ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À REDAÇÃO FINAL DA
TESE DEFENDIDA POR Airton Lourenço
E APROVADA PELA
COMISSÃO JULGADORA EM 04 / 12 / 1998.
ORIENTADOR

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

Filmes Finos de Óxido de Vanádio como Catodos de Microbaterias Recarregáveis de Lítio

Autor: **Airton Lourenço**
Orientador: **Antonio Celso Fonseca de Arruda**
Co-Orientadora: **Annette Gorenstein**

12/98

L934f
36652/BC

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE MATERIAIS

Filmes Finos de Óxido de Vanádio como Catodos de Microbaterias Recarregáveis de Lítio

Autor: **Airton Lourenço**
Orientador: **Antonio Celso Fonseca de Arruda**
Co-Orientadora: **Annette Gorenstein**

Curso: Engenharia Mecânica
Área de Concentração: Materiais e Processos

Tese de doutorado apresentada à comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

Campinas, 1998
S.P . – Brasil

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

UNIDADE BC
N.º CHAMADA:
Ex.
BC/36652
PROC. 229/99
C [ ] D [X]
PREÇO R$ 11,00
DATA 05/03/99
N.º CPD

CM-00121341-3

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

L934f

Lourenço, Airton
Filmes finos de óxido de vanádio como catodos de microbaterias recarregáveis de lítio / Airton Lourenço.-- Campinas, SP: [s.n.], 1998.

Orientadores: Antonio Celso Fonseca de Arruda; Annette Gorenstein.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Baterias de lítio. 2. Filmes finos. I. Arruda, Antonio Celso Fonseca de. II. Gorenstein, Annette. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. IV. Título.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE MATERIAIS

TESE DE DOUTORADO

Filmes Finos de Óxido de Vanádio como Catodos de Microbaterias Recarregáveis de Lítio

Autor: **Airton Lourenço**
Orientador: **Antonio Celso Fonseca de Arruda**
Co-Orientador: **Annette Gorenstein**

Prof. Dr. Antonio Celso Fonseca de Arruda , Presidente
Instituição: UNICAMP/FEM

Prof. Dr. Rubens Caran Jr
Instituição: UNICAMP/FEM

Prof. Dr. Rodnei Bertazzoli
Instituição: UNICAMP/FEM

Prof. Dr. Carlos Maurício Lepienski
Instituição: UFPR/DF

Prof. Dr. Mario Bica de Moraes
Instituição: UNICAMP/IFGW

Campinas, 04 de dezembro de 1998.

Ao Rafael

Agradecimentos

Este trabalho não poderia ser concluído sem a ajuda de diversas pessoas e instituições às quais agradeço:

Ao meu orientador, pelo constante apoio, pela relação cordial e de amizade mantidas durante o transcorrer deste trabalho;

A minha co-orientadora, chefe e amiga, a qual não encontro palavras adequadas que traduzam sua ajuda;

A minha família pelo incentivo;

A Profa. Marcia Fantini, do Laboratório de Cristalografia da USP pela realização das medidas de difração de raios-X;

Ao Prof. Carlos Maurício Lepienski, do Laboratório de Materiais/Departamento de Física, UFPR, pelas medidas de nanoindentação;

Ao Prof. Manfredo H. Tabacnicks, do Laboratório de Análises de Materiais (LAMFI/USP), pelas medidas de retroespalhamento de Rutherford;

A todos os professores e colegas que ajudaram de forma direta e indireta na conclusão deste trabalho.

Resumo

LOURENÇO, Airton, *Filmes Finos de Óxido de Vanádio como Catodos de Microbaterias Recarregáveis de Lítio*, Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1998, 107 p, Tese (Doutorado).

