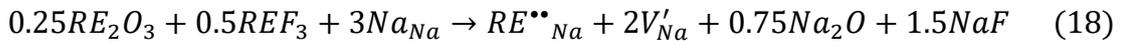
4.5. Modelagem dos defeitos extrínsecos

Aqui, foi estudado o comportamento do fluorofosfato de sódio e vanádio, $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$, com a inserção de impurezas em sua estrutura. Construiu-se as configurações possíveis de compensação de carga, pois, a neutralidade do material deve ser garantida, e foi determinado qual é o energeticamente favorável através do cálculo da energia de solução. Para isso, foram ajustados os potenciais e calculado as energias de rede dos óxidos e fluoretos dos dopantes e posteriormente utilizou-se desses resultados para calcular as energias dos dopantes no material. Foram construídos os modelos usando o mecanismo de compensação de carga predominante.

As configurações para os possíveis defeitos extrínsecos podem ser obtidas através de substituições isovalente ou aliovalentes. Substituições isovalentes ocorrem quando a carga do íon dopante é igual a carga do íon que será substituído. Já as substituições aliovalentes ocorrem quando a carga do dopante é diferente da carga do íon que ele substituirá. Neste trabalho, utiliza-se das duas substituições em diferentes configurações de defeitos extrínsecos.

Para a inserção dos dopantes na rede, aqui, foi considerado o método de Mott-Littleton [111], também conhecido como o método de duas regiões. Na equação (19) é demonstrado a energia de solução do processo de formação de defeito que foi obtida levando em consideração a diferença entre as energias dos produtos pela energia dos reagentes na equação (18) e o resultado obtido é dividido pela quantidade de defeitos resultantes nesse processo de formação. No capítulo 5 encontra-se todas as reações referentes às equações de compensação de carga. As energias de solução foram obtidas conforme demonstrado na equação (19).

I. Substituição no sítio de sódio compensado por vacância de sódio



$$E_{Sol} = \frac{E(RE^{**}_{Na}) + E(2V'_{Na}) + 0.75E_{rede}(Na_2O) + 1.5E_{rede}(NaF) - 0.25E_{rede}(RE_2O_3) + 0.5E_{rede}(REF_3)}{3} \quad (19)$$

onde RE = Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Parâmetros Estruturais

Para estudar computacionalmente o fluorofosfato de sódio e vanádio $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$, através da simulação computacional, é necessário uma boa descrição das propriedades estruturais e física desse material. Para isso, é necessário determinar de forma adequada os parâmetros estruturais e os potenciais interatômicos da estrutura escolhida. Neste trabalho, utilizou-se do banco ICSD para obter os parâmetros estruturais NVPF e dos óxidos e fluoretos de partida. Os potenciais interatômicos foram obtidos de forma empírica de modo que eles reproduzissem corretamente o material estudado. Os parâmetros obtidos para os óxidos e fluoretos precursores estão representados na tabela 2.

Tabela 2: Parâmetros dos potenciais de curto alcance e do *shell-model* para $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$.

Potencial de Buckingham					
Interação	$A_{ij}(eV)$	$\rho_{ij}(\text{Å})$	$C_{ij}(eV \text{ Å}^6)$	Espécies	$Y(e)$
$Na_{core}^+ - O_{shell}^{2-}$	6520,00	0,25	0,00	Na_{core}^+	1,00
$V_{core}^{3+} - O_{shell}^{2-}$	6359,40	0,25	0,00	V_{core}^{3+}	3,00
$P_{core}^{5+} - O_{shell}^{2-}$	948,00	0,35	0,00	P_{core}^{5+}	5,00
$O_{shell}^{2-} - O_{shell}^{2-}$	22764,01	0,18	30,88	F_{core}^-	0,86
$Na_{core}^+ - F_{shell}^-$	1103,00	0,27	0,00	O_{core}^{2-}	0,86
$V_{core}^{3+} - F_{shell}^-$	1504,00	0,28	0,00	F_{shell}^-	-1,86
$P_{core}^{5+} - F_{shell}^-$	630,77	0,32	0,00	O_{shell}^{2-}	-2,86
$F_{shell}^- - F_{shell}^-$	2803,90	0,22	0,20		
Interação	$K(eV \text{ Å}^{-2})$				
$F_{core}^- - F_{core}^-$	53,10				
$O_{core}^{2-} - O_{core}^{2-}$	98,67				

Neste trabalho, os parâmetros dos potenciais das interações $Na^+ - O^{2-}$, $P^{5+} - O^{2-}$ e $O^{2-} - O^{2-}$ utilizados como chutes iniciais foram retirados da literatura [130]. Para a interação $V^{3+} - O^{2-}$, utilizou-se como chutes iniciais esses potenciais já

ajustados, o mesmo foi feito para as interações $\text{Na}^+ - \text{F}^-$, $\text{V}^{3+} - \text{F}^-$ e $\text{P}^{5+} - \text{F}^-$. Para a interação $\text{F}^- - \text{F}^-$, foi necessário reajustar os parâmetros para essa interação utilizando como chute inicial um potencial presente na literatura [131]. Esses potenciais foram obtidos de forma empírica, analisando os resultados do arquivo de saída, levando em consideração os parâmetros estruturais e físicos. Aqui, os raios de atuação dos potenciais de *Buckingham* foram de 10 Å.

Essa é a etapa mais importante deste trabalho, uma vez que os ajustes dos potenciais interatômicos para os óxidos e fluoretos foram obtidos, tem-se uma confiabilidade dos resultados obtidos e torna-se possível o estudo dos defeitos intrínsecos e extrínsecos para o fluorofosfato de sódio e vanádio. Utilizando os parâmetros estruturais escolhidos e ajustando os potenciais interatômicos empiricamente, verifica-se, por meio das tabelas 3 e 4, que o composto estudado foi reproduzido de maneira eficiente mantendo a simetria do material.

Com a obtenção dos ajustes dos potenciais de interação, torna-se possível reproduzir algumas propriedades estruturais do $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$. Aqui, calculou-se as propriedades de rede na fase tetragonal na temperatura de 0 K. Como pode ser visto na tabela 3 os parâmetros de rede 'a' e 'b' teve uma diferença percentual de 0,8% comparado com os parâmetros de rede experimentais, já o parâmetro de rede 'c' e o volume 'V' calculado tiveram diferenças percentuais com o experimental de 0,45% e 0,28%, respectivamente.

Tabela 3: Comparação entre parâmetros de rede calculados no presente trabalho para $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$.

Parâmetros de rede				
	a=b (Å)	c (Å)	$\alpha = \beta = \gamma$ (°)	V(Å ³)
Calc. Simu. (Å)	9,04	10,75	90,00	878,65
Exp. (Å) [80]	9,05	10,70	90,00	876,18
Percent (%)	0,08	0,45	0,00	0,28

Os comprimentos de ligação também foram calculados, conforme tabela 4, nos quais foram obtidos ótimos valores quando comparados com os experimentais. Nota-se que houve pequenos desvios para os parâmetros de rede e os comprimentos de ligação calculados e experimentais, esses pequenos desvios mostram que os potenciais

interatômicos obtidos neste trabalho são ótimos para reproduzir o fluorofosfato de sódio e vanádio $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$, fornecendo uma excelente base para os cálculos dos defeitos.

Tabela 4: Comparação entre as distâncias interatômicas selecionadas (Å) para $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$.

Comprimento de ligação (Å)			
Exp. (Å) [80]		Calc. Simu. (Å)	
O3-P2	1,533	O3-P1	1,572
O2-P2	1,529	O2-P1	1,510
O1-P1	1,537	O1-P1	1,525
O3-Na1	2,567	O3-Na1	2,403
O1-Na1	2,370	O1-Na1	2,431
O3-V	2,009	O3-V	1,955
O2-V	1,971	O2-V	2,001
O1-V	1,996	O1-V	1,991
F2-Na	2,497	O2-Na1	2,455
F1-Na	2,500	F1-Na1	1,948
F2-V	1,881	F2-V	1,891
F1-V	2,017	F1-V	2,026

Para investigar a incorporação dos dopantes no material, utilizando a metodologia de simulação atomística, também é necessário ajustar os parâmetros dos potenciais interatômicos para os dopantes utilizados nesse processo. Portanto, neste trabalho, calculou-se os parâmetros dos potenciais interatômicos dos dopantes íons terras raras RE^{3+} . Esses potenciais também foram obtidos de forma empírica utilizando como chutes iniciais parâmetros dos potenciais de interação para os óxidos e fluoretos presentes na literatura [132], [133]. Os valores obtidos dos potenciais interatômicos para cada um dos dopantes estão expostos na tabela 5.

Tabela 5: Parâmetros dos potenciais de curto alcance para os íons terras raras RE^{3+} .

Potencial de Buckingham			
Interação	$A_{ij}(eV)$	$\rho_{ij}(\text{Å})$	$C_{ij}(eV \text{ Å}^6)$
$Ce_{core}^{3+} - O_{shell}^{2-}$	1789,40	0,35	0,00
$Er_{core}^{3+} - O_{shell}^{2-}$	4711,13	0,29	0,00
$Eu_{core}^{3+} - O_{shell}^{2-}$	1619,40	0,35	0,00
$Gd_{core}^{3+} - O_{shell}^{2-}$	1709,40	0,34	0,00
$Ho_{core}^{3+} - O_{shell}^{2-}$	1509,40	0,35	0,00
$La_{core}^{3+} - O_{shell}^{2-}$	3786,70	0,31	0,00
$Nd_{core}^{3+} - O_{shell}^{2-}$	1840,00	0,35	22,68
$Pr_{core}^{3+} - O_{shell}^{2-}$	1860,00	0,35	22,68
$Sc_{core}^{3+} - O_{shell}^{2-}$	1190,00	0,35	22,68
$Sm_{core}^{3+} - O_{shell}^{2-}$	1903,00	0,34	0,00
$Tb_{core}^{3+} - O_{shell}^{2-}$	1684,28	0,34	20,34
$Y_{core}^{3+} - O_{shell}^{2-}$	1590,00	0,35	22,68
$Yb_{core}^{3+} - O_{shell}^{2-}$	4414,03	0,29	0,00
$Ce_{core}^{3+} - F_{shell}^{2-}$	1619,40	0,32	0,00
$Er_{core}^{3+} - F_{shell}^{2-}$	818,40	0,34	0,00
$Eu_{core}^{3+} - F_{shell}^{2-}$	780,10	0,35	0,00
$Gd_{core}^{3+} - F_{shell}^{2-}$	780,40	0,35	0,00
$Ho_{core}^{3+} - F_{shell}^{2-}$	789,40	0,35	0,00
$La_{core}^{3+} - F_{shell}^{2-}$	959,40	0,35	0,00
$Nd_{core}^{3+} - F_{shell}^{2-}$	905,40	0,35	0,00
$Pr_{core}^{3+} - F_{shell}^{2-}$	879,40	0,35	0,00
$Sc_{core}^{3+} - F_{shell}^{2-}$	789,40	0,33	0,00
$Sm_{core}^{3+} - F_{shell}^{2-}$	749,40	0,35	0,00
$Tb_{core}^{3+} - F_{shell}^{2-}$	783,40	0,35	0,00
$Y_{core}^{3+} - F_{shell}^{2-}$	853,40	0,33	0,00
$Yb_{core}^{3+} - F_{shell}^{2-}$	865,40	0,33	0,00

5.2. Cálculo da energia da rede dos óxidos fluoretos e dos defeitos extrínsecos

Com a realização dos ajustes dos parâmetros estruturais e dos potenciais interatômicos, torna-se possível a obtenção da energia de rede do $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ e dos óxidos e fluoretos de partida, também chamada de energia da rede cristalina, que é a medida do custo energético liberado para produzir o sólido cristalino, ocorrendo quando há uma combinação dos íons.

A tabela 6 mostra os valores calculados das energias da rede dos fluoretos e óxidos precursores do fluorofosfato de sódio e vanádio $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$.

Tabela 6: Energia de rede dos óxidos e fluoretos precursores e do fluorofosfato de sódio e vanádio $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$.

