

# Structural Aspects Related to Lithium Intercalation and Ionic Dynamics: Frequency Response Analysis of $(\text{Sn}_x, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_2$ Based Systems

Paulo R. Bueno<sup>a,\*</sup> and Luis O.S. Bulhões<sup>b</sup>

<sup>a)</sup> Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, R. Francisco Degni, s/n, CEP. 14800-900, Araraquara, SP, Brasil

<sup>b)</sup> Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, Rod. Washington Luiz, km 235, CEP. 13560-905, São Carlos, São Paulo, Brazil.

Received 20 January 2008; accepted 9 September 2008

---

## Abstract

Diffusion models capable of describing the ionic diffusion inside host materials, e.g. oxides, during intercalation processes, have been reported in the literature. However, the majority of the models do not succeed in establishing a good correlation between diffusion and structural environment. What is frequently described is the influence of an additional solid state reaction. In this paper we discuss about such additional reaction and its influence on the diffusion. The responses were evaluated by means of impedance patterns analyzed in  $(\text{Sn}_x, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_2$  binary systems whose structural disorder control provides a way to evaluate how such structural disorder influences the global diffusion.

**Keywords:** ionic intercalation, diffusion, impedance spectroscopy.

---

## Introdução

Compostos de intercalação ou inserção são materiais sólidos, dito hospedeiros, sintetizados para abrigar em sua estrutura cristalina átomos (ou moléculas) chamados de intercalante (geralmente um íon de pequena dimensão). Os materiais hospedeiros fornecem uma rede com arquitetura de átomos adequada na qual o íon ou molécula intercalante pode ocupar sítios [1]. Duas propriedades principais distinguem compostos de intercalação de outros materiais sólidos: os intercalantes são móveis, movendo-se entre diferentes sítios na rede do hospedeiro; e o intercalante pode ser adicionado ou removido desta estrutura, de maneira que sua concentração pode ser modificada. Estas duas propriedades são

---

\* Corresponding author. E-mail address: prbueno@iq.unesp.br

exploradas quando compostos de intercalação são utilizados como eletrodos em células eletroquímicas.

Existem muitos tipos de átomos (ou moléculas) intercalantes, desde o próton até cátions divalentes [1] e moléculas orgânicas. Os conceitos e modelos discutidos neste artigo estão limitados à descrição de intercalantes de metais alcalinos, e mais exclusivamente ao lítio. Há diferentes tipos de materiais hospedeiros também, mas da mesma forma aqui nos restringiremos a hospedeiros do tipo óxidos metálicos. No entanto, muito dos processos e conceitos discutidos e descritos aqui podem ser extrapolados para outros compostos, por exemplo, do tipo calcogênicos. As análises e os exemplos poderão ser estendidos uma vez que ilustram conceitos químicos e físicos fundamentais dos processos de inserção, focado principalmente nos processos cinéticos envolvendo os fenômenos decorrentes da inserção.

Em compostos de intercalação de metais alcalinos, o intercalante é ionizado no hospedeiro, doando seu elétron externo para os níveis de energia eletrônicos do hospedeiro [1]. Portanto, há dois aspectos a serem considerados: os sítios nos quais os íons irão residir e o nível de energia ou bandas que os elétrons ocuparão [1].

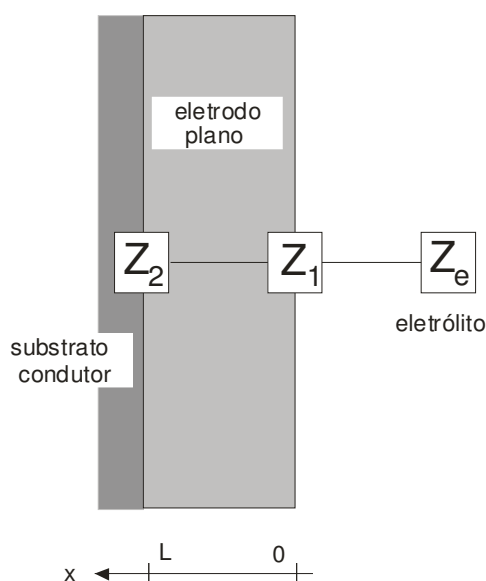
Materiais de inserção têm grande importância tecnológica, principalmente agora com o advento e comercialização cada vez maior das baterias de íons lítio, dispositivo no qual ambos eletrodos, anodos e catodos, são compostos de intercalação. As baterias recarregáveis de íons lítio são os componentes-chave de equipamentos portáteis (pequenos e altamente eficientes) para entretenimento, computação e telecomunicações, hoje requeridos por indivíduos da sociedade moderna “móvel”. Essa tecnologia se tornou uma realidade comercial com os esforços da Sony, entre outras companhias. A demanda atual é conduzida pela necessidade de maiores capacidades de armazenamento, tempo de operação, rápidos tempos de recarga e outras otimizações de desempenho.

Entre as diferentes tecnologias existentes de baterias, as baterias de íons lítio atualmente são mais requisitadas que outras (por causa de sua alta densidade de energia e facilidade de planejamento da mesma), respondendo por cerca de 63 % das vendas mundiais em baterias portáteis. Isto explica em parte porque elas recebem muita atenção tanto do ponto de vista científico como do ponto de vista de aplicação.

A intercalação e o equilíbrio termodinâmico ocorrem através de inúmeras etapas envolvendo grandes mudanças no material de eletrodo (hospedeiro). Entender as propriedades físico-químicas de tais etapas e do processo global permanece como um desafio científico e é de grande relevância para o desenvolvimento de dispositivos com melhor desempenho e também para a concepção de novas aplicações, visto que atualmente a inserção em materiais de eletrodos, utilizados em dispositivos para aplicações como baterias e supercapacitores, é um problema crítico muito maior no processo industrial do que o envolvido na fabricação do material de eletrodo em si, devido ao fato dos problemas fundamentais pertinentes à intercalação ainda permanecerem desconhecidos.

### Modelos de transporte por difusão

Os modelos baseados em resposta a pequenas perturbações *ac* em células de filmes finos foram desenvolvidos para o tratamento de casos nos quais desvios dos modelos ideais para impedância de difusão linear (restringida espacialmente) são encontrados. Estes modelos foram desenvolvidos usando condições de contorno generalizadas durante a solução da Lei de Fick para pequenas perturbações *ac* [2-5]. Os modelos resultantes apresentam características bastante satisfatórias: (a) eles generalizam as condições de contorno clássicas, (b) fornecem solução analítica exata que pode ser testada experimentalmente [2,3] e (c) fornecem uma visão física simples da origem da dispersão em baixas frequências (encontradas em eletrodos de filmes finos) em termos de função de transferência interfacial. As propriedades da impedância de difusão clássica implicam que os efeitos de contorno não podem influenciar a impedância para frequências maiores que a frequência característica de difusão  $\omega_d = D/L^2$ . Por outro lado, em baixas frequências a resposta é uma mistura das propriedades de 'volume' e 'contorno' do filme. Vários exemplos particulares foram analisados em detalhe por Bisquert *et al.* [3] e Diard *et al.* [5] baseados no modelo teórico. Condições de contorno para interfaces dispersivas bloqueantes e não-bloqueantes foram detalhadamente analisadas por Bisquert *et al.* [3]. A discussão é especialmente centrada em interfaces bloqueantes que apresentam uma capacitância dispersa modelada por um elemento de fase constante (CPE).