Baterias de lítio na forma de filmes finos (microbaterias) vem sendo pesquisadas ja há alguns anos. Este trabalho teve como principal objetivo estudar e otimizar as propriedades de um novo material de catodo. Desta forma, filmes finos de óxido de vanádio foram preparados por *sputtering* reativo em diferentes condições de deposição, com vistas à sua utilização como catodos de microbaterias recarregáveis de lítio. A influência das condições de preparação na performance eletroquímica do material catódico foi discutida principalmente em termos das suas propriedades mecânicas, microestrutura e composição. Essas propriedades foram determinadas por nanoindentação, difração de raios-X e Retroespalhamento de Rutherford. As amostras foram caracterizadas eletroquimicamente conjuntamente com a determinação da variação da tensão mecânica imposta ao conjunto filme-substrato devido ao processo de intercalação iônica. Os materiais foram otimizados quanto à capacidade de carga, reversibilidade, e propriedades mecânicas. Amostras com parâmetros de crescimento otimizados foram utilizadas na montagem de microbaterias para testes de ciclabilidade e ensaios de vida útil. As microbaterias apresentaram boa cinética de intercalação (D_{Li} = 2,89 x 10^{-13} cm^2 s^{-1}), com capacidade de carga entre 27 e 45μAh cm^{-2}, resultado este acima (50%) do resultado encontrado na literatura para o mesmo *design* de dispositivo. Quando submetidas a ensaios de vida útil, mostrou boa performance e estabilidade até 100 ciclos de carga/descarga.

Palavras Chave

Baterias de Lítio, Filmes Finos, Óxido de Vanádio, Compostos de Intercalação, Propriedades Nanomecânicas.

Abstracts

LOURENÇO, Airton, *Vanadium Oxide Thin Films as Rechargeables Lithium Microbatteries Cathodes*, Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1998, 107 p, Tese (Doutorado).

In the last few years, intensive research has been dedicated to the development of lithium batteries in thin film form (microbatteries). This work had as main objective to study and to optimize the properties of a new cathode material. Therefore, vanadium oxide thin films prepared by reactive sputtering in different deposition conditions were studied as a potential cathode material for rechargeable lithium microbatteries. The influence of the preparation conditions in the electrochemical performance was discussed mainly in terms of its mechanical properties, microstructure and composition. The nanoindentation technique, X-ray diffraction and Rutherford Backscattering Spectrometry studied those properties. The samples were electrochemically characterized by a galvanostatic technique, simultaneously with the mechanical stress variation induced by the intercalation/deintercalation process. Parameters as charge capacity, reversibility, and mechanical properties were the guidelines to optimize the cathode deposition parameters. Optimized samples were used to assemble microbatteries for cyclability tests and device useful life. The microbatteries presented good intercalation kinetics ($D_{Li} = 2.89 \times 10^{-13}$ cm^2 s^{-1}), with charge capacity between 27 and 45 μAh cm^{-2}. These results are better (50%) than the ones found in the literature for the same device design. The microbattery showed good performance and stability until 100 charge/discharge cycles.

Key Words

Lithium Batteries, Thin Films, Vanadium Oxide, Intercalation Compounds, Nanomechanical Properties.

Indice

LISTA DE FIGURAS I
LISTA DE TABELAS VI
NOMENCLATURA VII

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO GERAL

1.1 - OBJETIVOS DO TRABALHO 01
1.2 - MOTIVAÇÃO DO TRABALHO 02
1.3 - BATERIAS - UMA VISÃO GLOBAL DO SETOR 04
1.4 - CONCEITOS BÁSICOS E TIPOS DE BATERIAS 06
1.5 - BATERIAS DE LÍTIO 12
1.6 - BATERIAS DE ÍONS DE LÍTIO 15
1.7 – MICROBATERIAS 16
1.8 - PENTÓXIDO DE VANÁDIO 19

CAPÍTULO 2 – INSTRUMENTAL, TÉCNICAS UTILIZADAS E PROPRIEDADES DOS FILMES

2.1 - CONCEITOS BÁSICOS EM FILMES FINOS
2.1.a - Crescimento – Nucleação e Coalescência em Filmes Finos 22
2.1.b - Aderência – Interface Filme/Substrato 24

2.2 - SPUTTERING REATIVO (.MAGNETRON-R.F)
2.2.a - Princípios Básicos 27
2.2.b - *Sputtering* Reativo (*Magnetron* – RF) 29
2.2.c - Equipamento Utilizado 30