Óxidos precursores	Energia (eV/ion)
Na_2O	-27,06
V_2O_3	-157,40
P_2O_5	-356,14
Fluoretos precursores	Energia (eV/ion)
NaF	-9,59
VF_3	-58,03
PF_5	-165,72
Fluorofosfato de sódio e vanádio	Energia (eV/ion)
$Na_3V_2(PO_4)_2F_3$	-560,32

Tabela 7: Energia de formação dos defeitos extrínsecos para o fluorofosfato de sódio e vanádio $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$.

Vacância		Intersticial					Anti-sítio	
Defeito	Energia (eV)	Defeito	Posições (Å)			Energia (eV)	Defeito	Energia (eV)
			x	y	z			
V'_{Na}	6,31	Na_i^\bullet	0,61	0,76	0,91	-4,35	Na''_V	45,80
V'''_V	55,32	$V_i^{\bullet\bullet\bullet}$	0,61	0,76	0,91	-37,46	Na''''_P	152,55
V''''_P	162,33	$P_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet}$	0,00	0,50	0,25	-121,48	V''_{Na}	-35,51
V''_O	23,47	O''_i	0,92	0,42	0,51	-14,24	V''_P	98,94
V'_F	6,28	F'_i	0,25	0,99	0,25	0,51	P''_{Na}	-108,97
							P''_V	-89,04

As energias de formação dos defeitos extrínsecos pontuais isolados, vacâncias e interstícios também foram calculadas utilizando os parâmetros estruturais e os potenciais interatômicos ajustados anteriormente. Diversas posições intersticiais foram testadas a fim de obter uma posição ideal para o sítio intersticial ser ocupado por um defeito, as posições com menor energia foram consideradas para os defeitos pontuais. Utilizou-se da notação de Kroger-Vink [108], conforme descrita anteriormente, para representar esses defeitos. A tabela 7 contém as energias de formação dos defeitos pontuais calculadas, bem como as posições intersticiais obtidas.

A tabela 8 mostra os valores calculados para a energia da rede dos óxidos e fluoretos dos íons terras raras trivalentes (RE_2O_3) e (REF_3) ($RE = Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Ho, Er, Yb$) a 0 K. Para a obtenção dessas energias, foram utilizados os parâmetros dos potenciais de curto alcance para os íons terras raras RE^{3+} ajustados para cada óxido e fluoreto, disponíveis na tabela 5. Os valores obtidos para as energias dos óxidos e fluoretos, apresentados na tabela 8, serão utilizados para o cálculo das energias de solução para cada mecanismo de incorporação de cada dopante. Todas as energias de rede obtidas nesse trabalho, foram obtidas utilizando os parâmetros estruturais disponíveis na literatura [80].

Tabela 8: Energia da rede dos óxidos e fluoretos dos íons terras raras trivalentes
(RE_2O_3) e (REF_3) a 0 K.

Óxidos	Energia da rede (eV/ion)
Ce_2O_3	-128,81
Er_2O_3	-17,43
Eu_2O_3	-16,48
Gd_2O_3	-16,61
Ho_2O_3	-16,80
La_2O_3	-128,65
Nd_2O_3	-130,18
Pr_2O_3	-129,92
Sc_2O_3	-17,86
Sm_2O_3	-16,43
Tb_2O_3	-16,76
Y_2O_3	-16,82
Yb_2O_3	-17,60
Fluoretos	Energia da rede (eV/ion)
CeF_3	-8,17
ErF_3	-12,68
EuF_3	-12,46
GdF_3	-12,53
HoF_3	-12,58
LaF_3	-8,03
NdF_3	-8,15
PrF_3	-8,11
ScF_3	-53,91
SmF_3	-12,33
TbF_3	-12,54
YF_3	-8,69
YbF_3	-12,84

5.3. Cálculos de defeitos

5.3.1. Defeitos Intrínsecos

A partir dos parâmetros estruturais obtidos e dos potenciais interatômicos ajustados, torna-se possível realizar os estudos dos defeitos intrínsecos do tipo Frenkel, Schottky, Anti-Schottky e anti-sítio que são os defeitos que podem ocorrer no fluorofosfato de sódio e vanádio $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$. Para o estudo desses defeitos foi utilizado a abordagem das duas regiões desenvolvida por Mott-Littleto [111], já descrita anteriormente, onde foi utilizada para a região I um raio de 12 Å e para a região II um raio de 16 Å, garantindo, assim, a convergência das energias dos defeitos.

Para obter as energias de solução de cada defeito, foi utilizado um conjunto de reações de estado sólido desenvolvidas com base na notação de Kroger-Vink [108]. A determinação da energia de solução para cada um dos defeitos intrínsecos é feita da mesma forma da equação 2, em que é feita uma adição entre todas as energias de formação de cada um dos defeitos pontuais (vacâncias, interstícios e anti-sítios) com a energia da rede dos óxidos e fluoretos precursores do material. O resultado obtido dessa adição é então dividido pela quantidade de defeitos pontuais contidos nessa reação.

A tabela 9 mostra as reações de estado sólido desenvolvidas para os defeitos intrínsecos prováveis de ocorrer no $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$, contendo as possíveis configurações de compensação de carga, garantindo, assim, a neutralidade do material e possibilitando a determinação do defeito intrínseco mais favorável energeticamente e o que é improvável de ocorrer nessa estrutura.

Após desenvolver as reações dos defeitos intrínsecos do fluorofosfato de sódio e vanádio $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$, tabela 9, basta substituir as energias de rede dos óxidos e fluoretos precursores e a do NVPF, disponíveis na tabela 6, e a energia de formação dos defeitos pontuais do fluorofosfato de sódio e vanádio apresentadas na tabela 7, em cada uma das reações desenvolvidas para obter a energia de solução de cada defeito. Os resultados foram expostos em um gráfico, figura 7, para ter uma melhor análise dos resultados obtidos para cada defeito intrínseco.

Tabela 9: Reações dos defeitos intrínsecos no composto $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$.

Defeito	Reação de defeito
Na Frenkel	$Na_{Na} \rightarrow Na_i^\bullet + V'_{Na}$
V Frenkel	$V_V \rightarrow V_i^{\bullet\bullet\bullet} + V_V''$
P Frenkel	$P_P \rightarrow P_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet\bullet} + V_P''''$
O Frenkel	$O_O \rightarrow O''_i + V_O^{\bullet\bullet}$
F Frenkel	$F_F \rightarrow F_i^\bullet + V_F^\bullet$
$Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ Schottky	$3Na_{Na} + 2V_V + 2P_P + 8O_O + 3F_F$ $\rightarrow 3V'_{Na} + 2V_V'' + 2V_P'''' + 8V_O^{\bullet\bullet} + 3V_F^\bullet$ $+ Na_3V_2(PO_4)_2F_3$
Na_2O Schottky	$2Na_{Na} + O_O \rightarrow 2V'_{Na} + V_O^{\bullet\bullet} + Na_2O$
V_2O_3 Schottky	$2V_V + 3O_O \rightarrow 2V_V'' + 3V_O^{\bullet\bullet} + V_2O_3$
P_2O_5 Schottky	$2P_P + 5O_O \rightarrow 2V_P'''' + 5V_O^{\bullet\bullet} + P_2O_5$
NaF Schottky	$Na_{Na} + F_F \rightarrow V'_{Na} + V_F^\bullet + NaF$
VF_3 Schottky	$V_V + 3F_F \rightarrow V_V'' + 3V_F^\bullet + VF_3$
PF_5 Schottky	$P_P + 5F_F \rightarrow V_P'''' + 5V_F^\bullet + PF_5$
$Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ Anti-Schottky	$Na_3V_2(PO_4)_2F_3 \rightarrow 3Na_i^\bullet + 2V_i^{\bullet\bullet\bullet} + 2P_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet\bullet} + 8O_i'' + 3F_i'$
Na_2O Anti-Schottky	$Na_2O \rightarrow 2Na_i^\bullet + O_i''$
V_2O_3 Anti-Schottky	$V_2O_3 \rightarrow 2V_i^{\bullet\bullet\bullet} + 3O_i''$
P_2O_5 Anti-Schottky	$P_2O_5 \rightarrow 2P_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet\bullet} + 5O_i''$
NaF Anti-Schottky	$NaF \rightarrow Na_i^\bullet + F_i^\bullet$
VF_3 Anti-Schottky	$VF_3 \rightarrow V_i + 3F_i^\bullet$
PF_5 Anti-Schottky	$PF_5 \rightarrow P_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet\bullet} + 5F_i^\bullet$
Na/V Anti-sítio	$Na_{Na} + V_V \rightarrow Na_V'' + V_{Na}^{\bullet\bullet}$
Na/P Anti-sítio	$Na_{Na} + P_P \rightarrow Na_P'''' + P_{Na}^{\bullet\bullet\bullet\bullet}$
V/P Anti-sítio	$V_V + P_P \rightarrow V_P'' + P_V^{\bullet\bullet}$

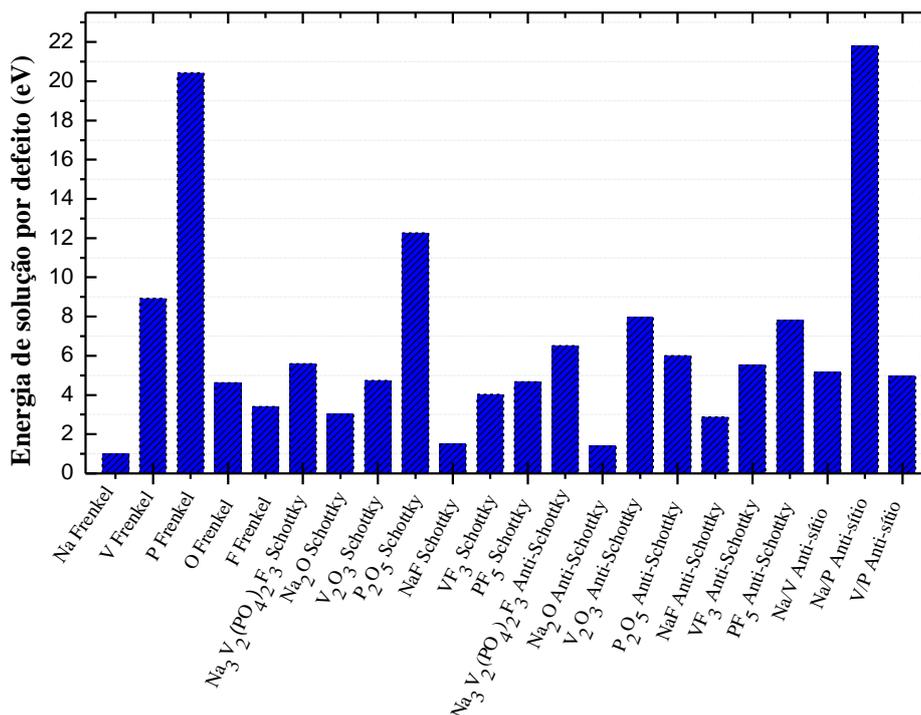


Figura 8: Energia de solução calculada dos defeitos intrínsecos para $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ versus esquema de defeitos.

Analisando o gráfico, figura 7, verifica-se que os defeitos intrínsecos com menor energia de solução são os defeitos do tipo Frenkel de Na, com energia de solução de 0,98 eV/def, seguido do defeito do tipo anti-Schottky para Na_2O , com energia de solução de 1,37 eV/def e do tipo Schottky para NaF, com energia de solução de 1,5 eV/def. Os três defeitos citados são prováveis de ocorrer. Uma vez que a diferença entre as energias de solução entre eles é pequena, isso pode acarretar uma coexistência desses defeitos na matriz.

Esses resultados já eram esperados que ocorressem, pois a estrutura estável do NVPF possui canais abertos para uma rápida migração de Na^+ . Na estrutura 3D do fluorofosfato de sódio e vanádio $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ existem duas posições diferentes para os íons de sódio que em um local está totalmente ocupado e o outro local está parcialmente ocupado [32]. O íon totalmente ocupado é muito estável pra ser extraído da estrutura. Conseqüentemente, os comportamentos eletroquímicos do $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ são geralmente dominados pelo Na^+ parcialmente ocupado [79].