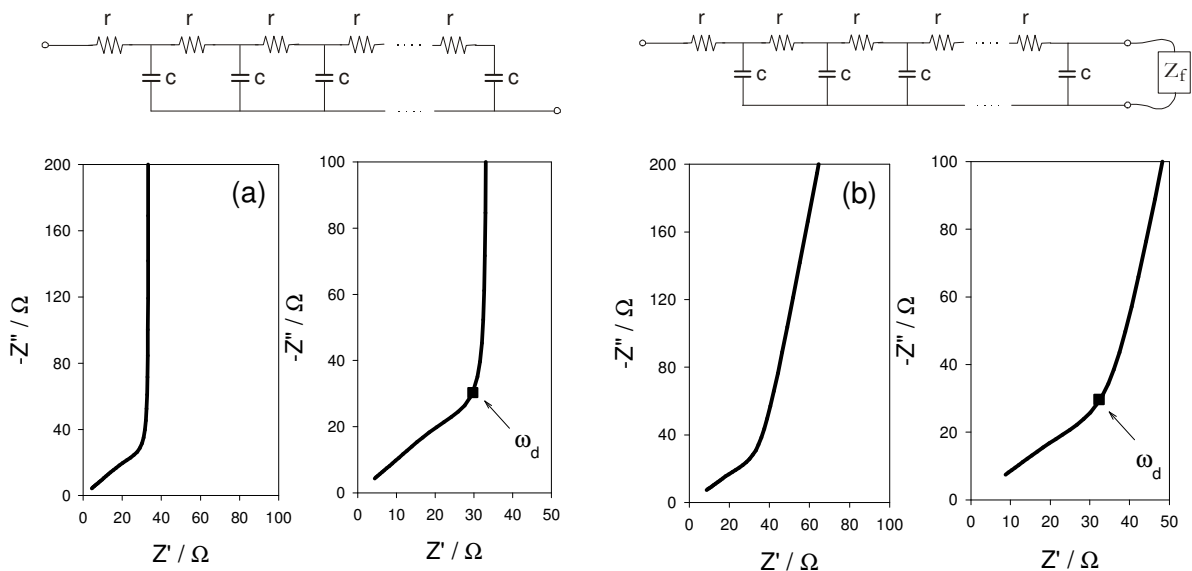


**Figura 1.** Representação esquemática de um eletrodo plano de espessura  $L$ . O elemento  $Z_e$  representa a resposta de impedância do eletrólito, enquanto os elementos  $Z_1$  e  $Z_2$  representam, respectivamente, as impedâncias da interface filme/eletrólito e filme/substrato.

No desenvolvimento de modelos baseado em métodos de espectroscopia de impedância eletroquímica, a resposta *ac* da célula eletroquímica é

convencionalmente descrita por um circuito equivalente. A cada frequência, um circuito equivalente fornece uma representação total da distribuição de potencial elétrico no sistema. Um modelo em série simples que descreve uma célula eletroquímica pode ser representado por uma resistência do eletrólito  $R_e$ , e uma impedância  $Z_1$  que contém vários sub-elementos que levam em consideração vários efeitos na interface eletrólito/filme, tais como camadas de reações intermediárias, transferência de carga, polarização interfacial e difusão de íons através do filme, etc. Por fim, uma impedância  $Z_2$  deve ser adicionada no circuito equivalente (também em série) (ver Fig. 1). Esta impedância  $Z_2$  descreve o transporte de elétrons através do contato filme/coletor de corrente. De todos estes processos, a difusão dos íons intercalados no filme é o processo de maior interesse, cujos parâmetros cinéticos associados são geralmente determinados na região de frequências intermediárias e baixas. A difusão de íons através do filme é o processo de maior interesse, uma vez que ele controla a dinâmica do sistema. Como foi descrito, a impedância de difusão linear (restringida espacialmente), tal como em filmes [ilustrados na Fig. 2(a)] apresenta dois regimes distintos de comportamento, separados pela frequência característica  $\omega_d = D/L^2$ . A frequência  $\omega_d$  é inversa ao tempo de transiente médio para os íons que se difundem. As espécies em  $x=0$  efetivamente estão sob condições de contorno de camada semi-infinita, em frequências maiores que  $\omega_d$ . Neste caso, a impedância apresenta-se na forma de impedância de difusão caracteristicamente representada pelo elemento de difusão de Warburg [3-5] com inclinação igual à unidade no plano complexo de impedância. Por outro lado, quando a frequência de modulação é menor que  $\omega_d$ , a duração do ciclo é suficientemente longa para a concentração causada pela perturbação *ac* equilibrar-se através do filme pela difusão. Neste último caso a espessura do filme adquire importância. De maneira geral, na literatura, condições de contorno, tais como aquela descrita na Fig. 1, ou seja, com fluxo de íons nulo ( $J_p = 0$ ) em  $x = L$ , são consideradas válidas para *todas* as frequências. Esta condição tem como consequência uma linha vertical no diagrama de impedância, representando a resposta de um capacitor ideal. Embora esta consideração seja aceita, ela não corresponde ao que é usualmente observado experimentalmente. O elemento de difusão de Warburg é confirmado em valores de frequência intermediários, por observações experimentais. Contudo, quando se atinge valores de baixas frequências, o comportamento afasta-se do capacitor perfeito esperado, exibindo um comportamento classificado como de dispersão em frequência. A resposta em frequência desvia do comportamento vertical esperado para um capacitor. A existência deste tipo de dispersão em função da frequência afeta a interpretação dos espectros, com desvios do comportamento ideal esperado. O modelo idealizado impossibilita a obtenção de importantes parâmetros físico-químicos e causa erros nos valores de  $D$  obtidos nas regiões de frequências intermediárias. Como indicado no trabalho de Bisquert *et al.* [3], usualmente observa-se que o fenômeno dispersivo manifesta-se somente nas regiões de frequências dominadas pelo contorno bloqueante (interface filme/coletor de corrente) onde há uma

grande influência da interface bloqueante sobre a impedância de difusão. Isto reforça a hipótese de que a interface filme/coletor de corrente é a causa da dispersão. Além disso, é conhecido que interfaces bloqueantes (tal como eletrodos de platina descobertos) apresentam dispersão de capacitância; com o decréscimo da frequência i.e., *ambas* as partes, real e imaginária, da impedância aumentam simultaneamente. Análises similares podem ser observadas para interfaces que apresentam transferência de carga heterogênea, o que frequentemente dá lugar a semicírculos com depressão. Em resumo, é mais razoável considerar uma descrição mais geral das condições de bloqueio da difusão dos íons do que aquela fornecida pela Fig. 2(a), para o caso de respostas a pequenas perturbações *ac*. Obviamente é esperado que as condições de contorno da Fig. 2(a) sejam válidas quando  $\omega \rightarrow 0$  em uma interface impermeável, embora também seja lógico afirmar que uma interface real possui um grau de complexidade elevado (apresentando em alguns casos fenômenos muito distintos do esperado, com o decréscimo da frequência).



**Figura 2.** Representação da resposta de impedância de difusão linear. a) representação do caso ideal com interface totalmente refletora e b) representação para o caso generalizado, com interface parcialmente bloqueante e refletora (condições de contorno generalizadas). Neste último caso, a impedância  $Z_f$  foi tomada como sendo um CPE (elemento de fase constante).

O modelo de impedância de difusão acompanhado de dispersão em frequência elaborado por Bisquert *et al.* [3] com base na representação através de linha de transmissão [Fig. 2(b)] foi expandindo substancialmente [6] com o objetivo de fornecer condições de contorno generalizadas, as quais conduzem a soluções analíticas para a impedância de difusão. Para tanto, uma função de transferência

interfacial é introduzida [representada como  $Z_f$  na Fig. 2(b)]. Esta função pode adotar formas distintas de acordo com os eventos de transporte de massa que ocorre na interface. A seguir, são discutidas as principais considerações deste modelo físico, com resposta em frequência já apresentada esquematicamente na Fig. 2(b). Assumiu-se que o filme apresenta condutividade eletrônica elevada de tal forma que o transporte de íons através do filme ocorra apenas por difusão, com um coeficiente de difusão  $D$ . Uma discussão detalhada da solução da lei de Fick com excitação senoidal é apresentado em diferentes trabalhos na literatura [1,4,7-15]. Sendo assim, o assunto específico a ser discutido está relacionado aos eventos que ocorrem em  $x = L$ .

### **Cálculo da impedância de difusão**

Durante uma medida de impedância uma onda senoidal de concentração  $c_1(x,t)$  difunde-se através do filme em resposta a uma perturbação senoidal com frequência angular,  $\omega$ . Assume-se que a perturbação senoidal é pequena de tal forma que: (a) a aproximação linear é válida para componentes senoidal em todas as quantidades tais como  $c_1$  e (b) o coeficiente de difusão é constante no intervalo de oscilação. Desta forma, a evolução da onda de concentração senoidal é descrita pela equação:

$$\frac{\partial c_1(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} \quad (1)$$

de acordo com a lei de Fick. Utilizando transformada de Laplace, a Eq. (1) torna-se

$$sC_1(x,s) = D \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} \quad (2)$$

sendo que  $C_1(x,s)$  é a transformada de Laplace de  $c_1(x,t)$ ,  $s$  é a variável da transformada de Laplace relacionada com a frequência angular  $s = j\omega$ ,  $j = \sqrt{-1}$ , sendo aplicada a condição inicial  $c_1(x,0) = 0$ . Agora será discutido o papel das interfaces com o objetivo de especificar as outras duas condições de contorno necessárias para a solução do problema. Em  $x = 0$ , tem-se uma interface excitada e a diferença de potencial senoidal governa o transporte de íons nesta interface. O sobre potencial  $E_1(t)$  aplicado é convertido em uma perturbação de concentração na camada mais externa do filme  $x = 0$  (processo de intercalação). É possível expressar a relação de conversão na forma linearizada como

$$E_1(t) = \left( \frac{dE}{dc} \right)_0 c_1(0,t) \quad (3)$$

sendo que o subscrito 0 denota uma derivada das condições de equilíbrio local. A corrente elétrica em cada ponto do filme é dada por  $i = qS(J_p - J_n)$ , em que  $J_n$  é o fluxo de elétrons que flui do coletor de corrente em direção a  $x = 0$  e  $q$  é a

carga elementar. Em  $x = 0$ , a componente *ac* da corrente elétrica  $i_1$  é devido ao fluxo de difusão iônico:

$$i_1(t) = -qSD \left( \frac{\partial c_1}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (4)$$