2.3 - CONDIÇÕES DE DEPOSIÇÃO

2.3.a - Substratos utilizados 31

2.3.b - Porta-Substratos – Monitoração da Temperatura 32

2.3.c - Fluxômetro - Correlação com a Pressão da Câmara 33

2.3.d - Parâmetros Gerais de Deposição 34

2.4 - RESULTADOS OBTIDOS

2.4.a - Taxa de Deposição 36

2.4.b - Difração de raios-X 37

2.4.c - Retroespalhamento de Rutherford (RBS) 39

2.4.d - Resistividade em Função do Fluxo de Oxigênio 43

2.4.e - Rugosidade de Superfície 44

2.4.f - Propriedades Mecânicas dos Filmes 45

2.5 - CONCLUSÕES DO CAPÍTULO 53

CAPÍTULO 3 – INTERCALAÇÃO/DEINTERCALAÇÃO ELETROQUÍMICA

3.1 - INTRODUÇÃO

3.1.a - Conceitos Básicos 54

3.1.b - Variação da Tensão Mecânica 58

3.2 - EXPERIMENTAL

3.2.a - Câmara Seca 62

3.2.b - Montagem experimental 63

3.3 - RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÃO 66

3.4 - CONCLUSÕES DO CAPÍTULO 80

CAPÍTULO 4 – CICLABILIDADE E VIDA ÚTIL DAS BATERIAS

4.1 - MONTAGEM DOS DISPOSITIVOS 81

4.2 - RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÃO

4.2.a - Ensaios de ciclabilidade 83

4.2.b - Ensaios de Vida Útil 87

4.3 - IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

4.3.a - Conceitos Básicos 89

4.3.b - Resultados Obtidos Antes e Após Ensaio de Vida Útil 90

4.4 - CONCLUSÕES DO CAPÍTULO 94

CAPITULO 5 – CONCLUSÕES

5.1 – CONCLUSÕES 95

5.2 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 97

CAPÍTULO 6 – REFERÊNCIAS 98

LISTA DE FIGURAS:

FIGURA 1.1 - Mercado mundial de baterias em 1997 e uma projeção para o ano 2002.

FIGURA 1.2 - Densidade de energia volumétrica *vs* gravimétrica para vários tipos de baterias.

FIGURA 1.3 - Processo de intercalação (descarga) de uma bateria de lítio.

FIGURA 1.4 - Desenho esquemático de uma microbateria construída inteiramente de filmes finos.

FIGURA 1.5 - Módulo circuito integrado com microbateria.

FIGURA 1.6 - (a) A coordenação efetiva do V com o O em uma rede perfeita de V_2O_5. Círculos cheios representam átomos de V, abertos átomos de O. O_V = oxigênio *vanadyl*; O_C = oxigênio de cadeia; O_B oxigênio de ponte. (b) uma projeção do plano {001} da rede do V_2O_5, (c) arranjamento atômico ao redor de uma vacância de oxigênio O_V.

FIGURA 2.1 - Estágios de crescimento de um filme depositado por *sputtering* e espessuras correspondentes.

FIGURA 2.2 - Diferentes tipos de camadas formada na interface filme/substrato.

FIGURA 2.3 - Diagrama esquemático de um sistema de deposição por *sputtering*.

FIGURA 2.4 - Geometria da descarga de um *sputtering dc (magnetron)*. A^s é a área do substrato, A^t é a área do alvo, d é a espessura da região de brilho próxima do catodo, L a distância alvo/substrato, V é o volume de plasma da região relativamente escura ($V \approx L.A^s$, e $V >> A^t d$), B é o campo magnético e E é o campo elétrico.

FIGURA 2.5 - Temperatura do porta-substrato em função do tempo para o *dial* de controle nas posições 9, 8 e 7.

FIGURA 2.6 - Pressão da câmara de deposição em função do fluxo de oxigênio.

FIGURA 2.7 - Taxa de deposição em função da razão [O/Ar] para amostras depositadas em temperatura ambiente (RT) e 300°C (HT).

FIGURA 2.8 - Difração de raios-X de amostras depositadas em HT.

FIGURA 2.9 - Esquema básico de um experimento retroespalhamento de Rutherford.

FIGURA 2.10 - Densidade em função da razão [O/Ar] das amostras depositadas em RT e HT.

FIGURA 2.11 - Resistividade em função do fluxo de oxigênio na câmara de deposição para amostras depositadas em temperatura ambiente.

FIGURA 2.12 - Rugosidade de superficie das amostras depositadas em condições RT1, RT2 e RT3.

FIGURA 2.13 - Representação esquemática de uma secção através da nanoindentação.

FIGURA 2.14 - Representação esquemática da carga aplicada *vs* profundidade de penetração do indentador.