A partir dos resultados obtidos, figura 7 verifica-se, também, que os defeitos intrínsecos que envolvem íons de fósforo (P) exibem altas energias de solução, como

por exemplo os defeitos P Frenkel, com energia de solução de 20,43 eV/def; Na/P anti-sítio, com energia de solução de 21,79 eV/def e P_2O_5 Schottky, com energia de solução de 12,27 eV/def e são, portanto, termodinamicamente desfavoráveis.

Isso já era esperado que ocorresse, pois de acordo com trabalhos teóricos como de Rezende *et al.* [118] os defeitos que envolvem íons de P^{5+} apresentam valores mais altos de energia de solução do que os outros íons da estrutura que esse composto está presente. Isso ocorre devido a alta covalência do fósforo em relação aos outros átomos que compõem a rede cristalina do material que está sendo estudado.

5.3.2. Defeitos extrínsecos

Para a realização do estudo dos defeitos extrínsecos, utilizou-se da modelagem computacional clássica, em que os mecanismos utilizados para a obtenção da energia de formação de cada defeito não indicam com exatidão o defeito energeticamente favorável na matriz hospedeira. Por esse motivo, considera-se todos os mecanismos de compensação de carga possíveis, além dos processos que envolvem a incorporação do dopante na estrutura. Aqui, novamente, calcula-se a energia de solução de cada defeito, em que essa energia de solução considera as energias da rede da matriz hospedeira e dos óxidos e fluoretos dos dopantes, além da energia de formação dos defeitos que surgiram devido à incorporação do íon na estrutura.

Dentre os mecanismos de incorporação dos dopantes extrínsecos trivalentes no fluorofosfato de sódio e vanádio $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$, foram investigados, primeiramente, os dopantes incorporados no sítio de sódio, em seguida, investigou-se a substituição no sítio de vanádio e, por fim, no sítio de fósforo. A carga efetiva dos íons dopados para os sítios de sódio e fósforo foi positiva, no entanto, para o sítio de vanádio ocorre uma substituição isovalente, em que a carga dos íons dopantes é igual a carga do vanádio, não havendo a necessidade de neutralizar a carga do íon de vanádio.

Na próxima seção, serão apresentados os esquemas de incorporação dos íons terras raras trivalentes (RE^{3+}), considerando os defeitos a uma temperatura de 0 K, para o fluorofosfato de sódio e vanádio $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$, assim como os mecanismos de compensação de carga utilizados para cada defeito. Serão apresentados, também, as energias de formação da rede para os tipos de defeitos extrínsecos em cada sítio da rede envolvendo NVPF. Por fim, serão apresentadas as energias de solução para a

incorporação dos íons RE^{3+} no fluorofosfato de sódio e vanádio e quais os defeitos energeticamente favoráveis de ocorrer e os menos favoráveis de ocorrer nessa estrutura.

5.3.3. Incorporação dos dopantes trivalentes RE^{3+} (RE=Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Ho, Er, Yb) no fluorofosfato de sódio e vanádio $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$

Os processos de incorporação dos dopantes trivalentes RE^{3+} no fluorofosfato de sódio e vanádio $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ foram investigados nessa seção, mantendo sempre a neutralidade das cargas, bem como a conservação do número de sítios em cada reação de estado sólido. Utilizou-se da notação de Kroger-Vink [108] para descrever essas reações, na tabela 10 encontra-se as possíveis reações desenvolvidas para $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ quando incorporados os dopantes terras raras RE^{3+} (RE = Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Ho, Er, Yb).

A energia de solução foi obtida conforme descrito anteriormente, seção 4.4, equação 19, em que a energia de solução é normalizada por número de dopante, ou seja, calculando a diferença entre as energias dos produtos pelos reagentes e o resultado obtido é dividido pelo número de dopantes envolvidos na reação. Utilizou-se, na obtenção da energia de solução, alguns resultados já obtidos anteriormente, sendo eles, a energia de rede dos óxidos e fluoretos precursores (tabela 6) a energia de formação dos defeitos extrínsecos pontuais isolados (tabela 7) e a energia da rede dos óxidos e fluoretos dos íons terras raras trivalentes (tabela 8) em que todas essas energias foram obtidas a uma temperatura de 0 K.

Tabela 10: Esquema de reação considerado devido à incorporação de RE^{3+} ($RE = Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Ho, Er, Yb$) na estrutura $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$.

Sítio	Compensação de carga	Mecanismo de reação
Na^+	Na vacância	$0.25RE_2O_3 + 0.5REF_3 + 3Na_{Na}$ $\rightarrow RE^{\bullet\bullet}_{Na} + 2V'_{Na} + 0.75Na_2O + 1.5NaF$
	V vacância	$RE_2O_3 + REF_3 + 3Na_{Na} + 2V_V$ $\rightarrow 3RE^{\bullet\bullet}_{Na} + 2V'''_V + 1.5Na_2O + VF_3 + 0.5V_2O_3$
	P vacância	$RE_2O_3 + 3REF_3 + 5Na_{Na} + 2P_P$ $\rightarrow 5RE^{\bullet\bullet}_{Na} + 2V''''_P + 0.5Na_2O + 4NaF + PF_5$ $+ 0.5P_2O_5$
	O intersticial	$1.5RE_2O_3 + REF_3 + 4Na_{Na} \rightarrow 4RE^{\bullet\bullet}_{Na} + 4O''_i + 0.5Na_2O + 3NaF$
	F intersticial	$0.5RE_2O_3 + REF_3 + 2Na_{Na} + O_O + 2F_F$ $\rightarrow 2RE^{\bullet\bullet}_{Na} + 4F'_i + 0.5Na_2O + NaF$
	Anti-sítio (Na''_V)	$0.25RE_2O_3 + 0.5REF_3 + Na_{Na} + V_V$ $\rightarrow RE^{\bullet\bullet}_{Na} + Na''_V + 0.5VF_3 + 0.25V_2O_3$
	Anti-sítio (Na''''_P)	$0.5RE_2O_3 + REF_3 + Na_{Na} + P_P$ $\rightarrow 2RE^{\bullet\bullet}_{Na} + Na''''_P$ $+ 0.5NaF + 0.5PF_5 + 0.25Na_2O + 0.25P_2O_5$
	Anti-sítio (V''_P)	$0.25RE_2O_3 + 0.5REF_3 + Na_{Na} + P_P + 0.25V_2O_3 + 0.5VF_3$ $\rightarrow RE^{\bullet\bullet}_{Na} + V''_P + 0.25Na_2O + 0.25P_2O_5 + 0.5PF_5$ $+ 0.5NaF$
	V^{3+}	$RE_2O_3 + REF_3 + 3V_V \rightarrow 3RE_V + VF_3 + V_2O_3$
	P^{5+}	Na intersticial
V intersticial		$1.5RE_2O_3 + 3REF_3 + 6P_P + V_2O_3 + 2VF_3$ $\rightarrow 6RE''_P + 4V'''_i + 3PF_5 + 1.5P_2O_5$
P intersticial		$\frac{5}{3}RE_2O_3 + \frac{5}{3}REF_3 + 5P_P \rightarrow 5RE''_P + 2P_i'''''' + PF_5 + P_2O_5$
O vacância		$0.5RE_2O_3 + REF_3 + 2P_P + O_O + 2F_F$ $\rightarrow 2RE''_P + 2V''_O + 0.5P_2O_5 + PF_5$
F vacância		$0.5RE_2O_3 + REF_3 + 2P_P + 2F_F + O_O \rightarrow 2RE''_P + 4V''_F + 0.5P_2O_5 + PF_5$
Anti-sítio (P''''_{Na})		$0.5RE_2O_3 + REF_3 + P_P + Na_{Na}$ $\rightarrow 2RE''_P + P''''_{Na} + 0.25Na_2O + 0.5NaF + 0.5PF_5$ $+ 0.25P_2O_5$
Anti-sítio (P''''_V)		$RE_2O_3 + 2REF_3 + 4P_P + 2V_V + 2O_O \rightarrow 4RE''_P + 2P''''_V + P_2O_5 + 2VF_3$
Anti-sítio (V''_{Na})	$0.5RE_2O_3 + REF_3 + P_P + Na_{Na} + 0.5V_2O_3 + VF_3$ $\rightarrow 2RE''_P + 2V''_{Na} + 0.5Na_2O + 0.5P_2O_5 + NaF + PF_5$	

Além das energias mencionadas anteriormente para a obtenção da energia de solução para cada dopante RE^{3+} , é necessária a energia de formação da rede para os diferentes tipos de defeitos extrínsecos em cada sítio da rede envolvidos na estrutura $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$. Essas energias de formações dos defeitos, ou o gasto energético necessário para substituir o dopante nos sítios de sódio, vanádio e fósforo são obtidas considerando as incorporações dos íons trivalentes em cada sítio.

Ao incorporar um dopante trivalente no sítio de sódio é gerado um excesso de carga positiva (2+), faz-se necessário criar um defeito que neutralize o cristal, tal defeito deve ter uma carga negativa. Da mesma forma, quando incorporado um dopante no sítio de fósforo é gerado um excesso de carga negativa (2-), necessitando de um defeito positivo para compensar o excesso de carga gerado pelo dopante. Por fim, quando incorporado um dopante no sítio de vanádio, tem-se uma incorporação isovalente, já mencionada anteriormente, não havendo um excesso de carga, para esse caso, e não necessitando de qualquer tipo de criação de defeito para neutralizar o cristal.

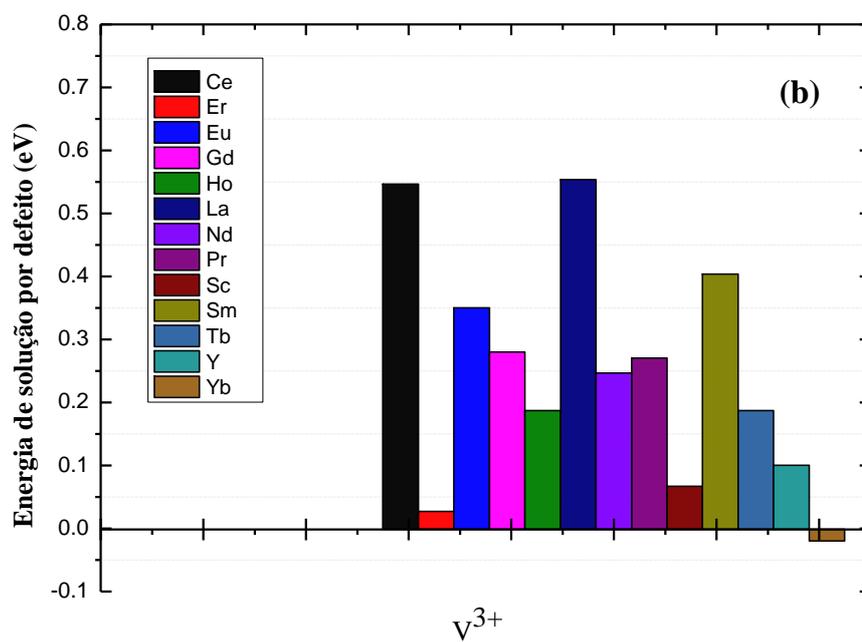
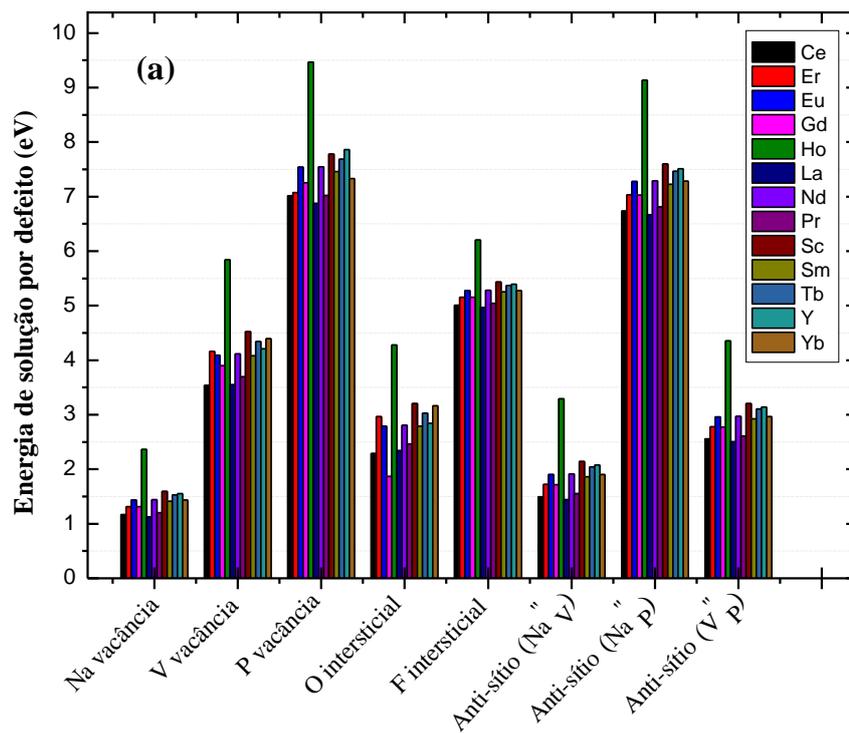
A neutralização da carga do íon dopado ocorre utilizando-se de defeitos intrínsecos com carga efetiva oposta, como vacância de sódio, de vanádio e de fósforo, interstício de oxigênio e flúor e anti-sítios (Na ocupando os sítios de V ou P, ou do V ocupando o sítio de P) quando dopado no sítio de Na^+ . Quando o dopante ocupa o sítio de fósforo, P^{5+} , a carga efetiva resultante é negativa e utiliza-se de defeitos intrínsecos com carga efetiva positiva para neutralizá-la, como interstícios de sódio, vanádio e fósforo, vacâncias de oxigênio e flúor e anti-sítios (V ocupando o sítio de Na e P ocupando os sítios de Na ou V). Esses mecanismos são inseridos utilizando as reações de estado sólido escritas através das notações de Kroger-Vink [108].