Aplicando-se transformada de Laplace nas Eqs. (3) e (4), obtém-se

$$U_1(s) = \left( \frac{dE}{dc} \right)_{c_0} C_1(0, s) \quad (5)$$

$$I_1(s) = -qSD \left( \frac{\partial C_1}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (6)$$

A impedância de difusão medida corresponde à razão entre potencial e corrente em  $x = 0$ , de forma que

$$Z_d(s) = \frac{U_1(s)}{I_1(s)} \quad (7)$$

Nesta etapa, é útil definir uma impedância de difusão reduzida, como [2,3]

$$z_d(s) = \frac{Z_d(s)}{R_w} \quad (8)$$

em que  $R_w$  é um número com dimensões de resistência, dado por

$$R_w = \frac{L}{qSD} \left( \frac{dE}{dc} \right)_0 \quad (9)$$

O valor  $(dE/dc)_0$  depende do conhecimento preciso da relação entre potencial e composição. Para um sistema eletroquímico real, tanto a equação de Nernst ou de Butler-Volmer fornecem

$$\left( \frac{dE}{dc} \right)_0 = \frac{kT}{qc_0} \quad (10)$$

sendo que  $c_0$  denota a concentração de estado estacionário na superfície do filme. Em sistemas não ideais, o valor  $(dE/dc)_0$  pode ser determinado experimentalmente (e.g. da curva de titulação galvanostática em eletrodos de inserção).

Das Eqs. (5) a (9) obtém-se a seguinte relação

$$\left( \frac{\partial C_1}{\partial x} \right)_{x=0} = -\frac{1}{z_d(s)L} C_1(0, s) \quad (11)$$

e portanto, as condições de contorno na interface eletrólito/filme contêm a impedância de difusão reduzida  $z_d$  como um quantidade a ser determinada.

Nota-se da Eq. (11) que a impedância  $z_d$  descreve a razão entre concentração e fluxo na interface eletrólito/filme. Desta forma,  $z_d$  é a função de transferência que determina a resposta (fluxo) a um sinal (concentração) em  $x = 0$ , desde que a condição linear seja mantida.

Pode-se agora, considerar a última condição de contorno. Tal como considerado acima em  $x = 0$ , pode-se utilizar uma função de transferência  $z_f$  para descrever a resposta a um sinal chegando em  $x = L$ . Portanto, sugere-se a seguinte condição de contorno

$$\left(\frac{\partial C_1}{\partial x}\right)_{x=L} = -\frac{1}{z_f(s)L} C_1(L, s) \quad (12)$$

Esta equação é consistente com a linearidade imposta pelas condições experimentais. Resolvendo a impedância de difusão,  $z_f(s)$  é considerada como uma função conhecida descrevendo uma resposta particular da condição de contorno  $x = L$ . Contudo, a forma necessária de  $z_f(s)$  não será especificada neste estágio.

O conjunto de Eqs. (2), (11) e (12) estabelecem um problema completo que pode agora ser resolvido.

Com a adição de números complexos, tem-se:

$$\lambda = (D/s)^{1/2} \quad (13)$$

A Eq. (2) pode ser reescrita como

$$\frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} = \frac{1}{\lambda^2} C_1 \quad (14)$$

que possui a solução geral

$$C_1 = B_1 \cosh \frac{x}{\lambda} + B_2 \sinh \frac{x}{\lambda} \quad (15)$$

Usando as condições de contorno nas Eqs. (11) e (12), as constantes  $B_1$  e  $B_2$  podem ser encontradas na Eq. (15) e com algumas manipulações algébricas, o resultado encontrado é [3]

$$z_d(s) = \frac{1 + z_f \frac{L}{\lambda} \coth \frac{L}{\lambda}}{z_f \left(\frac{L}{\lambda}\right)^2 + \frac{L}{\lambda} \coth \frac{L}{\lambda}} \quad (16)$$

Sendo a frequência característica de difusão dada por

$$\omega_d = D/L^2 \quad (17)$$



em uma zona limitada, introduz-se uma escala de frequência apropriada ao sistema, de maneira que pode-se convenientemente definir uma variável de Laplace normalizada  $u = j\omega / \omega_d = (L/\lambda)^2$  e então a Eq. (16) pode ser reescrita como [3]

$$z_d(s) = \frac{1 + z_f \sqrt{u} \coth \sqrt{u}}{z_f u + \sqrt{u} \coth \sqrt{u}} \quad (18)$$

A Eq. (18) também pode ser representada na forma

$$\coth^{-1}(z_d \sqrt{u}) = \coth^{-1}(z_f \sqrt{u}) + \sqrt{u} \quad (19)$$

Um aspecto importante da impedância de difusão generalizada [Eq. (18)] é aquele descrito em frequências maiores que  $f = \omega_d$  (i.e.  $|u| \gg 2\pi$ ), em que  $z_d$  comporta-se como uma impedância de Warburg semi-infinita

$$z(s) = u^{-1/2} \quad (20)$$

Isto pode ser prontamente verificado pela Eq. (18). Portanto, a forma particular de  $z_f$  não afeta o comportamento em alta frequência da difusão.

A expressão para  $Z_d$  em termos de parâmetros físicos pode ser obtida se necessária, desfazendo-se a normalização na Eq. (18) [2,3]

$$Z_d(j\omega) = R_w \frac{1 + \frac{Z_f}{R_w} \sqrt{\frac{j\omega}{\omega_d}} \coth \sqrt{j\omega/\omega_d}}{\frac{Z_f}{R_w} \frac{j\omega}{\omega_d} + \sqrt{\frac{j\omega}{\omega_d}} \coth \sqrt{j\omega/\omega_d}} \quad (21)$$

em que a função de transferência interfacial é descrita pela função com dimensão de impedância  $Z_f(s)$  definida na Eq. (22)

$$z_f(s) = Z_f(s) / R_w \quad (22)$$

Sendo assim,  $Z$  maiúsculo representa magnitudes com dimensão de impedância enquanto  $z$  minúsculo denota funções adimensionais, tal como nas Eqs. (8) e (22).

***Comentários sobre as condições de contorno generalizadas***

A derivação da impedância de difusão apresentada nas seções acima pode ser obtida seguindo-se os mesmos passos em diversas situações em que não ocorre migração. Há três situações particularmente importantes. A primeira, já apontada, é a condutividade mista, ou seja, a presença de uma componente de condutividade eletrônica muito mais

acentuada que a componente iônica da qual o coeficiente de difusão é obtido. A segunda refere-se a uma solução contendo um excesso de eletrólito de suporte. Por fim, uma terceira situação surge, na qual espécies neutras difundem-se para o filme. Neste caso, o campo elétrico não exerce nenhuma influência na velocidade de transporte.

Na maioria dos tratamentos prévios deste tipo de problema [15], as condições de contorno que descrevem a transferência de massa no final da zona de difusão ( $x = L$ ) são de dois tipos. Se as condições são totalmente bloqueantes

$$\left( \frac{\partial c_1}{\partial x} \right)_{x=L} = 0 \quad (23)$$

ou se o excesso de concentração no contorno é imediatamente ‘drenado’

$$c_1(L, t) = 0 \quad (24)$$

Estas duas situações surgem de considerações elementares sobre os caminhos de difusão randômicos que podem apenas ser refletores [Eq. (23)] ou absorventes [Eq. (24)] quando encontram uma parede em  $x = L$  [16].

Obviamente, as Eqs. (23) e (24) são casos especiais da Eq. (12), correspondendo a uma impedância na interface infinita e outra nula. Estas duas situações podem ser interpretadas também como fluxo de matéria infinito ou nulo. Então entre estas duas situações extremas, a Eq. (12) fornece uma descrição de todos os casos intermediários de respostas.