FIGURA 2.15 - Dureza em função da profundidade de contato: (a) série RT; (b) série HT.

FIGURA 2.16 - Módulo de elasticidade em função da profundidade de contato: (a) série RT, (b) série HT.

FIGURA 2.17 - Dureza e Módulo de elasticidade em função da razão [O/Ar] para as amostras depositadas em RT e HT.

FIGURA 3.1 - Classificação dos compostos de intercalação: (a) cadeias fracamente ligadas, (b) rede hospedeira fortemente ligada em todas as direções contendo sítios tunelados, (c) rede

hospedeira lamelar, onde os sítios se situam no intervalo intercamadas e (d) rede hospedeira tridimensional com uma rede de sítios tridimensionais.

FIGURA 3.2 - Cronopotenciogramas típicos do processo de intercalação. (a) eletrodos amorfos; (b) eletrodos cristalinos. A janela de estabilidade do eletrólito ocorre na região de potenciais delimitada pelo tempo τ.

FIGURA 3.3 - Deformações convexa e côncava para a amostra com tensão de compressão e de tração, respectivamente.

FIGURA 3.4 - Geometria utilizada para calcular o raio de curvatura da amostra tensionada.

FIGURA 3.5 - Desenho esquemático da câmara de luvas com suas dimensões.

FIGURA 3.6 - Montagem experimental utilizada para as medidas de intercalação e deintercalação eletroquímica in situ com medidas da variação da tensão mecânica pelo método de deflexão do feixe laser.

FIGURA 3.7 - Detalhe da montagem experimental para medidas de variação de tensão mecânica pelo método de deflexão do feixe laser.

FIGURA 3.8 - Voltametria cíclica do eletrólito 1M $LiClO_4$/PC.

FIGURA 3.9 - Potencial inicial apresentado pelas amostras RT e HT durante o primeiro e segundo ciclo de intercalação eletroquímica em função da razão [O/Ar] durante a deposição.

FIGURA 3.10 - Potencial (a) e variação de tensão mecânica (b) em função da capacidade de carga, para amostras da série RT.

FIGURA 3.11 - Potencial (a) e variação de tensão mecânica (b) em função da capacidade de carga, para amostras da série HT no primeiro ciclo de intercalação/deintercalação.

FIGURA 3.12 - (a) a estrutura característica do V_2O_5 (b) a modificação desta estrutura por intercalação de lítio, na fase δ.

FIGURA 3.13 - Variação dos parâmetros de rede com o grau de intercalação.

FIGURA 3.14 - Perfil E vs x (amostra RT2) e comparação com a literatura.

FIGURA 3.15 - (a) Potencial e (b) variação de tensão mecânica em função da capacidade de carga, para amostras da série HT no segundo ciclo de intercalação/deitercalação.

FIGURA 3.16 - Potencial em função de *x* em $Li_x\ VO_y$ para amostras depositadas em RT (a), referentes ao primeiro ciclo em HT (b) e ao segundo ciclo em HT (c) de intercalação/deintercalação.

FIGURA 3.17 - Grau deintercalação ***x*** em Li_xVO_y em função das razões [O/Ar] utilizadas durante a deposição, para as amostras das RT e HT (primeiro e segundo ciclo).

FIGURA 4.1 - Esquema de montagem da bateria de lítio/óxido de vanádio.

FIGURA 4.2 - Potencial ***E*** em função tempo de descarga, para várias correntes de descarga.

FIGURA 4.3 - Potencial ***E*** em função tempo de carga sucessiva, mantendo-se neste caso a corrente de carga em 5 μA.

FIGURA 4.5 - Capacidade de carga em função do número de ciclos de uma bateria de lítio/óxido de vanádio.

FIGURA 4.6 - Circuito equivalente de Randles.

FIGURA 4.7 - Diagrama de Nyquist envolvendo um processo de difusão finita, circuito equivalente correspondente apresentado na Fig. 4.6.

FIGURA 4.8 - Espectros de impedância eletroquímica para uma bateria montada nas condições RT3 em dois momentos: inicial (antes de ciclar) e após 500 ciclos de carga e descarga.

FIGURA 4.9 - Modelo de circuito equivalente.

LISTA DE TABELAS:

TABELA 1.1 - Características de materiais de eletrodo.

TABELA 1.2 - Voltagem teórica e capacidade de diversas baterias.