Na tabela 11, abaixo, se encontra todas as energias de formação de todos os defeitos extrínsecos (terras raras), utilizados neste trabalho, nos sítios de sódio, vanádio e fósforo que envolvem a estrutura $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$.

Tabela 11: Energia (eV) de formação por dopante trivalente nos sítios de sódio, vanádio e fósforo.

Energia (eV)			
RE^{3+}	RE^{**}_{Na}	RE_V	RE''_P
Ce^{3+}	-31,17	13,07	114,66
Er^{3+}	-34,23	8,44	109,85
Eu^{3+}	-31,52	11,59	113,01
Gd^{3+}	-32,28	11,09	112,43
Ho^{3+}	-29,63	10,40	111,18
La^{3+}	-30,79	13,43	115,98
Nd^{3+}	-30,61	12,36	113,92
Pr^{3+}	-31,15	12,55	114,02
Sc^{3+}	-35,82	6,29	105,19
Sm^{3+}	-32,22	11,97	113,62
Tb^{3+}	-31,95	10,58	111,57
Y^{3+}	-32,99	9,68	111,10
Yb^{3+}	-34,50	7,74	108,91

Após a obtenção de todas as energias de formação, faz-se uso da equação 19, seção 4.4, para a obtenção das energias de solução para a incorporação dos íons RE^{3+} nos sítios de Na^+ , V^{3+} e P^{5+} na estrutura $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$. Os resultados obtidos para as energias de solução de cada um dos dopantes estão apresentados na figura 8 em forma de gráfico para uma melhor análise.



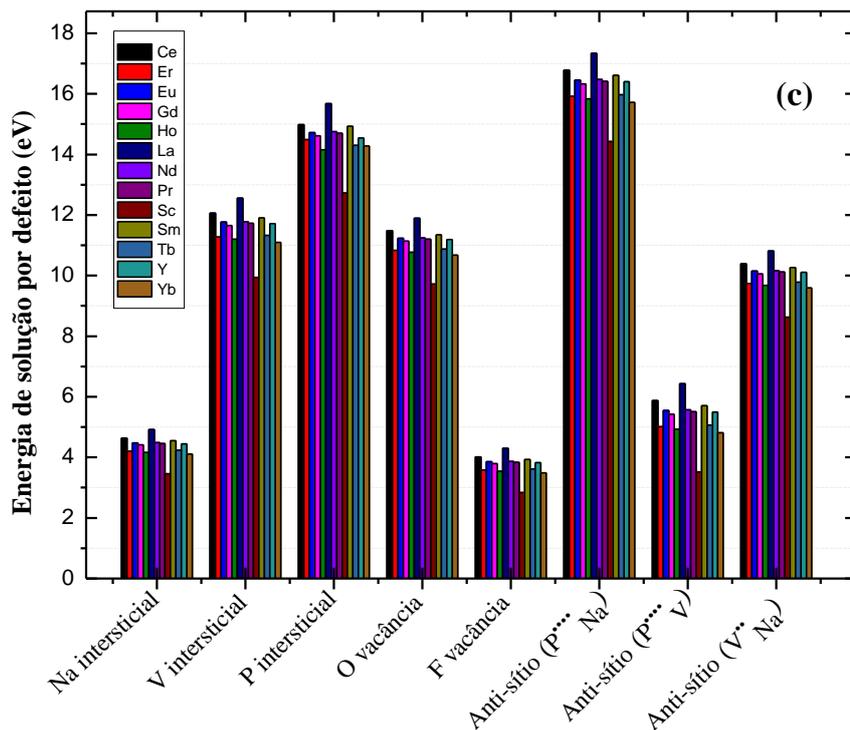


Figura 9: Energias de solução para a incorporação dos íons RE^{3+} nos sítios de Na^+ (a), V^{3+} (b) e P^{5+} (c), respectivamente, para a estrutura do $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$.

Analisando a figura 8, utilizando como base o menor valor para a energia de solução, pode-se observar que todos os íons terras raras trivalentes são mais prováveis de serem substituídos no sítio de vanádio. Para esse caso, não é necessário mecanismos de compensação de cargas, uma vez que as cargas dos íons envolvidos nesse processo de formação de defeitos são iguais. Entretanto, os mecanismos que envolvem a incorporação dos íons terras raras trivalentes nos sítios de fósforos são poucos prováveis de ocorrer. Nesse caso, tem-se a necessidade de formar defeitos que serão envolvidos nos mecanismos de compensação de carga, sendo o mais provável a incorporação do íon trivalente no sítio de fósforo compensado por vacância de F e o menos provável envolve mecanismo de compensação de cargas por anti-sítio de $P_{Na}^{••••}$.

Observa-se que à medida que o raio iônico do íon dopante aumenta, os valores relacionados à energia de solução decrescem. Tal efeito já foi discutido por outros autores [134], em que esses pesquisadores afirmaram que à medida que o raio do íon dopante se aproxima do íon dopado, há uma redução do custo energético entre os íons, uma vez que há um aumento na eletronegatividade envolvendo as cargas dos íons durante a formação do defeito.

Verificando todos os valores para as energias de solução dos íons trivalentes, figura 8, tem-se que a menor energia de solução, quando comparados com os outros tipos de defeito, é para a incorporação do itérbio (Yb^{3+}) no sítio de vanádio, em seguida o érbio (Er^{3+}), com energias de solução de $-0,02$ eV/def e $0,03$ eV/def, respectivamente. Os íons trivalentes com maior custo energético, quando comparados com os outros tipos de defeito, para ser incorporado no NVPF é o lantânio (La^{3+}), em seguida o cério (Ce^{3+}), com energias de solução de $17,34$ eV/def e $16,78$ eV/def, respectivamente.

Pode-se explicar, em termos dos raios iônicos dos dopantes e dos íons hospedeiros, a preferência para a incorporação dos íons terras raras trivalentes nos sítios de V na matriz $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$. Os íons da rede hospedeira, sódio, vanádio e fósforo, apresentam raios iônicos de $0,95$ Å, $0,74$ Å e $0,38$ Å, respectivamente. Os íons trivalentes terra raras apresentam raios iônicos que variam de $0,68$ Å e $1,03$ Å. A menor energia de solução para a configuração envolvendo a incorporação do Yb no sítio de sódio é devido à grande semelhança entre os seus raios iônicos, gerando pouca deformação na rede quando ocorre a substituição.

Essa explicação é levada em consideração devido ao fato das substituições dos íons dopantes terras raras trivalentes na matriz $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ serem feitas relacionando todos os mecanismos de compensação de cargas nos sítios de V. Com a obtenção das energias de solução para a incorporação dos íons RE^{3+} na matriz do NVPF, observou-se que os dopantes com menor custo energético possuem raios iônicos próximos aos raios iônicos dos íons dopados, como ocorre com o raio iônico do vanádio, ocasionado uma menor perturbação na rede, que é gerada quando substitui o dopante na matriz da estrutura do material trabalhado.

Liu *et al.* [63] estudaram o melhoramento da condutividade eletrônica intrínseca e a mobilidade dos íons de Na do $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, introduzindo uma quantidade moderada de Y (ítrio) para substituir os sítios de V na estrutura cristalina desse material através do procedimento sol-gel. Até então, poucos estudos haviam sido realizados sobre a substituição de V por íons terras raras em NVPF. A amostra dopada com 5% mol de Y forneceu uma capacidade de descarga de $121,3 \text{ mAhg}^{-1}$, que estava muito próxima da capacidade específica teórica, além de melhorar significativamente o desempenho eletroquímico e a estabilidade cíclica de NVPF.

A escolha do ítrio (Y) para a realização do trabalho de Liu *et al.* [63] foi feita devido ao fato desse íon terra rara ter um raio relativamente grande e ser um material que possui uma alta afinidade pelo oxigênio, além disso, o Y tem sido relatado como um excelente dopante para materiais catódicos de $LiCoO_2$ em baterias de íons de lítio [135]–[138].

Bi *et al.* [139] utilizaram o lantânio (La) como dopante para substituir os sítios de V na rede do $Na_3V_2(PO_4)_3$, nesse trabalho os pesquisadores utilizaram os métodos sol-gel e redução térmica de carbono. Foi obtido, por meio dessa dopagem, uma redução significativa na resistência interna e um aumento na mobilidade rápida do Na^+ . Com a adição de 2% de La^{3+} , o material apresentou um excelente desempenho cíclico, uma alta capacidade reversível inicial de $105,4 \text{ mAhg}^{-1}$ a $0,2 \text{ C}$ e um excelente desempenho de taxa de $92,6 \text{ mAhg}^{-1}$ a 30 C .

Nesta dissertação, o La^{3+} utilizado como dopante para substituir o sítio de V^{3+} na rede do $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ teve uma energia de solução de $0,55 \text{ eV/def}$. A mesma energia de solução foi obtida para o Ce^{3+} quando dopado no sítio de V^{3+} . Os dois dopantes obtiveram os maiores valores de energia de solução quando comparados com os outros íons terras raras utilizados como dopantes no sítio de V^{3+} .

Quando introduzido o íon Y^{3+} no sítio de V^{3+} na matriz do NVPF, neste trabalho, foi obtido uma energia de solução de $0,10 \text{ eV/def}$, possuindo um excelente custo energético em comparado com os outros íons terras raras, ficando atrás apenas do Yb^{3+} , Er^{3+} e Sc^{3+} que possuem energias de solução de $-0,02 \text{ eV/def}$, $0,03 \text{ eV/def}$ e $0,07 \text{ eV/def}$, respectivamente.