### **Efeito estrutural e o conceito de difusão anômala**

Difusão anômala é caracterizada por um deslocamento quadrático médio das partículas se difundindo, o qual não segue a lei linear ordinária  $\langle r^2 \rangle \propto t$  mas, mais genericamente, tem uma dependência no tempo  $\langle r^2 \rangle \propto t^\alpha$ . Vários modelos de transporte em sólidos com estrutura desordenada são capazes de prever este comportamento. Estudos quânticos utilizando “percolating cluster” [17,18] mostram que a estrutura irregular do meio causa tais efeitos. Um tratamento estocástico de um “continuous time random walk” (CTRW) considera o transporte como um processo de “hopping” entre centros de difusão que envolvam uma distribuição de tempos de relaxação [6,19]. Um modelo cinético e alternativo e (fortemente) equivalente foi formulado para espécies carregadas que se difundem como uma consequência da transição entre estados aprisionados (“trapped states”) [20]. Também já foi mostrado que estes dois últimos modelos são formalmente consistentes com um modelo independente que também foi formulado em termos de derivadas fracionais [8].

A conexão de transporte dispersivo com múltiplos estados de aprisionamento foi estabelecida em estudos transientes de foto-condução em semicondutores amorfos [6,9,19,20], nos quais o mecanismo de transporte dominante é o descarregamento de portadores de carga sob um campo elétrico externo aplicado. Recentemente, contudo, diversos sistemas iônicos e eletrônicos que operam pela troca de carga com um eletrólito têm apresentado considerado interesse e, desde que o campo elétrico dentro do material é blindado, uma abordagem diferente é

requerida. Neste caso, os eletrodos de inserção para aplicação em dispositivos de armazenamento de energia e eletrocromicos não são os únicos exemplos. A dopagem eletroquímica de polímeros condutores e semicondutores porosos, tais como silício e eletrodos nanocristalinos de TiO<sub>2</sub> utilizado como fotoeletrodos, também são exemplos de materiais que podem ser estudados através desta abordagem. Nos sistemas de inserção a ênfase é usualmente colocada na força do gradiente de concentração, e esta é a análise que será utilizada aqui.

A teoria de difusão ordinária é baseada em duas equações, a equação de continuidade e a equação constitutiva. A equação de continuidade é a lei fundamental de conservação que relaciona à variação da densidade  $n$  com a corrente macroscópica  $J$ :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} \quad (25)$$

A equação constitutiva (ou lei de Fick) é a equação fenomenológica que relaciona o fluxo  $J$  ao gradiente de concentração através do coeficiente de difusão  $D$ :

$$J = -D \frac{\partial n}{\partial x} \quad (26)$$

Está última, quando combinada com a equação de continuidade, Eq. (25) fornece a equação fenomenológica da segunda lei de Fick.

A generalização da Eq. (25) e Eq. (26) para uma situação de difusão anômala pode ser formulada em termos de equações fracionais [8,10,11]. Uma justificativa estocástica das equações fracionadas de difusão tem sido fornecida baseando-se na CTRW e teoria de transporte não-local com efeito de memória [10]. Contudo, um modelo que envolve uma equação de continuidade generalizada tem sido requisitado para uma abordagem mesoscópica [10]. Assim, um modelo que tenha uma abordagem mesoscópica será descrito aqui como uma ferramenta útil para a descrição de uma difusão iônica dinâmica. Neste modelo [10], a Eq. (25) é generalizada como:

$$\frac{\partial^\gamma n}{\partial t^\gamma} = -\frac{\partial J}{\partial x} \quad (\gamma < 1) \quad (27)$$

A derivada fracional ou fracionada é um operador integro-diferencial que generaliza o conceito de derivada inteira para uma diferenciação de ordem arbitrária:

$$\frac{\partial^\alpha n}{\partial t^\alpha} = \frac{1}{\Gamma(1-\alpha)} \int_0^t dt' \frac{n(x,t')}{(t-t')^{\alpha-m+1}} \quad (28)$$

em que  $m$  é um número natural tal com  $m-1 < \alpha < m$ . Nesta generalização a equação constitutiva permanece a mesma tal como na difusão ordinária [Eq. (26)], e então a equação de difusão torna-se:

$$\frac{\partial^\alpha n}{\partial t^\alpha} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} \quad (29)$$

e ela torna-se a segunda lei de Fick se  $\gamma = 1$ .

Será mostrado que este modelo fenomenológico de difusão anômala é equivalente ao de esquema de múltiplos estados de aprisionamento e que estes estados possuem uma larga distribuição de constantes de tempo. Esta idéia fundamental será aplicada na interpretação da difusão de lítio em compostos de intercalação e será mostrado que ela torna possível um entendimento muito melhor do que aqueles alcançados por medidas dinâmicas de tempo/frequência em eletrodos de intercalação [8,10].

Acredita-se que o comportamento cinético de eletrodos de intercalação seja largamente dominado por difusão de íons lítio na rede do material de inserção [1]. Este material é usualmente um composto de óxido metálico, tal como  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SnO}_2$ , por exemplo. O  $\text{Li}^+$  é injetado na extremidade em contato com o eletrólito. A difusão de íons  $\text{Li}^+$  inseridos é espacialmente limitada por uma “parede” impenetrável no contato com o coletor de corrente. Este “bloqueio” é descrito pela condição de fluxo  $\partial n / \partial x = 0$ . Neste trabalho ilustraremos a possibilidade de difusão anômala utilizando como exemplo o sistema  $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ .

Um modelo para a impedância foi desenvolvido de acordo com o descrito [4], i.e., usando a Eq. (25) e (26) e condições de contorno refletoras. Este modelo para difusão ordinária é descrito pela função

$$Z(s) = R_w (\omega_d / s)^{1/2} \coth[(s / \omega_d)^{1/2}] \quad (30)$$

em que  $s = i\omega$  e  $\omega = 2\pi f$ . Esta equação é amplamente utilizada na interpretação de sistemas controlados cineticamente por difusão. Na Eq. (30),  $R_w = L(dE / dn)_0 / qAD$  é a resistência de difusão. Os parâmetros do eletrodo são a espessura  $L$ , a área  $A$ , e  $q$  é a carga inserida por partícula difundida. Como indicado na Fig. 2(a) este modelo é representado por resistores distribuídos  $r_m = R_w / L$  e um capacitor ideal  $c_m = L / R_w D$  em um circuito equivalente que representa a impedância de difusão bloqueada. Desta forma, a Eq. (30) pode ser expressa também como

$$Z(s) = (r_m \zeta_m)^{1/2} \coth[L(r_m / \zeta_m)^{1/2}] \quad (31)$$

em que

$$\zeta_m^{-1} = c_m s \quad (32)$$

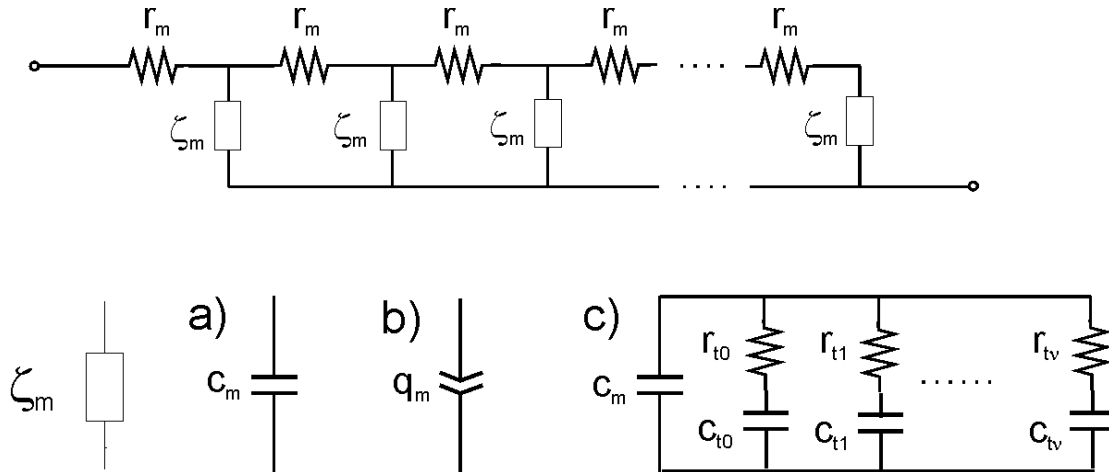
Se for assumido que o processo de difusão de íons é descrito por um esquema fenomenológico generalizado da Eq. (27), obtém-se a expressão

$$Z(s) = R_w (\omega_d / s)^{\gamma/2} \coth[(s / \omega_d)^{\gamma/2}] \quad (33)$$

em que  $\omega_d = (D/L^2)^{1/\gamma}$ . Na derivação da Eq. (33) considera-se que  $(\delta^\alpha n / \delta^\alpha = s^\alpha L(n))$ . Ao invés da Eq. (32) obtém-se a Eq. (34)

$$\zeta^{-1} = q_m^{-1} s^\gamma \quad (34)$$

em que  $q_m = R_w D/L$ , então o elemento “interfacial” da linha de transmissão contém um elemento de fase constante (CPE), tal como indicado na Fig. 3(b).