TABELA 1.3 - Número de publicações por palavras-chave na área de baterias.

TABELA 2.1 - Condições Gerais de Deposição – Parâmetros Fixos.

TABELA 2.2 - Denominação das amostras, coloração, fluxo de oxigênio, razão [O/Ar] durante a deposição e espessura dos filmes.

TABELA 2.3 - Índices de Miller referente aos difratogramas da Figura 2.8.

TABELA 2.4 - Tamanhos de grão.

TABELA 2.5 - Composição, densidade e valores de *bulk* da literatura para amostras depositadas em RT e HT.

TABELA 2.6 - Valores de Dureza e Módulo de Elasticidade para amostras das séries RT e HT.

TABELA 3.1 - Resumo dos resultados para as séries RT e HT.

TABELA 4.1 - Parâmetros dos espectros de impedância.

NOMENCLATURA:

ΔG^0	: variação da energia livre padrão
F	: constante de Faraday (96487C ou 26.8Ah)
E^0	: potencial eletroquímico padrão
n	: número de elétrons
E^0_{an}	: potencial eletroquímico padrão do anodo
E^0_{cat}	: potencial eletroquímico padrão do catodo
C	: Coulombs
Ah	: Ampere.hora.
Ah/ cm^3	: Ampere hora/centímetro cúbico
Ah/g	: Ampere hora/grama
Q	: carga
PM	: peso atômico ou molecular
z	: número de elétrons trocados na reação
n	: número de moles
V	: o volume
d	: densidade
Wh/g	: densidade gravimétrica
Wh/m^3	: densidade volumétrica
Å	: ângstron
nm	: nanometro
a_0 , b_0 e c_0	: parâmetros de rede
RT	: temperatura ambiente
HT	: temperatura de 300^0C (graus centígrados)
[O/Ar]	: razão oxigênio/argônio
λ	: comprimento de onda
d	: distância interplanar
θ	: ângulo de incidência
n	: ordem da difração
D	: tamanho de grão
K	: constante adimensional

Γ : largura do pico de difração

M_o : massa atômica de uma partícula (projétil)

E_o : energia de uma partícula (projétil)

M : massa atômica (alvo)

K : fator cinemático

E_1 : energia dos íons retroespalhados

θ : ângulo de incidência dos íons

N_A : número de Avogrado ($6{,}02 \times 10^{23}$)

$[N_V]$: concentração de átomos de vanádio por centímetro quadrado

$[N_O]$: concentração de átomos de oxigênio por centímetro quadrado

PA_V : peso atômico do vanádio (50,94 gramas)

PA_O : peso atômico do oxigênio (16 gramas)

t : espessura

t_f : espessura do filme

t_s : espessura do substrato

$R_\square$: resistência de folha

ρ : resistividade

E : módulo de Young (elasticidade)

H : dureza

h : deslocamento total do indentador

h_c : profundidade de contato

h_s : deslocamento da superfície no perímetro de contato

P : carga

P_{max} : carga máxima

h_{max}, : deslocamento máximo

h_f : profundidade da impressão residual

α e m : constantes (dependente do material)

E_r : módulo reduzido

ν : razão de Poisson

S : rigidez

A : área de contato projetada para a carga máxima (para um indentador Berkovich ideal, $A = 24{,}5h_c^2$)

σ	: tensão mecânica
σ_{term}	: tensão térmica
$\sigma_{intr})$	: tensão intrínseca do processo de crescimento
$\Delta\sigma$	: variação da tensão mecânica
R	: raio de curvatura
Δx	: variação do feixe defletido
i	: corrente
j	: densidade de corrente
E	: potencial
C	: capacidade de carga
x	: grau de intercalação em $Li_x VO_y$
t	: tempo
e^-	: elétron (carga = $1,6 \times 10^{-19}$ Coulombs)
R_o	: resistência ôhmica
C_{dl}	: capacitância de dupla camada na interface eletrodo/eletrólito
R_{ct}	: resistência de transferência de carga
Z_w	: impedância originada da difusão das espécies eletroativas conhecida como impedância de Waburg
R_e	: resistência do eletrólito,
R_{tc}	: resistência de transferencia de carga
Z_{DC}	: impedância da dupla camada
Z	: elemento de fase constante (CPE)
A	: constante
n	: constante (n=1 em termos de Z_{DC} e n = ½ para o termo Z_W)
j	: constante de valor = $\sqrt{-1}$
ω	: frequência
D_{Li}	: coeficientes de difusão de lítio
dV/dx	: derivada do potencial de cela em função da variação de x (onde x é o grau de intercalação de Li^+)
V_m	: volume molar
a	: área do catodo