Os resultados obtidos utilizando o método de simulação atomística mostram que ainda é possível melhorar a condutividade eletrônica intrínseca e a mobilidade dos íons de Na do fluorofosfato de sódio e vanádio, além das capacidades reversíveis iniciais e o desempenho de ciclagem para as baterias de íons de sódio. Os resultados obtidos para os íons terras raras Yb^{3+} , Er^{3+} e Sc^{3+} , revelaram ser resultados bastante promissores para possíveis aplicações desses dopantes no $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ e terem, por conseguinte, possíveis aplicações em baterias de íons de sódio.

Para os outros dopantes trivalentes terras raras estudados neste trabalho não foi encontrado trabalhos simulados e experimentais que abordassem como e onde os dopantes incorporam na rede do $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$. Levando em consideração que o

modelo utilizado está de acordo com os trabalhos citados anteriormente, acredita-se no bom potencial de previsão do mesmo.

6. CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

6.1. Conclusões

Neste trabalho foi realizado um estudo sobre as propriedades estruturais e de defeitos do fluorofosfato de sódio e vanádio $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ através do uso de simulação computacional atomística estática por meio do programa GULP [50].

A primeira parte deste trabalho concentrou-se em obter os parâmetros do potencial que melhor descrevessem os parâmetros de rede e parâmetros físicos. Os parâmetros obtidos se mostraram eficientes no que diz respeito em reproduzir a estrutura desejada.

No passo seguinte foram estudados os defeitos intrínsecos na rede do $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$. Os defeitos mais prováveis foram os defeitos do tipo Frenkel de Na, Anti-Schottky para Na_2O e Schottky para NaF. Por possuir canais com rápida migração de Na^+ e uma estrutura 3D aberta, além das duas posições diferentes para os íons de sódio, em que uma está totalmente ocupada e a outra parcialmente ocupada, já se esperava que os resultados para os defeitos intrínsecos relacionados com a presença de Na no $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ fossem os mais energeticamente favoráveis que ocorressem nessa estrutura.

Em seguida foram estudados os efeitos da inserção dos íons trivalentes terras raras RE^{3+} ($RE=Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Ho, Er, Yb$) na matriz do $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$, com o intuito de construir um trabalho mais amplo do que os trabalhos experimentais presentes na literatura. Observou-se que todos os íons trivalentes terras raras estudados tiveram melhores resultados quando incorporados no sítio de vanádio, dos quais os melhores resultados obtidos foram para a incorporação do Yb^{3+} e Er^{3+} no sítio de V^{3+} .

Até o momento da conclusão deste trabalho, poucos foram os trabalhos experimentais publicados referentes à incorporação dos dopantes terras raras na matriz $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$. Liu *et al.* [63] obtiveram excelentes resultados ao incorporar Y^{3+} no sítio de V^{3+} no NVPF. A introdução de La^{3+} na estrutura $Na_3V_2(PO_4)_3$ do tipo NASICON, feita por Bi *et al.* [139], também se mostrou eficaz para a inserção desse material em baterias de íons de sódio.

6.2. Perspectivas

Pesquisas sobre o fluorofosfato de sódio e vanádio $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ ainda são necessárias para uma melhor compreensão da relação entre as propriedades cinéticas e o desempenho eletroquímico em uma bateria de íons de sódio. Com o intuito de auxiliar novos trabalhos sobre o $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$, pretende-se continuar com a aplicação da modelagem computacional nessa estrutura. Entre os estudos a serem realizados, destacam-se:

- i. Obter a energia de migração dos íons de Na na estrutura $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$, com o intuito de prever a condutividade iônica desse material.
- ii. Calcular a energia de solução com a diferença na proporção dos óxidos e fluoretos de partida.
- iii. Simular o par redox V^{4+}/V^{5+} , com o objetivo de obter informações sobre a extração/inserção de N^+ na matriz $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$.

REFERÊNCIAS

- [1] J. Xu, S. Dou, H. Liu, and L. Dai, “Cathode materials for next generation lithium ion batteries,” *Nano Energy*, vol. 2, no. 4, pp. 439–442, Jul. 2013, doi: 10.1016/j.nanoen.2013.05.013.
- [2] M. Meinshausen *et al.*, “Greenhouse-gas emission targets for limiting global warming to 2 °C,” *Nature 2009 458:7242*, vol. 458, no. 7242, pp. 1158–1162, Apr. 2009, doi: 10.1038/nature08017.
- [3] J. Xie and Y. C. Lu, “A retrospective on lithium-ion batteries,” *Nature Communications*, vol. 11, no. 1. Nature Research, Dec. 01, 2020. doi: 10.1038/s41467-020-16259-9.
- [4] J. Heath, H. Chen, and M. S. Islam, “MgFeSiO₄ as a potential cathode material for magnesium batteries: Ion diffusion rates and voltage trends,” *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 5, no. 25, pp. 13161–13167, 2017, doi: 10.1039/c7ta03201c.
- [5] M. Armand and J. M. Tarascon, “Building better batteries,” *Nature 2008 451:7179*, vol. 451, no. 7179, pp. 652–657, Feb. 2008, doi: 10.1038/451652a.
- [6] D. Larcher and J. M. Tarascon, “Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage,” *Nature Chemistry 2014 7:1*, vol. 7, no. 1, pp. 19–29, Nov. 2014, doi: 10.1038/nchem.2085.
- [7] J. M. Tarascon and M. Armand, “Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries,” *Materials for Sustainable Energy: A Collection of Peer-Reviewed Research and Review Articles from Nature Publishing Group*, pp. 171–179, Jan. 2010, doi: 10.1142/9789814317665_0024.
- [8] Z. Peng *et al.*, “Graphene-based ultrathin microporous carbon with smaller sulfur molecules for excellent rate performance of lithium–sulfur cathode,” *Journal of Power Sources*, vol. 282, pp. 70–78, May 2015, doi: 10.1016/J.JPOWSOUR.2015.01.180.
- [9] W. Fang, H. Zhao, Y. Xie, J. Fang, J. Xu, and Z. Chen, “Facile Hydrothermal Synthesis of VS₂/Graphene Nanocomposites with Superior High-Rate Capability as Lithium-Ion Battery Cathodes,” *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 7, no. 23, pp. 13044–13052, Jun. 2015, doi: 10.1021/ACSAMI.5B03124/ASSET/IMAGES/ACSAMI.5B03124.SOCIAL.JPEG_V03.

- [10] C. X. Zu and H. Li, "Thermodynamic analysis on energy densities of batteries," *Energy & Environmental Science*, vol. 4, no. 8, pp. 2614–2624, Aug. 2011, doi: 10.1039/C0EE00777C.
- [11] T. K. Pietrzak, P. E. Kruk-Fura, P. J. Mikołajczuk, and J. E. Garbarczyk, "Syntheses and nanocrystallization of NaF–M₂O₃–P₂O₅ NASICON-like phosphate glasses (M = V, Ti, Fe)," *International Journal of Applied Glass Science*, vol. 11, no. 1, pp. 87–96, Jan. 2020, doi: 10.1111/ijag.13643.
- [12] J.-J. Kim, K. Yoon, I. Park, and K. Kang, "Progress in the Development of Sodium-Ion Solid Electrolytes," *Small Methods*, vol. 1, no. 10, p. 1700219, Oct. 2017, doi: 10.1002/SMTD.201700219.
- [13] V. Palomares, P. Serras, I. Villaluenga, K. B. Hueso, J. Carretero-González, and T. Rojo, "Na-ion batteries, recent advances and present challenges to become low cost energy storage systems," *Energy & Environmental Science*, vol. 5, no. 3, pp. 5884–5901, Mar. 2012, doi: 10.1039/C2EE02781J.
- [14] W. Song *et al.*, "Mechanistic investigation of ion migration in Na₃V₂(PO₄)₂F₃ hybrid-ion batteries," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 17, no. 1, pp. 159–165, Dec. 2014, doi: 10.1039/C4CP04649H.
- [15] M. D. Slater, D. Kim, E. Lee, and C. S. Johnson, "Sodium-Ion Batteries," *Advanced Functional Materials*, vol. 23, no. 8, pp. 947–958, Feb. 2013, doi: 10.1002/ADFM.201200691.
- [16] B. A. Goldmann, M. J. Clarke, J. A. Dawson, and M. S. Islam, "Atomic-scale investigation of cation doping and defect clustering in the anti-perovskite Na₃OCl sodium-ion conductor," *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, doi: 10.1039/d1ta07588h.
- [17] J. A. Dawson, H. Chen, and M. Saiful Islam, "Composition Screening of Lithium- and Sodium-Rich Anti-Perovskites for Fast-Conducting Solid Electrolytes," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 122, no. 42, pp. 23978–23984, Oct. 2018, doi: 10.1021/acs.jpcc.8b08208.
- [18] A. Manthiram and J. B. Goodenough, "Lithium insertion into Fe₂(SO₄)₃ frameworks," *Journal of Power Sources*, vol. 26, no. 3–4, pp. 403–408, May 1989, doi: 10.1016/0378-7753(89)80153-3.
- [19] J. Janek and W. G. Zeier, "A solid future for battery development," *Nature Energy* 2016 1:9, vol. 1, no. 9, pp. 1–4, Sep. 2016, doi: 10.1038/nenergy.2016.141.

- [20] M. D. Tikekar, S. Choudhury, Z. Tu, and L. A. Archer, "Design principles for electrolytes and interfaces for stable lithium-metal batteries," *Nature Energy* 2016 1:9, vol. 1, no. 9, pp. 1–7, Sep. 2016, doi: 10.1038/nenergy.2016.114.
- [21] J. C. Bachman *et al.*, "Inorganic Solid-State Electrolytes for Lithium Batteries: Mechanisms and Properties Governing Ion Conduction," *Chemical Reviews*, vol. 116, no. 1, pp. 140–162, Jan. 2016, doi: 10.1021/ACS.CHEMREV.5B00563/SUPPL_FILE/CR5B00563_SI_001.PDF.
- [22] K. Kerman, A. Luntz, V. Viswanathan, Y.-M. Chiang, and Z. Chen, "Review—Practical Challenges Hindering the Development of Solid State Li Ion Batteries," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 164, no. 7, pp. A1731–A1744, Jun. 2017, doi: 10.1149/2.1571707JES/XML.
- [23] W. Zhou, Y. Li, S. Xin, and J. B. Goodenough, "Rechargeable Sodium All-Solid-State Battery," *ACS Central Science*, vol. 3, no. 1, pp. 52–57, Jan. 2017, doi: 10.1021/ACSCENTSCI.6B00321/SUPPL_FILE/OC6B00321_SI_001.PDF.
- [24] W. D. Richards *et al.*, "Design and synthesis of the superionic conductor Na₁₀SnP₂S₁₂," *Nature Communications* 2016 7:1, vol. 7, no. 1, pp. 1–8, Mar. 2016, doi: 10.1038/ncomms11009.
- [25] K. B. Hueso, M. Armand, and T. Rojo, "High temperature sodium batteries: status, challenges and future trends," *Energy & Environmental Science*, vol. 6, no. 3, pp. 734–749, Feb. 2013, doi: 10.1039/C3EE24086J.
- [26] A. Ponrouch *et al.*, "Towards high energy density sodium ion batteries through electrolyte optimization," *Energy & Environmental Science*, vol. 6, no. 8, pp. 2361–2369, Jul. 2013, doi: 10.1039/C3EE41379A.
- [27] D. Kundu, E. Talaie, V. Duffort, and L. F. Nazar, "The Emerging Chemistry of Sodium Ion Batteries for Electrochemical Energy Storage," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 54, no. 11, pp. 3431–3448, Mar. 2015, doi: 10.1002/ANIE.201410376.
- [28] L. Yang, W. Wang, M. Hu, J. Shao, and R. Lv, "Ultrahigh rate binder-free Na₃V₂(PO₄)₃/carbon cathode for sodium-ion battery," *Journal of Energy Chemistry*, vol. 27, no. 5, pp. 1439–1445, Sep. 2018, doi: 10.1016/J.JECHEM.2017.08.021.
- [29] L. Tang *et al.*, "CNT-Decorated Na₄Mn₂Co(PO₄)₂P₂O₇ Microspheres as a Novel High-Voltage Cathode Material for Sodium-Ion Batteries," *ACS Applied*