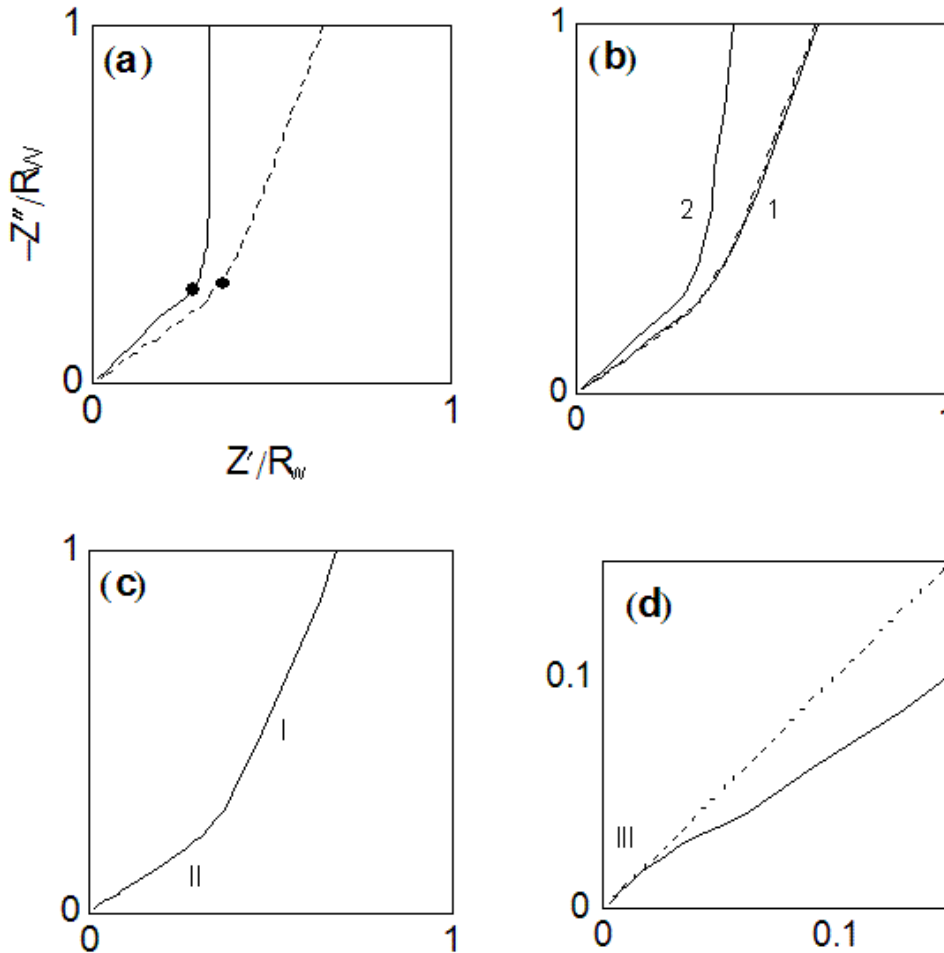
**Figura 3.** Representação da linha de transmissão do modelo de impedância para (a) difusão ordinária, (b) difusão anômala tal como descrito pela equação fracionária e (c) difusão com múltiplos níveis de aprisionamento. O símbolo em (b) é um elemento de fase constante (CPE).

A linha cheia da Fig. 4(a) apresenta o conhecido comportamento da impedância de difusão bloqueada: um comportamento capacitivo a baixas frequências surge do armazenamento de carga associado à intercalação de  $Li^+$  e um regime de Warburg a frequências intermediárias, em que o eletrodo comporta-se como semi-infinito [conforme já discutido para o caso da Fig.2(a)]. Ou seja, o que foi descrito acima é análogo ao que foi descrito no final da seção anterior para o caso ideal sem condições de contorno generalizada na interface substrato/filme.

A representação da impedância no plano complexo, para  $\gamma = 0.8$ , é a linha descontínua na Fig. 4(a). Há dois domínios de comportamentos em função da frequência,  $Z \propto s^{\gamma/2}$  em alta frequência e  $Z \propto s^\gamma$  a baixas frequências, e portanto um simples parâmetro,  $\gamma$ , dita o comportamento da linha, o que é claramente diferente da dependência obtida na difusão ordinária. O “expoente dobrado” nos dois domínios de frequência pode ser utilizado como o principal critério para estabelecer a real ocorrência dessa difusão anômala e com a aplicação do modelo descrito acima [12]. Isto é o que difere a resposta da linha tracejada da Fig. 4(a) para aquela observada nas condições de contorno generalizada, e.g. Fig. 2(b).

O comportamento indicado pela generalização do modelo de difusão da Eq. (34) já foi observado previamente, e de fato este modelo já foi usado como uma

ferramenta empírica para diversos sistemas iônicos [13-16]. A conexão com o formalismo de difusão fracionada da Eq. (27) foi realizada recentemente. Contudo, a utilidade deste modelo tem sido limitada pela falta de uma adequada interpretação física.



**Figura 4.** Representação da difusão ordinária, difusão anômala e modelo de difusão com múltiplos estados de aprisionamento discutidos no texto. Em todos os casos  $\omega_d = 1 \text{ rad.s}^{-1}$ . (a) Difusão ordinária ( $\gamma = 1$ ), linha sólida, e difusão anômala ( $\gamma = 0.8$ ), linha tracejada. Os pontos marcados correspondem à frequência  $f = \omega_d$  (Hz). (b) As linhas sólidas representam a difusão e o modelo de múltiplos estados de aprisionamento que segue o esquema de “self scaling” com  $\beta = 4$ ,  $\eta = 12$ ,  $\alpha = 0.792$ ,  $k_{R0} = 1 \text{ s}^{-1}$ . O parâmetro  $k_{T0}N_{t0}$  possui o valor de  $10 \text{ s}^{-1}$  na curva 1 e  $0.1 \text{ s}^{-1}$  na curva 2. A linha tracejada é a difusão anômala prevista pelo modelo ( $\gamma = 0.8$ ) tal como em (a). (c) Difusão e múltiplos estados de aprisionamento com 5 tipos de estados de aprisionamento que seguem o esquema de “self scaling” com  $\beta = 10$ ,  $\eta = 60$ ,  $\alpha = 0.792$ ,  $k_{R0} = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  e  $k_{T0}N_{t0} = 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ . (d) Aproximação da região de alta frequência de (c).

A idéia chave sugerida é complementar a dinâmica da difusão com uma limitação cinética associada à incorporação de estado sólido do  $\text{Li}^+$  inserido na rede de um material óticamente ativo, tal como o  $\text{WO}_3$  e o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . É assumido, em outras palavras, que íons podem remanescer localizados em sítios no material hospedeiro, durante tempos consideravelmente mais longos que a média de tempo de residência relacionada ao processo difusional por “hopping” microscópico, e portanto tornar-se efetivamente imobilizado. Esta noção está de acordo com um mecanismo fundamental de coloração do  $\text{WO}_3$  ou do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  em que o aumento de absorção ótica é devido à redução de uma quantidade limitada de íons  $\text{W}^{+6}$  ou  $\text{Nb}^{+5}$  para  $\text{W}^{+5}$  ou  $\text{Nb}^{+4}$  por elétrons injetados pelo coletor de corrente [21]. Enquanto isso a carga ao redor do sítio de  $\text{O}^{2-}$  é compensada pelo cátion hospedado, que se torna aderido em um processo acompanhado pela tensão física e relaxação da rede ao redor do cátion inserido. A intensidade do processo de imobilização do  $\text{Li}^+$  dependerá de detalhes estruturais do ambiente próximo ao mesmo e da interação com cátions hospedeiros que o circundam. Portanto, a distribuição irá desempenhar um papel fundamental na escolha do modelo mais adequado que será derivado subsequentemente.

De acordo com esta visão sobre a inserção de íons  $\text{Li}^+$  em eletrodos sólidos, pode-se dividir este processo em duas classes: um em que a difusão de íons  $\text{Li}^+$  é livre com concentração  $n$  e coeficiente de difusão  $D$ , e um outro consistindo em um arranjo de vários íons com concentração  $n_{ip}$  imobilizados em um número de níveis de aprisionamento,  $p = 0, 1, \dots, v$ . Estes níveis são definidos pela concentração  $N_{ip}$  e a taxa com que são imobilizados nos níveis de aprisionamento e mobilizados novamente são  $k_{Tp}$  e  $k_{Rp}$ , respectivamente. Conseqüentemente, a dinâmica do tempo deste sistema é determinada pela equações:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} - \sum_{p=0}^v (k_{Tp} n N_{ip} - k_{Rp} n_{ip}) \quad (35)$$

$$\frac{\partial n_{ip}}{\partial t} = k_{Tp} n N_{ip} - k_{Rp} n_{ip} \quad (36)$$

em que o fluxo  $J$  é dado pela equação ordinária (26). A impedância desta difusão e modelo de múltiplos estados de aprisionamento pode ser também expressa pela Eq. (32), contudo agora [8,10]:

$$\zeta_m^{-1} = c_m s + y_t \quad (37)$$

e o novo termo, com respeito à Eq. (32), devido aos níveis de aprisionamento, é dado por:

$$y_t = c_m s \sum_{p=0}^v \frac{k_{Tp} N_{ip}}{k_{Rp} + s} \quad (38)$$

Esta última equação pode ser expressa, alternativamente, como  $y_t = \sum (r_{ip} + 1 / s c_{ip})^{-1}$ , em que  $r_{ip} = (k_{Tp} N_{ip} c_m)^{-1}$  e  $c_{ip} = (k_{Tp} N_{ip} / k_{Rp}) c_m$ , para que cada nível de aprisionamento contribua como um elemento em série  $RC$  no elemento transversal da linha de transmissão, tal como mostrado na Fig. 3(c).

Pode-se notar que a equivalência entre o formalismo da equação difusional fracionada e o esquema de múltiplos níveis de aprisionamento requer a prova da igualdade entre a Eq. (34) e as Eqs. (37)-(38) em determinadas condições de “self scaling” de circuitos equivalentes, os quais já foram bastante estudados em relação aos modelos fractais para eletrodos com uma superfície irregular [22-25]. Foi determinado que um circuito equivalente com uma distribuição larga de tempos de relaxação comporta-se como um elemento que depende potencialmente da frequência (i.e. um elemento CPE). Este é precisamente o caminho requerido para se conectar a resposta da Fig. 3(b) e Fig. 4(c).

Portanto, assume-se que as constantes que definem os diferentes níveis de aprisionamento estão relacionadas da seguinte forma:  $N_p = \eta^p N_{i0}$ ,  $k_{Tp} = \beta^{-p} k_{T0}$  e  $k_{Rp} = \beta^p k_{R0}$ , em que  $\eta$  e  $\beta > 1$ ; então o nível de aprisionamento de maior ordem  $p$  é mais abundante e o aprisionamento nele é mais devagar e a mobilização é mais rápida do que no nível de menor ordem. Este esquema de escalonamento é semelhante àquele utilizado na ref. [22] para um problema diferente. Então a Eq. (38) pode ser expressa como:

$$y_t = c_m s k_{T0} N_{i0} \sum_{p=0}^v \frac{\eta^p \beta^{-2p}}{k_{R0} + s \beta^{-p}} \quad (39)$$

Para um elevado número de níveis ( $v \rightarrow \infty$ ) a frequências suficientemente altas Eq. (39) fornece:

$$y_t = q_t^{-1} s^\alpha \quad (40)$$

em que  $q_t = \ln(\beta) \sin(\pi\alpha) k_{R0}^\alpha [\pi c_m k_{T0} N_{i0}]^{-1}$  e

$$\alpha = \ln(\eta / \beta) / \ln(\beta) \quad (41)$$

Portanto, como antecipado, a combinação de níveis de aprisionamento leva a um comportamento CPE.

A impedância deste modelo é determinada pela função  $\zeta_m^{-1} = c_m s + q_t^{-1} s^\alpha$ . Se a segunda somatória predomina, o comportamento é aquele de difusão anômala na Eq. (34) com expoente  $\alpha$ . Contudo, o comportamento é de difusão ordinária se a primeira somatória prevalece. A prevalência de uma ou outra dependerá tanto da frequência considerada quanto da constante de distribuição dos níveis de aprisionamento. Exemplos são fornecidos na Fig. 4(b). A curva 1 (linha cheia) é um caso em que  $\zeta_m^{-1} = q_t^{-1} s^\alpha$ , para  $\alpha \approx 8$ . Claramente, a difusão é anômala e é quase idêntica à linha tracejada da Fig. 4(a) representando a Eq. (33). De fato esta linha tracejada é também mostrada na Fig. 4(b) e está sobreposta à curva 1. A curva 2 na Fig. 4(b) mostra um caso diferente. O início do efeito dos níveis de aprisionamento na resposta de impedância está a frequências menores que  $\omega \approx \omega_d$ , e portanto a difusão é ordinária a altas frequências, enquanto que a linha que ascende está inclinada a baixas frequências.

Uma outra análise interessante do ponto de vista físico é considerar o efeito de poucos níveis de aprisionamento, usando as Eqs. (37) e (38). Figs. 4(c) e 4(d)



ilustram o resultado de uma distribuição com 5 níveis de aprisionamento ( $\nu = 4$ ). Novamente o comportamento anômalo é encontrado, com regiões I e II na Fig. 4(c) exibindo o comportamento de expoente “dobrado”. Contudo, neste exemplo a diferença de frequências características na distribuição de níveis de aprisionamento exibe um “cutoff” a altas frequências, e então um novo comportamento surge na região III perto da origem da curva complexa, mostrado em detalhe na Fig. 4(d). Aqui a difusão torna-se ordinária,  $Z \propto \omega^{-1/2}$ , como uma consequência do fato que os níveis de aprisionamento não respondem à perturbação nestas frequências.

### Procedimento experimental

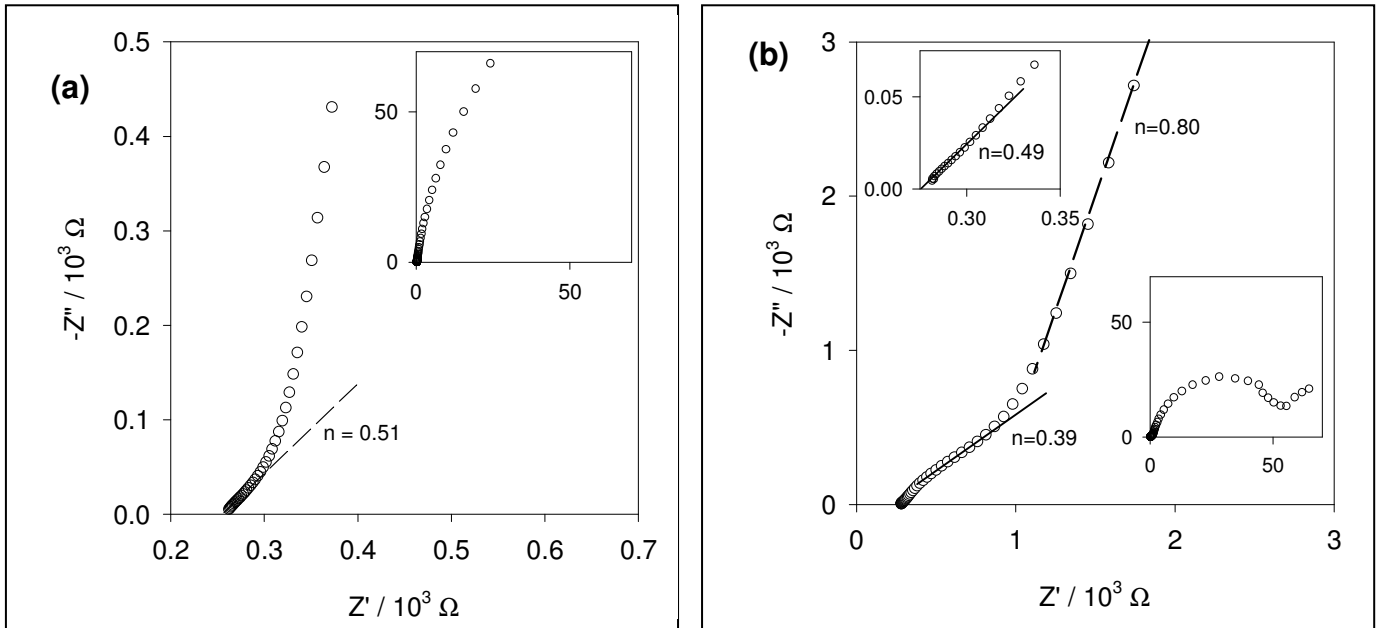
Para mostrar a utilidade desta interpretação da difusão de íons  $\text{Li}^+$  na estrutura de alguns materiais óxidos, foram tomadas algumas medidas de impedância em filmes finos formados por solução sólida isoestrutural entre  $\text{SnO}_2$  e  $\text{TiO}_2$  [26,27]. Este sistema é ideal (por isso foi estrategicamente utilizado aqui) para ilustrar a utilidade deste modelo, uma vez que o grau de desordem estrutural pode ser “controlado” para demonstrar sua influência nas respostas de impedância da difusão de íons  $\text{Li}^+$  sobre um potencial *dc* (-0,4 V) que causa a inserção e difusão dos íons  $\text{Li}^+$  através da estrutura cristalina do material hospedeiro. Contudo, antes serão apresentadas as condições experimentais.