- Materials and Interfaces*, vol. 11, no. 31, pp. 27813–27822, Aug. 2019, doi: 10.1021/ACSAMI.9B07595/SUPPL_FILE/AM9B07595_SI_001.PDF.
- [30] K. Chihara, A. Kitajou, I. D. Gocheva, S. Okada, and J. I. Yamaki, “Cathode properties of $\text{Na}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ [M = Ti, Fe, V] for sodium-ion batteries,” *Journal of Power Sources*, vol. 227, pp. 80–85, 2013, doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.10.034.
- [31] M. S. Islam and C. A. J. Fisher, “Lithium and sodium battery cathode materials: computational insights into voltage, diffusion and nanostructural properties,” *Chemical Society Reviews*, vol. 43, no. 1, pp. 185–204, Dec. 2013, doi: 10.1039/C3CS60199D.
- [32] Z. Liu *et al.*, “Local structure and dynamics in the Na ion battery positive electrode material $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$,” *Chemistry of Materials*, vol. 26, no. 8, pp. 2513–2521, Apr. 2014, doi: 10.1021/CM403728W/SUPPL_FILE/CM403728W_SI_001.PDF.
- [33] L. Huang, J. Cheng, X. Li, and B. Wang, “Electrode nanomaterials for room temperature sodium-ion batteries: A review,” *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 15, no. 9. American Scientific Publishers, pp. 6295–6307, Sep. 01, 2015. doi: 10.1166/jnn.2015.11122.
- [34] N. Pianta, D. Locatelli, and R. Ruffo, “Cycling properties of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ as positive material for sodium-ion batteries”, doi: 10.1007/s11581-021-04015-y/Published.
- [35] R. K. B. Gover, A. Bryan, P. Burns, and J. Barker, “The electrochemical insertion properties of sodium vanadium fluorophosphate, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$,” *Solid State Ionics*, vol. 177, no. 17–18, pp. 1495–1500, Jul. 2006, doi: 10.1016/J.SSI.2006.07.028.
- [36] W. Song and S. Liu, “A sodium vanadium three-fluorophosphate cathode for rechargeable batteries synthesized by carbothermal reduction,” *Solid State Sciences*, vol. 15, pp. 1–6, Jan. 2013, doi: 10.1016/J.SOLIDSTATESCIENCES.2012.09.012.
- [37] R. Berthelot, D. Carlier, and C. Delmas, “Electrochemical investigation of the $\text{P}_2\text{-Na}_x\text{CoO}_2$ phase diagram,” *Nature Materials 2010 10:1*, vol. 10, no. 1, pp. 74–80, Dec. 2010, doi: 10.1038/nmat2920.

- [38] H. Kim *et al.*, “Ab initio study of the sodium intercalation and intermediate phases in Na_{0.44}MnO₂ for sodium-ion battery,” *Chemistry of Materials*, vol. 24, no. 6, pp. 1205–1211, Mar. 2012, doi: 10.1021/CM300065Y.
- [39] N. Yabuuchi, H. Yoshida, and S. Komaba, “Crystal structures and electrode performance of alpha-NaFeO₂ for rechargeable sodium batteries,” *Electrochemistry*, vol. 80, no. 10, pp. 716–719, Oct. 2012, doi: 10.5796/ELECTROCHEMISTRY.80.716.
- [40] J. Kim *et al.*, “Unexpected discovery of low-cost maricite NaFePO₄ as a high-performance electrode for Na-ion batteries,” *Energy and Environmental Science*, vol. 8, no. 2, pp. 540–545, Feb. 2015, doi: 10.1039/C4EE03215B.
- [41] K. Chihara, A. Kitajou, I. D. Gocheva, S. Okada, and J. I. Yamaki, “Cathode properties of Na₃M₂(PO₄)₂F₃ [M = Ti, Fe, V] for sodium-ion batteries,” *Journal of Power Sources*, vol. 227, pp. 80–85, Apr. 2013, doi: 10.1016/J.JPOWSOUR.2012.10.034.
- [42] P. R. Kumar, Y. H. Jung, C. H. Lim, and D. K. Kim, “Na₃V₂O_{2x}(PO₄)₂F_{3-2x}: a stable and high-voltage cathode material for aqueous sodium-ion batteries with high energy density,” *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 3, no. 12, pp. 6271–6275, Mar. 2015, doi: 10.1039/C5TA00980D.
- [43] J. Z. Guo *et al.*, “High-Energy/Power and Low-Temperature Cathode for Sodium-Ion Batteries: In Situ XRD Study and Superior Full-Cell Performance,” *Advanced Materials*, vol. 29, no. 33, Sep. 2017, doi: 10.1002/ADMA.201701968.
- [44] Q. Liu *et al.*, “Carbon-coated Na₃V₂(PO₄)₂F₃ nanoparticles embedded in a mesoporous carbon matrix as a potential cathode material for sodium-ion batteries with superior rate capability and long-term cycle life,” *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 3, no. 43, pp. 21478–21485, 2015, doi: 10.1039/C5TA05939A.
- [45] B. Jiang, S. Hu, M. Wang, X. Ouyang, and Z. Gong, “Synthesis and electrochemical performance of La-doped Li₃V_{2-x}La_x(PO₄)₃ cathode materials for lithium batteries,” *Rare Metals*, vol. 30, no. 2, pp. 115–119, Apr. 2011, doi: 10.1007/S12598-011-0208-6.
- [46] J. W. Zhao, Y. Z. Li, L. J. Chen, and G. Y. Yang, “Research progress on polyoxometalate-based transition-metal–rare-earth heterometallic derived materials: synthetic strategies, structural overview and functional applications,”

- Chemical Communications*, vol. 52, no. 24, pp. 4418–4445, Mar. 2016, doi: 10.1039/C5CC10447E.
- [47] S. LUO, Y. TIAN, H. LI, K. SHI, Z. TANG, and Z. ZHANG, “Influence of lanthanum doping on performance of LiFePO₄ cathode materials for lithium-ion batteries,” *Journal of Rare Earths*, vol. 28, no. 3, pp. 439–442, Jun. 2010, doi: 10.1016/S1002-0721(09)60129-0.
- [48] Z. J. Wu and Y. Zhou, “Effect of Ce-doping on the structure and electrochemical performance of lithium trivanadate prepared by a citrate sol-gel method,” *Journal of Power Sources*, vol. 199, pp. 300–307, Feb. 2012, doi: 10.1016/J.JPOWSOUR.2011.10.066.
- [49] M. Serhan *et al.*, “Total iron measurement in human serum with a smartphone,” *AIChE Annual Meeting, Conference Proceedings*, vol. 2019-November, 2019, doi: 10.1039/X0XX00000X.
- [50] J. D. Gale, “GULP: A computer program for the symmetry-adapted simulation of solids,” *Journal of the Chemical Society - Faraday Transactions*, vol. 93, no. 4, pp. 629–637, Feb. 1997, doi: 10.1039/A606455H.
- [51] H. Y. P. Hong, “Crystal structures and crystal chemistry in the system Na_{1+x}Zr₂Si₆P_{3-x}O₁₂,” *Materials Research Bulletin*, vol. 11, no. 2, pp. 173–182, Feb. 1976, doi: 10.1016/0025-5408(76)90073-8.
- [52] J. B. Goodenough, H. Y. P. Hong, and J. A. Kafalas, “Fast Na⁺-ion transport in skeleton structures,” *Materials Research Bulletin*, vol. 11, no. 2, pp. 203–220, Feb. 1976, doi: 10.1016/0025-5408(76)90077-5.
- [53] J. P. Boilot, J. P. Salanié, G. Desplanches, and D. le Potier, “Phase transformation in Na_{1+x}Si₆Zr₂P_{3-x}O₁₂ compounds,” *Materials Research Bulletin*, vol. 14, no. 11, pp. 1469–1477, Nov. 1979, doi: 10.1016/0025-5408(79)90091-6.
- [54] D. T. Qui, J. J. Capponi, J. C. Joubert, and R. D. Shannon, “Crystal structure and ionic conductivity in Na₄Zr₂Si₃O₁₂,” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 39, no. 2, pp. 219–229, Sep. 1981, doi: 10.1016/0022-4596(81)90335-2.
- [55] J. P. Boilot, G. Collin, and P. Colomban, “Crystal structure of the true nasicon: Na₃Zr₂Si₂PO₁₂,” *Materials Research Bulletin*, vol. 22, no. 5, pp. 669–676, May 1987, doi: 10.1016/0025-5408(87)90116-4.

- [56] J. P. Boilot, G. Collin, and P. Colomban, "Relation structure-fast ion conduction in the NASICON solid solution," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 73, no. 1, pp. 160–171, Mar. 1988, doi: 10.1016/0022-4596(88)90065-5.
- [57] A. G. Jolley, D. D. Taylor, N. J. Schreiber, and E. D. Wachsman, "Structural Investigation of Monoclinic-Rhombohedral Phase Transition in Na₃Zr₂Si₂PO₁₂ and Doped NASICON," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 98, no. 9, pp. 2902–2907, Sep. 2015, doi: 10.1111/JACE.13692.
- [58] G. Collin, R. Comes, J. P. Boilot, and P. Colomban, "Disorder of tetrahedra in Nasicon-type structure—I: Na₃Sc₂(PO₄)₃: Structures and ion-ion correlations," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 47, no. 9, pp. 843–854, Jan. 1986, doi: 10.1016/0022-3697(86)90055-7.
- [59] Z. Jian, Y. S. Hu, X. Ji, and W. Chen, "NASICON-Structured Materials for Energy Storage," *Advanced Materials*, vol. 29, no. 20, p. 1601925, May 2017, doi: 10.1002/ADMA.201601925.
- [60] N. Anantharamulu, K. Koteswara Rao, G. Rambabu, B. Vijaya Kumar, V. Radha, and M. Vithal, "A wide-ranging review on Nasicon type materials," *Journal of Materials Science 2011 46:9*, vol. 46, no. 9, pp. 2821–2837, Feb. 2011, doi: 10.1007/S10853-011-5302-5.
- [61] J. M. Clark, P. Barpanda, A. Yamada, and M. S. Islam, "Sodium-ion battery cathodes Na₂FeP₂O₇ and Na₂MnP₂O₇: diffusion behaviour for high rate performance," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 2, no. 30, pp. 11807–11812, Jul. 2014, doi: 10.1039/C4TA02383H.
- [62] P. Serras, V. Palomares, A. Goñi, P. Kubiak, and T. Rojo, "Electrochemical performance of mixed valence Na₃V₂O_{2x}(PO₄)₂F_{3–2x}/C as cathode for sodium-ion batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 241, pp. 56–60, Nov. 2013, doi: 10.1016/J.JPOWSOUR.2013.04.094.
- [63] W. Liu, H. Yi, Q. Zheng, X. Li, and H. Zhang, "Y-Doped Na₃V₂(PO₄)₂F₃ compounds for sodium ion battery cathodes: electrochemical performance and analysis of kinetic properties," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 5, no. 22, pp. 10928–10935, Jun. 2017, doi: 10.1039/C7TA03133E.
- [64] N. Eshraghi, S. Caes, A. Mahmoud, R. Cloots, B. Vertruyen, and F. Boschini, "Sodium vanadium (III) fluorophosphate/carbon nanotubes composite (NVPF/CNT) prepared by spray-drying: good electrochemical performance