Assim, as medidas de impedância foram obtidas de um galvanostato/potenciostato AUTOLAB modelo PGSTAT20 em um intervalo de frequência de 50 kHz até 1 mHz, utilizando uma amplitude de sinal de 10 mV r.m.s. e uma célula convencional de três eletrodos com uma folha de platina como contra-eletrodo. Os filmes finos foram preparados pelo método de Pechini [27] e depositados pelo método de “dip-coating” sobre substratos de ITO (índium tin oxide). Os filmes resultantes de  $(\text{Sn}_x, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_2$  (aqui o subscrito  $x$  indica composição molar) foram secos a temperatura ambiente durante 5 min, seguido por tratamento térmico a 500 °C por 1 h. Duas composições com estruturas distintas ilustram bem a utilidade do modelo; uma composição  $(\text{Sn}_{0,25}, \text{Ti}_{0,75})\text{O}_2$ , que forma uma solução sólida com estrutura cristalina tetragonal bem definida, e outra  $(\text{Sn}_{0,50}, \text{Ti}_{0,50})\text{O}_2$ , que sofre decomposição espinodal que promove e mantém (devido a um resfriamento de 10 °C.min<sup>-1</sup>) uma distorção significativa da rede cristalina quando a decomposição não é totalmente completada.

### Resultados e discussão

As respostas de impedância mostradas na Fig. 5 apresentam a forma característica da impedância de difusão bloqueada, com uma linha com 45° de inclinação a altas frequências a uma outra linha mais vertical a baixas frequências. Contudo, ambas respostas mostram um certo desvio com respeito ao comportamento “ideal” da Eq. (30), como é típico neste tipo de medida. Para se analisarem os dados da Fig. 5 frente ao modelo indicado acima, vários domínios de frequência foram selecionados e ajustados com respeito à lei de potência  $Z \propto (i\omega)^{-a}$  (que corresponde a uma linha reta no plano complexo), e os expoentes

resultantes estão indicados na figura. Os ajustes foram realizados utilizando o programa EQUVCRT em alguns casos e SIGMAPLOT em outros.

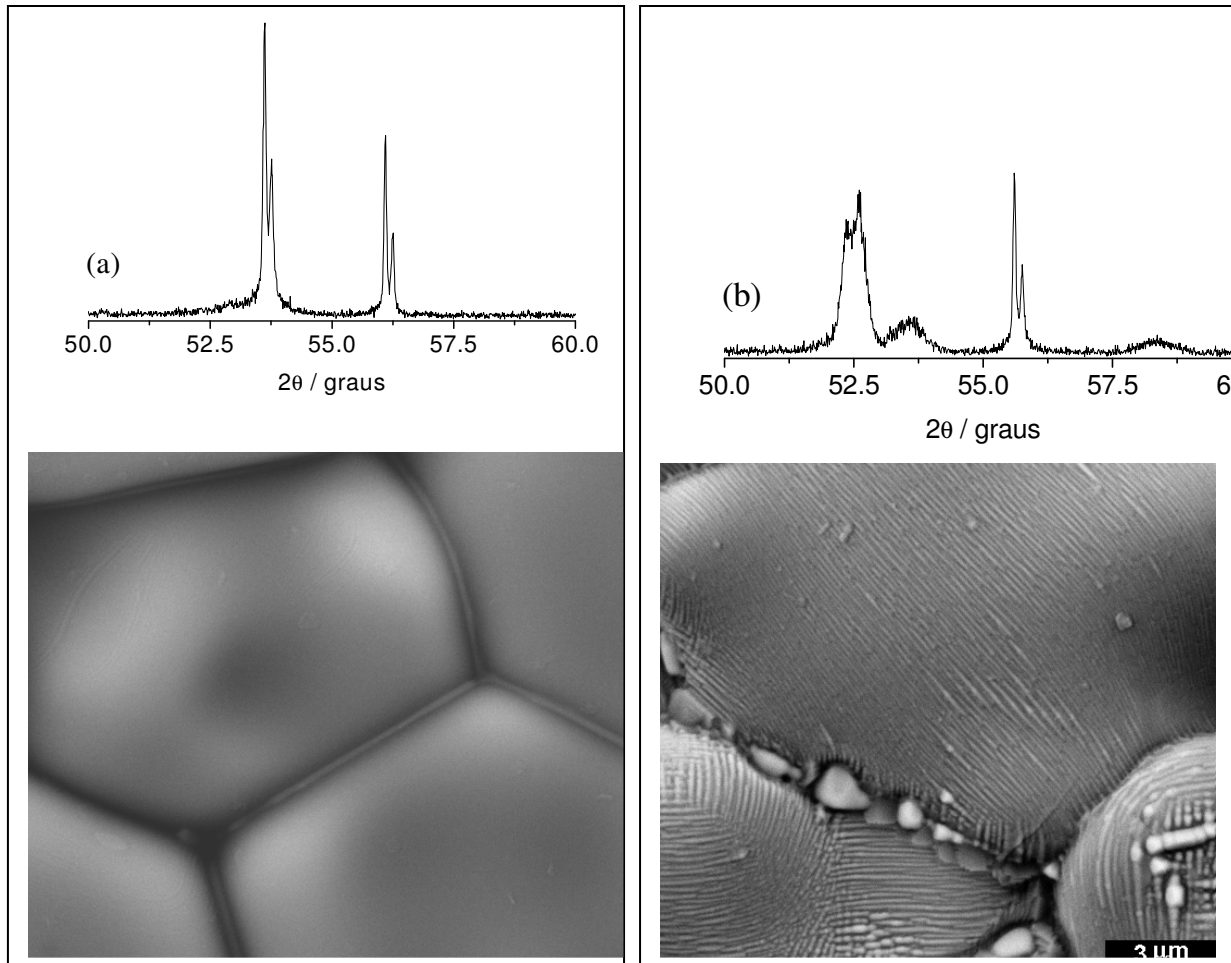


**Figura 5.** Representação da impedância da inserção de  $\text{Li}^+$  no plano complexo dos eletrodos de  $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ . (a)  $(\text{Sn}_{0.25},\text{Ti}_{0.75})\text{O}_2$  e (b)  $(\text{Sn}_{0.50},\text{Ti}_{0.50})\text{O}_2$ . As linhas retas e os expoentes indicados correspondem à lei das potências  $Z \propto (i\omega)^{-a}$  no domínio restringido de frequência.

Primeiramente nota-se que a composição  $(\text{Sn}_{0.25},\text{Ti}_{0.75})\text{O}_2$  apresenta em altas frequências um comportamento mais próximo daquele previsto  $Z \propto (i\omega)^{-1/2}$  pelo modelo de difusão ordinária da Eq. (30), como indicando no detalhe da Fig. 5(a). Contudo, a linha observada na região de baixas frequências desvia-se da linha vertical, e assim o comportamento total é semelhante àquele da curva 2 da Fig. 4(b). Por outro lado, a resposta da impedância da composição  $(\text{Sn}_{0.50},\text{Ti}_{0.50})\text{O}_2$  apresentada na Fig. 5(b) em regiões de frequências baixas e intermediárias mostra dois domínios de frequência com expoentes “dobrados”, como previsto pelo modelo de difusão anômala da Eq. (33) com  $\gamma \approx 8$ . Em adição, a muito baixas frequências um domínio restrito à difusão ordinária  $Z \propto (i\omega)^{-1/2}$  é mostrado (no detalhe). Portanto, o comportamento global da Fig. 5(b) contém as três regiões previstas pelo modelo com uma configuração discreta de níveis de aprisionamento mostrados nas Figs. 3(c) e 4(c).

O acoplamento da difusão com o esquema de múltiplos níveis de aprisionamento sugerido anteriormente é capaz de explicar com sucesso os espectros de impedância obtidos e associá-los à sua estrutura e, de acordo com esta interpretação, o efeito dos níveis de aprisionamento (incorporação do  $\text{Li}^+$  próximo aos sítios reduzidos [Sn,Ti]) é detectado em ambas composições. Na composição  $(\text{Sn}_{0.25},\text{Ti}_{0.75})\text{O}_2$  o efeito do processo de imobilização ocorre a muito baixas frequências e uma difusão intrínseca pode ser determinada pela

localização da frequência de mudança de um domínio a outro  $\omega_d$ . Contudo, a resposta de impedância da composição  $(\text{Sn}_{0.50}, \text{Ti}_{0.50})\text{O}_2$  é bastante diferente, e aqui a difusão é anômala e predomina em um largo intervalo de frequência. Além disso, devido ao fato de que os níveis de aprisionamento estão produzindo um considerável atraso no processo dinâmico, o coeficiente de difusão aparente, determinado mediante a análise do ponto de mudança do domínio da frequência, este deve ter um valor muito menor do que o coeficiente de difusão intrínseco.



**Figura 6.** Microscopia eletrônica de varredura e padrões de difração de Raios-X dos eletrodos de  $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$  com composições: (a)  $(\text{Sn}_{0.25}, \text{Ti}_{0.75})\text{O}_2$  e (b)  $(\text{Sn}_{0.50}, \text{Ti}_{0.50})\text{O}_2$ . Uma estrutura cristalina desordenada pode ser vista para a composição  $(\text{Sn}_{0.50}, \text{Ti}_{0.50})\text{O}_2$  relacionada com a presença de múltiplos estados de aprisionamento, conforme previsto pelo modelo apresentado.

A chave para o entendimento deste processo dinâmico é considerar as diferentes estruturas envolvidas nas duas composições ou amostras nas quais as medidas de impedância foram tomadas. O sistema  $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$  é o melhor exemplo de decomposição espinodal em cerâmicas [26,27]. Em materiais cristalinos, as características da decomposição espinodal são modificadas pela energia da tensão elástica da rede que acompanha a separação das composições. Devido à

anisotropia das constantes elásticas do cristal, ondas de composição tendem a se propagar com a interface paralela às direções elasticamente mais suaves do cristal, freqüentemente resultando em estruturas lamelares (quando a decomposição não é finalizada por completo), tal como mostrado na microscopia eletrônica de varredura (obtida por um microscópio ZEISS, modelo DSM 940A) da Fig. 6(b) para a composição monolítica  $(\text{Sn}_{0.50}, \text{Ti}_{0.50})\text{O}_2$ . O difratograma (obtido com um difratômetro SIEMENS, modelo D-5000, com radiação  $\text{CuK}\alpha$ ) também apresentado na Fig. 6(b), mostra um padrão cristalino irregular para esta composição. Contrariamente, uma estrutura mais regular [Fig. 6(a)] é obtida para a composição  $(\text{Sn}_{0.25}, \text{Ti}_{0.75})\text{O}_2$  e os valores calculados por refinamento estrutural (pelo método de Rietveld usando o programa DBWS-9411) não diferem mais do que 3.0 % dos valores teóricos, confirmando a formação de uma solução sólida e indicando que a reação se completou totalmente no tempo e na temperatura alcançados por esta composição durante a síntese. O comportamento estrutural desta composição pode também ser predito pelo diagrama de fase  $\text{SnO}_2$ - $\text{TiO}_2$ .

Desta forma, o modelo apresentado anteriormente é de grande interesse na medida em que ele relaciona a resposta de impedância dos materiais hospedeiros de íons  $\text{Li}^+$  à estrutura dos mesmos de uma forma bastante clara. Assim, ele esclarece muitas dúvidas a respeito da compreensão da cinética de intercalação, que é muito pouco entendida. Como se sabe, os tratamentos térmicos, necessários durante a síntese dos eletrodos (filmes), têm uma forte influência sobre o desempenho dos dispositivos eletrocrômicos e baterias secundárias de lítio. Sendo assim, o modelo apresenta uma interpretação física muito boa dos processos de intercalação/inserção e pode ser bastante útil para melhorar o entendimento, tanto qualitativo quanto quantitativo, destes processos que são extremamente dependentes da história de processamento do material. Cabe ainda ressaltar que esta forte dependência do desempenho em relação à história de processamento é sempre atribuída a uma mudança estrutural do material processado.

### **Comentários finais e conclusões**

Neste artigo foi demonstrado que a estrutura cristalina de um material hospedeiro de íons lítio pode influenciar de maneira acentuada o padrão de difusão destes íons na estrutura cristalina, especialmente se esta for desordenada. Entende-se influência no padrão de difusão, a mudança da fenomenologia de difusão e não somente uma mudança na cinética de difusão, ou seja, no coeficiente de difusão. Além da resposta evidenciada aqui para o caso de sistemas binários do tipo  $\text{SnO}_2$ - $\text{TiO}_2$ , têm sido observadas também experimentalmente em nosso laboratório evidências de tal tipo de influência em óxidos hospedeiros clássicos utilizados como catodos em dispositivos de baterias de íons lítio. Isto será objeto de trabalhos futuros.

### **Agradecimentos**

Os autores são gratos às agências de fomento a pesquisa FAPESP e CNPq. Paulo Roberto Bueno agradece, em especial, a FAPESP pelo apoio ao projeto 02/06693-3.

## Referências

1. W.R. McKinnon, *Solid State Electrochemistry*, editado por P.G. Bruce, 1995, Cambridge, Cambridge University Press, p. 163.
2. J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, P.R. Bueno, E. Longo, L.O.S. Bulhões, *J. Electroanal. Chem.* 452 (1998) 229.
3. J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, F. Fabregat-Santiago, P.R. Bueno, *J. Electroanal. Chem.* 475 (1999) 152.
4. C. Ho, I.D. Raistrick, R.A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.* 127 (1980) 343.
5. J.P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, *J. Electroanal. Chem.* 471 (1999) 126.
6. H. Scher, E.W. Montroll, *Phys. Rev. B* 12 (1975) 2455.
7. P.N. Butcher, *Philos. Mag. B* 37 (1978) 653.
8. A. Compte, D. Jou, *J. Phys. A: Mathem. and Gen.* 26 (1996) 4321.
9. T. Tiedje, A. Rose, *Solid State Commun.* 37 (1981) 49.
10. A. Compte, R. Metzler, *J. Phys. A: Mathematical and General* 30 (1997) 7277.
11. R. Metzler, E. Barkai, J. Klafter, *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999) 3563.
12. J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, F. Fabregat-Santiago, N.S. Ferriols, M. Yamashita, E.C. Pereira, *Electrochem. Commun.* 2 (2000) 601.
13. D.A. Franceschetti, *J. Electroanal. Chem.* 178 (1984) 1.
14. J. van Erle, A.J. McEvoy, *J. Phys. Chem. Solids* 55 (1994) 339.
15. J.R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy*, John Wiley and Sons, 1987.
16. A. Zaban, E. Zinigrad, D. Aurbach, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 3089.
17. P.G. de Gennes, *Recherche* 7 (1976) 919.
18. Y. Gefen, A. Aharony, S. Alexander, *Phys. Rev. Lett.* 50 (1983) 77.
19. H. Scher, M. Lax, *Phys. Rev. B* 7 (1973) 4491.
20. J. Noolandi, *Phys. Rev. B* 16 (1977) 4474.
21. G. Garcia-Belmonte, P.R. Bueno, F. Fabregat-Santiago, J. Bisquert, *J. Appl. Phys.* 96 (2004) 853.
22. T. Pajkossy, L. Nyikos, *Phys. Rev. B* 42 (1990) 709.
23. R.M. Hill, L.A. Dissado, R.R. Nigmatullin, *J. Phys.: Cond. Matter.* 3 (1991) 9773.
24. S.H. Liu, *Physical Review Letters* 55 (1985) 529.
25. B. Sapoval, J.-N. Chazalviel, J. Peyrière, *Phys. Rev. A* 38 (1988) 5867.
26. N.K. Flevaris, *J. Am. Ceram. Soc.* 70 (1987) 301.
27. V. Virkar, M.R. Plichta, *J. Am. Ceram. Soc.* 66 (1983) 451.