- thanks to well-dispersed CNT network within NVPF particles,” *Electrochimica Acta*, vol. 228, pp. 319–324, Feb. 2017, doi: 10.1016/j.electacta.2017.01.026.
- [65] H. Yi, M. Ling, W. Xu, X. Li, Q. Zheng, and H. Zhang, “VSC-doping and VSU-doping of $\text{Na}_3\text{V}_2\text{-xTi}_x(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ compounds for sodium ion battery cathodes: Analysis of electrochemical performance and kinetic properties,” *Nano Energy*, vol. 47, pp. 340–352, May 2018, doi: 10.1016/J.NANOEN.2018.02.053.
- [66] T. Broux *et al.*, “Temperature Dependence of Structural and Transport Properties for $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ and $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_2.5\text{O}_0.5$,” *Chemistry of Materials*, vol. 30, no. 2, pp. 358–365, Jan. 2018, doi: 10.1021/ACS.CHEMMATER.7B03529/ASSET/IMAGES/MEDIUM/CM-2017-03529A_0013.GIF.
- [67] J. M. le Meins, M. P. Crosnier-Lopez, A. Hemon-Ribaud, and G. Courbion, “Phase Transitions in the $\text{Na}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ Family (M = Al^{3+} , V^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ga^{3+}): Synthesis, Thermal, Structural, and Magnetic Studies,” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 148, no. 2, pp. 260–277, 1999, doi: 10.1006/JSSC.1999.8447.
- [68] S. Yuvaraj, W. Oh, and W. S. Yoon, “Recent progress on sodium vanadium fluorophosphates for high voltage sodium-ion battery application,” *Journal of Electrochemical Science and Technology*, vol. 10, no. 1, pp. 1–13, Mar. 2019, doi: 10.5229/JECST.2019.10.1.1.
- [69] W. Song *et al.*, “Investigation of the Sodium Ion Pathway and Cathode Behavior in $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ Combined via a First Principles Calculation,” *Langmuir*, vol. 30, no. 41, pp. 12438–12446, Oct. 2014, doi: 10.1021/LA5025444.
- [70] Z. Jian *et al.*, “Carbon coated $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ as novel electrode material for sodium ion batteries,” *Electrochemistry Communications*, vol. 14, no. 1, pp. 86–89, Jan. 2012, doi: 10.1016/J.ELECOM.2011.11.009.
- [71] B. L. Ellis, W. R. M. Makahnouk, Y. Makimura, K. Toghill, and L. F. Nazar, “A multifunctional 3.5 V iron-based phosphate cathode for rechargeable batteries,” *Nature Materials* 2007 6:10, vol. 6, no. 10, pp. 749–753, Sep. 2007, doi: 10.1038/nmat2007.
- [72] J. Barker, M. Y. Saidi, and J. L. Swoyer, “A sodium-ion cell based on the fluorophosphate compound NaVPO_4F ,” *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 6, no. 1, p. A1, Jan. 2003, doi: 10.1149/1.1523691/XML.

- [73] Q. Ni, Y. Bai, F. Wu, and C. Wu, "Polyanion-Type Electrode Materials for Sodium-Ion Batteries," *Advanced Science*, vol. 4, no. 3, p. 1600275, Mar. 2017, doi: 10.1002/ADVS.201600275.
- [74] I. L. Matts, S. Dacek, T. K. Pietrzak, R. Malik, and G. Ceder, "Explaining Performance-Limiting Mechanisms in Fluorophosphate Na-Ion Battery Cathodes through Inactive Transition-Metal Mixing and First-Principles Mobility Calculations," *Chemistry of Materials*, vol. 27, no. 17, pp. 6008–6015, Sep. 2015, doi: 10.1021/ACS.CHEMMATER.5B02299/ASSET/IMAGES/ACS.CHEMMATER.5B02299.SOCIAL.JPEG_V03.
- [75] W. Song *et al.*, "High-voltage NASICON Sodium Ion Batteries: Merits of Fluorine Insertion," *Electrochimica Acta*, vol. 146, pp. 142–150, Nov. 2014, doi: 10.1016/J.ELECTACTA.2014.09.068.
- [76] W. Song *et al.*, "A study into the extracted ion number for NASICON structured Na₃V₂(PO₄)₃ in sodium-ion batteries," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 16, no. 33, pp. 17681–17687, Jul. 2014, doi: 10.1039/C4CP01821D.
- [77] W. Song *et al.*, "Exploration of ion migration mechanism and diffusion capability for Na₃V₂(PO₄)₂F₃ cathode utilized in rechargeable sodium-ion batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 256, pp. 258–263, Jun. 2014, doi: 10.1016/J.JPOWSOUR.2014.01.025.
- [78] R. A. Shakoor *et al.*, "A combined first principles and experimental study on Na₃V₂(PO₄)₂F₃ for rechargeable Na batteries," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 22, no. 38, pp. 20535–20541, Sep. 2012, doi: 10.1039/C2JM33862A.
- [79] M. Bianchini *et al.*, "Na₃V₂(PO₄)₂F₃ revisited: A high-resolution diffraction study," *Chemistry of Materials*, vol. 26, no. 14, pp. 4238–4247, Jul. 2014, doi: 10.1021/CM501644G/ASSET/IMAGES/CM501644G.SOCIAL.JPEG_V03.
- [80] J. M. le Meins, M. P. Crosnier-Lopez, A. Hemon-Ribaud, and G. Courbion, "Phase Transitions in the Na₃M₂(PO₄)₂F₃ Family (M=Al³⁺, V³⁺, Cr³⁺, Fe³⁺, Ga³⁺): Synthesis, Thermal, Structural, and Magnetic Studies," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 148, no. 2, pp. 260–277, Dec. 1999, doi: 10.1006/JSSC.1999.8447.
- [81] M. Bianchini *et al.*, "Comprehensive investigation of the Na₃V₂(PO₄)₂F₃-NaV₂(PO₄)₂F₃ system by operando high resolution synchrotron X-ray diffraction," *Chemistry of Materials*, vol. 27, no. 8, pp. 3009–3020, Apr. 2015,

doi:

10.1021/ACS.CHEMMATER.5B00361/SUPPL_FILE/CM5B00361_SI_001.PDF.

- [82] T. Jiang, G. Chen, A. Li, C. Wang, and Y. Wei, “Sol–gel preparation and electrochemical properties of Na₃V₂(PO₄)₂F₃/C composite cathode material for lithium ion batteries,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 478, no. 1–2, pp. 604–607, Jun. 2009, doi: 10.1016/J.JALLCOM.2008.11.147.
- [83] Y. Wang *et al.*, “Emerging non-lithium ion batteries,” *Energy Storage Materials*, vol. 4, pp. 103–129, Jul. 2016, doi: 10.1016/J.ENS.M.2016.04.001.
- [84] H. Yi, M. Ling, W. Xu, X. Li, Q. Zheng, and H. Zhang, “VSC-doping and VSU-doping of Na₃V_{2-x}Ti_x(PO₄)₂F₃ compounds for sodium ion battery cathodes: Analysis of electrochemical performance and kinetic properties,” *Nano Energy*, vol. 47, pp. 340–352, May 2018, doi: 10.1016/J.NANOEN.2018.02.053.
- [85] C. Zhu *et al.*, “A High Power-High Energy Na₃V₂(PO₄)₂F₃ Sodium Cathode: Investigation of Transport Parameters, Rational Design and Realization,” *Chemistry of Materials*, vol. 29, no. 12, pp. 5207–5215, Jun. 2017, doi: 10.1021/ACS.CHEMMATER.7B00927/SUPPL_FILE/CM7B00927_SI_001.PDF.
- [86] J. Barker, R. K. B. Gover, P. Burns, and A. J. Bryan, “Hybrid-ion: A lithium-ion cell based on a sodium insertion material,” *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 9, no. 4, p. A190, Feb. 2006, doi: 10.1149/1.2168288/XML.
- [87] J. Barker, R. K. B. Gover, P. Burns, and A. J. Bryan, “Li_{4/3}Ti_{5/3}O₄||Na₃V₂(PO₄)₂F₃: An Example of a Hybrid-Ion Cell Using a Non-graphitic Anode,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 154, no. 9, p. A882, Jul. 2007, doi: 10.1149/1.2756975.
- [88] N. Yabuuchi, K. Kubota, M. Dahbi, and S. Komaba, “Research development on sodium-ion batteries,” *Chemical Reviews*, vol. 114, no. 23, pp. 11636–11682, Dec. 2014, doi: 10.1021/CR500192F/ASSET/IMAGES/CR500192F.SOCIAL.JPEG_V03.
- [89] P. Serras, V. Palomares, and T. Rojo, “High-Voltage Cathodes for Na-Ion Batteries: Sodium– Vanadium Fluorophosphates,” in *Alkali-ion Batteries*, InTech, 2016. doi: 10.5772/62317.
- [90] E. Szliszka, Z. P. Czuba, M. Domino, B. Mazur, G. Zydowicz, and W. Krol, “Ethanollic Extract of Propolis (EEP) Enhances the Apoptosis- Inducing Potential

- of TRAIL in Cancer Cells,” *Molecules*, vol. 14, no. 2, pp. 738–754, Feb. 2009, doi: 10.3390/molecules.
- [91] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, C. Masquelier, and J. B. Goodenough, “Mapping of Transition Metal Redox Energies in Phosphates with NASICON Structure by Lithium Intercalation,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 144, no. 8, pp. 2581–2586, Aug. 1997, doi: 10.1149/1.1837868/XML.
- [92] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, and J. B. Goodenough, “Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 144, no. 4, pp. 1188–1194, Apr. 1997, doi: 10.1149/1.1837571/XML.
- [93] Y. Deng *et al.*, “Crystal Structures, Local Atomic Environments, and Ion Diffusion Mechanisms of Scandium-Substituted Sodium Superionic Conductor (NASICON) Solid Electrolytes,” *Chemistry of Materials*, vol. 30, no. 8, pp. 2618–2630, Apr. 2018, doi: 10.1021/acs.chemmater.7b05237.
- [94] F. Lalère *et al.*, “An all-solid state NASICON sodium battery operating at 200 °C,” *Journal of Power Sources*, vol. 247, pp. 975–980, Feb. 2014, doi: 10.1016/J.JPOWSOUR.2013.09.051.
- [95] S. Shi *et al.*, “Multi-scale computation methods: Their applications in lithium-ion battery research and development*,” *Chinese Physics B*, vol. 25, no. 1, p. 018212, Dec. 2015, doi: 10.1088/1674-1056/25/1/018212.
- [96] M. E. G. Valerio, “Agregacao de defeitos induzida pelo Al³⁺ Em soluções sólidas de fluoreto De cálcio com Yb³⁺ E La³⁺,” Mar. 2012, doi: 10.11606/T.43.1993.TDE-22062012-150022.
- [97] J. D. Gale and A. L. Rohl, “The General Utility Lattice Program (GULP),” *Molecular Simulation*, vol. 29, no. 5, pp. 291–341, Jan. 2003, doi: 10.1080/0892702031000104887.
- [98] P. P. Ewald, “Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale,” *Ann Phys*, vol. 369, no. 3, pp. 253–287, 1921, doi: 10.1002/ANDP.19213690304.
- [99] F. London, “Zur Theorie und Systematik der Molekularkräfte,” *Zeitschrift für Physik*, vol. 63, no. 3–4, pp. 245–279, Mar. 1930, doi: 10.1007/BF01421741.
- [100] M. Born and J. E. Mayer, “Zur Gittertheorie der Ionenkristalle,” *Zeitschrift für Physik*, vol. 75, no. 1–2, pp. 1–18, Jan. 1932, doi: 10.1007/BF01340511.

- [101] B. G. Dick and A. W. Overhauser, "Theory of the Dielectric Constants of Alkali Halide Crystals," *Physical Review*, vol. 112, no. 1, pp. 90–103, 1958, doi: 10.1103/PHYSREV.112.90.
- [102] R. M. Araujo, K. Lengyel, R. A. Jackson, L. Kovács, and M. E. G. Valerio, "A computational study of intrinsic and extrinsic defects in LiNbO₃," *Journal of Physics Condensed Matter*, vol. 19, no. 4, Jan. 2007, doi: 10.1088/0953-8984/19/4/046211.
- [103] C. R. A. Catlow and W. C. Mackrodt, "Theory of simulation methods for lattice and defect energy calculations in crystals," pp. 1–20, 1982, doi: 10.1007/BFB0017928.
- [104] F. Agulló-López, C. R. A. (Charles R. A. Catlow, and P. D. (Peter D. Townsend, *Point defects in materials*. London ;;San Diego: Academic Press, 1988.
- [105] G. Gasparotto *et al.*, "Correlation between the spectroscopic and structural properties with the occupation of Eu³⁺ sites in powdered Eu³⁺ -doped LiTaO₃ prepared by the Pechini method," *Journal of Applied Physics*, vol. 106, no. 6, 2009, doi: 10.1063/1.3204967.
- [106] H. Schmalzried, "Point defects in ternary ionic crystals," *Progress in Solid State Chemistry*, vol. 2, no. C, pp. 265–303, 1965, doi: 10.1016/0079-6786(65)90009-9.
- [107] "Defects and Defect Processes in Nonmetallic Solids - W. Hayes, A. M. Stoneham - Google Livros." <https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=MyQkAwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PT8&dq=HAYES,+W%3B+STONEHAM,+A.M.,+%E2%80%98%E2%80%99Defects+and+Defect+Processes+in+Nonmetallic+Solids%E2%80%99%E2%80%99,+Dover,+2004&ots=yZKKtqUWbd&sig=RpYbc7ol0GXhRicX1FdjL3nuFmM#v=onepage&q=HAYES%2C%20W%3B%20STONEHAM%2C%20A.M.%2C%20%E2%80%98%E2%80%99Defects%20and%20Defect%20Processes%20in%20Nonmetallic%20Solids%E2%80%99%E2%80%99%2C%20Dover%2C%202004&f=false> (accessed Jul. 04, 2022).
- [108] F. A. Kröger and H. J. Vink, "The origin of the fluorescence in self-activated ZnS, CdS, and ZnO," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 22, no. 2, pp. 250–252, 1954, doi: 10.1063/1.1740044.
- [109] "Defects in Solids - Richard J. D. Tilley - Google Livros." <https://books.google.com.br/books?hl=pt->

- BR&lr=&id=I1YFofnHXusC&oi=fnd&pg=PR7&dq=TILLEY,+R.J.D,+Defects+in+Solids,+John+Wiley,+2008&ots=3U0aSM6TCM&sig=zgsTiuDFEOcPse4Q_cci24hf9rE#v=onepage&q=TILLEY%2C%20R.J.D%2C%20Defects%20in%20Solids%2C%20John%20Wiley%2C%202008&f=false (accessed Jul. 04, 2022).
- [110] K. Momma and F. Izumi, “VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data,” *Journal of Applied Crystallography*, vol. 44, no. 6, pp. 1272–1276, Dec. 2011, doi: 10.1107/S0021889811038970.
- [111] N. F. Mott and M. J. Littleton, “Conduction in polar crystals. I. Electrolytic conduction in solid salts,” *Transactions of the Faraday Society*, vol. 34, pp. 485–499, 1938, doi: 10.1039/TF9383400485.
- [112] A. B. Lidiard and M. J. Norgett, “Point Defects in Ionic Crystals,” *Computational Solid State Physics*, pp. 385–412, 1972, doi: 10.1007/978-1-4684-1977-1_34.
- [113] “BASES ONLINE.” https://bdec.dotlib.com.br/inicio_asm/application/5 (accessed Jul. 04, 2022).
- [114] J. D. Gale, “Empirical potential derivation for ionic materials,” *Philosophical Magazine B: Physics of Condensed Matter; Statistical Mechanics, Electronic, Optical and Magnetic Properties*, vol. 73, no. 1, pp. 3–19, 1996, doi: 10.1080/13642819608239107.
- [115] J. D. Gale, “GULP: A computer program for the symmetry-adapted simulation of solids,” *Journal of the Chemical Society - Faraday Transactions*, vol. 93, no. 4, pp. 629–637, Feb. 1997, doi: 10.1039/A606455H.
- [116] J. D. Gale, P. Raiteri, and A. C. T. van Duin, “A reactive force field for aqueous-calcium carbonate systems,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 13, no. 37, pp. 16666–16679, Oct. 2011, doi: 10.1039/C1CP21034C.
- [117] M. S. Islam, R. A. Davies, and J. D. Gale, “Structural and Electronic Properties of the Layered LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂ Lithium Battery Material,” *Chemistry of Materials*, vol. 15, no. 22, pp. 4280–4286, Nov. 2003, doi: 10.1021/cm031098u.
- [118] R. D. S. Santos and M. V. D. S. Rezende, “Doping disorder and the reduction-doping process in LiSrPO₄,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 19, no. 40, pp. 27731–27738, 2017, doi: 10.1039/C7CP04566B.
- [119] E. R. Cope and M. T. Dove, “Pair distribution functions calculated from interatomic potential models using the General Utility Lattice Program,”

- urn:issn:0021-8898*, vol. 40, no. 3, pp. 589–594, May 2007, doi: 10.1107/S0021889807016032.
- [120] M. V. dos S. Rezende, P. J. R. Montes, M. E. G. Valerio, and R. A. Jackson, “A computational and spectroscopic study of Dy³⁺ doped BaAl₂O₄ phosphors,” *Opt Mater (Amst)*, vol. 83, pp. 328–332, Sep. 2018, doi: 10.1016/J.OPTMAT.2018.06.039.
- [121] S. Seo, T. Yang, J. Shin, D. Jo, X. Zou, and S. B. Hong, “Two Aluminophosphate Molecular Sieves Built from Pairs of Enantiomeric Structural Building Units,” *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 57, no. 14, pp. 3727–3732, Mar. 2018, doi: 10.1002/ANIE.201800791.
- [122] Z. Y. Ong, B. Qiu, S. Xu, X. Ruan, and E. Pop, “Flexural resonance mechanism of thermal transport across graphene-SiO₂ interfaces,” *Journal of Applied Physics*, vol. 123, no. 11, Mar. 2018, doi: 10.1063/1.5020705.
- [123] A. Kordatos, N. Kuganathan, N. Kelaidis, P. Iyngaran, and A. Chroneos, “Defects and lithium migration in Li₂CuO₂,” *Scientific Reports 2018 8:1*, vol. 8, no. 1, pp. 1–7, Apr. 2018, doi: 10.1038/s41598-018-25239-5.
- [124] A. M. Sousa, A. F. Lima, and M. V. dos S. Rezende, “Atomistic simulation study of the ferroelectric and paraelectric phases of the hexagonal RMnO₃ (R = Er, Tm, Yb, Lu, In and Sc) family,” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 269, pp. 312–319, Jan. 2019, doi: 10.1016/J.JSSC.2018.09.048.
- [125] S. M. de Freitas and M. v. Marcos, “Effect of europium concentration on its distribution in the host sites of lithium tantalite,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 112, pp. 158–162, Jan. 2018, doi: 10.1016/J.JPCS.2017.09.026.
- [126] K. Stevens, N. Thamwattana, and T. Tran-Duc, “New functional Lennard-Jones parameters for heterogeneous molecules,” *Journal of Applied Physics*, vol. 128, no. 20, p. 204301, Nov. 2020, doi: 10.1063/5.0025066.
- [127] C. L. Freeman, J. A. Dawson, H. R. Chen, J. H. Harding, L. bin Ben, and D. C. Sinclair, “A new potential model for barium titanate and its implications for rare-earth doping,” *Journal of Materials Chemistry*, vol. 21, no. 13, pp. 4861–4868, Mar. 2011, doi: 10.1039/C0JM04058D.
- [128] M. S. Islam, D. J. Driscoll, C. A. J. Fisher, and P. R. Slater, “Atomic-scale investigation of defects, dopants, and lithium transport in the LiFePO₄ olivine-

- type battery material,” *Chemistry of Materials*, vol. 17, no. 20, pp. 5085–5092, Oct. 2005, doi: 10.1021/CM050999V.
- [129] N. Swindells and C. Sykes, “The classical equation of state of gaseous helium, neon and argon,” *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, vol. 168, no. 933, pp. 264–283, Oct. 1938, doi: 10.1098/RSPA.1938.0173.
- [130] J. L. Oliveira, M. F. Sousa, R. D. S. Santos, A. M. Otsuka, M. A. C. dos Santos, and M. v. Marcos, “Atomistic simulation and spectroscopy study of the Eu-doped NaCdPO₄ compound,” *Opt Mater (Amst)*, vol. 113, Mar. 2021, doi: 10.1016/J.OPTMAT.2021.110821.
- [131] R. A. Jackson, M. E. G. Valerio, and J. F. de Lima, “Computer modelling of BaLiF₃: I. Interionic potentials and intrinsic defects,” *Journal of Physics Condensed Matter*, vol. 8, no. 50, pp. 10931–10937, Dec. 1996, doi: 10.1088/0953-8984/8/50/019.
- [132] A. M. Otsuka, R. S. Silva, C. dos Santos, N. S. Ferreira, M. V. dos S. Rezende, and M. A. Couto dos Santos, “Effect of chemical and hydrostatic pressures on the structural and mechanical properties of orthorhombic rare-earth RNiO₃,” *Computational Materials Science*, vol. 197, Sep. 2021, doi: 10.1016/J.COMMATSCI.2021.110691.
- [133] M. E. G. Valerio, R. A. Jackson, and J. F. de Lima, “Derivation of potentials for the rare-earth fluorides, and the calculation of lattice and intrinsic defect properties,” *Journal of Physics Condensed Matter*, vol. 12, no. 35, pp. 7727–7734, Sep. 2000, doi: 10.1088/0953-8984/12/35/308.
- [134] B. Badraoui, R. Thouvenot, and M. Debbabi, “X-ray powder diffraction, solid-state ³¹P-MAS-NMR and IR spectroscopy of cadmium-strontium mixed hydroxyapatites; Etude par diffraction des rayons X, par resonance magnetique nucleaire ³¹P en phase solide et par spectrometrie infrarouge des hydroxyapatites mixtes cadmium-strontium,” *Comptes Rendus de l’Academie des Sciences. Serie 2c, Chimie*, vol. 3, no. 2, pp. 107–112, Apr. 2000, doi: 10.1016/S1387-1609(00)00125-0.
- [135] G. W. Yoo, T. J. Park, and J. T. Son, “Effect of Structural and Electrochemical Properties of Yttrium-doped LiNi_{0.90}Co_{0.05}Al_{0.05}O₂ Electrode by Co-precipitation for Lithium Ion-batteries,” *Journal of New Materials for*

- Electrochemical Systems*, vol. 18, no. 1, pp. 009–016, Feb. 2015, doi: 10.14447/JNMES.V18I1.382.
- [136] S. Kang, H. Qin, Y. Fang, X. Li, and Y. Wang, “Preparation and Electrochemical Performance of Yttrium-doped $\text{Li}[\text{Li}_{0.20}\text{Mn}_{0.534}\text{Ni}_{0.133}\text{Co}_{0.133}]\text{O}_2$ as Cathode Material for Lithium-Ion Batteries,” *Electrochimica Acta*, vol. 144, pp. 22–30, Oct. 2014, doi: 10.1016/J.ELECTACTA.2014.06.155.
- [137] M. Wang, Y. Chen, L. Zhang, and L. Chen, “The doping effect on the electrochemical performance of $\text{LiNi}_{0.305}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{M}_{0.025}\text{O}_2$ (M=Al, Y, Cr) for lithium-ion batteries,” *ICMREE 2013 - Proceedings: 2013 International Conference on Materials for Renewable Energy and Environment*, vol. 2, pp. 532–536, 2013, doi: 10.1109/ICMREE.2013.6893728.
- [138] S. Kim, K. Min, and K. Park, “Y-doped P2-type $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$: A sodium-ion battery cathode with fast charging and enhanced cyclic performance,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 874, p. 160027, Sep. 2021, doi: 10.1016/J.JALLCOM.2021.160027.
- [139] L. Bi, X. Li, X. Liu, Q. Zheng, and D. Lin, “Enhanced Cycling Stability and Rate Capability in a La-Doped $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ Cathode for High-Performance Sodium Ion Batteries,” *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, vol. 7, no. 8, pp. 7693–7699, Apr. 2019, doi: 10.1021/ACSSUSCHEMENG.8B06385.