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO GERAL

1.1 - OBJETIVOS DO TRABALHO

Os objetivos deste trabalho foram o de preparar e caracterizar filmes finos de óxido de vanádio com vistas a sua utilização como catodos de microbaterias recarregáveis de lítio. Desta forma o trabalho foi desenvolvido em quatro etapas distintas:

- Depositar filmes de óxido de vanádio em diversas composições, e em temperatura ambiente para obter estruturas amorfas, e 300^{0}C buscando obter estruturas policristalinas.

- Caracterizar esses filmes quanto à sua estrutura, composição e propriedades mecânicas, procurando otimizar parâmetros de deposição, buscando melhor performance para a sua utilização como catodos de microbaterias recarregáveis.

- Caracterização eletroquímica, através de intercalação e deintercalação de íons de lítio em sua microestrutura e acompanhamento *in situ* da variação da tensão mecânica.

- Montagem e ensaios de microbaterias construídas com catodos de filmes finos de óxido de vanádio depositados dentro dos parâmetros otimizados.

1.2 - MOTIVAÇÃO DO TRABALHO

O Grupo de Optoeletroquímica do Instituto de Física da Unicamp já vinha estudando os óxidos de metais de transição (Cisneros-1993, Cantão-1994, Gorenstein[1]-1996, Gorenstein[2]-1996, Gorenstein[3]-1996, Scarminio-1997), e particularmente o óxido de vanádio (Gorenstein-1995, Lourenço-1998), com vistas à sua aplicação em dispositivos eletrocrômicos.

O processo que induz mudança de cor no óxido de vanádio é a intercalação eletroquímica de íons ou prótons na microestura do material. O mesmo processo pode ser aproveitado para o uso do material como catodo de microbateria, ou seja, utilizar a estrutura lamelar desse material como um hospedeiro para promover intercalação e deintercalação de íons de lítio.

A motivação cresceu na medida em que, observou-se um número bastante reduzido de publicações utilizando esse material como catodo de microbateria recarregável.

Em um levantamento realizado em outubro de 1998, utilizando o sistema de busca *ISI – Institute for Scientific Information Citation Databases*, pode-se observar pela Tabela 1.3 que:

- o número de 14.973 publicações de 1974 a 1998 utilizando as palavras chaves *Battery* e *Batteries* mostra o grande interesse pelo assunto no meio acadêmico. Nota-se ainda que cerca de 50% destes trabalhos foram publicados nos últimos cinco anos, o que demonstra um interesse bastante crescente.

- no entanto, através de um refinamento de busca, utilizando as palavras chaves Lithium Battery(ies) + Vanadium Oxide, que representa com mais fidelidade o trabalho proposto, observa-se um número bastante reduzido de publicações, o que mostra que o trabalho é bastante inusitado.

Tabela 1.3 – Número de publicações por palavras-chave na área de baterias.

(Fonte: ISI – Institute for Scientific Information Citation Databases)

Palavras-chave	Período de procura/nº. publicações		
	1974 a 1998	últimos 5 anos	1998
Battery	9879	5144	988
Batteries	5094	2577	593
Lithium+Battery	331	192	37
Lithium+Batteries	859	529	155
Rechargeable Battery	138	77	22
Rechargeable Batteries	229	158	32
Rechargeable+Lithium Battery	74	39	6
Rechargeable+Lithium Batteries	253	189	51
Lithium Battery(es)+Thin Film	7	7	-
Lithium Battery(es)+Vanadium Oxide	6	5	-

1.3 - BATERIAS - UMA VISÃO GLOBAL DO SETOR

A explosão de consumo de produtos eletrônicos aliada ao crescimento da conscientização mundial com relação à causas ambientais em grandes áreas urbanas, e a busca necessária de uma melhor utilização racional de nossos recursos energéticos, tem induzido laboratórios de pesquisas acadêmicos e industriais em todo mundo a procurar urgentemente novas e eficientes fontes de energia.

Fontes eletroquímicas de energia como baterias recarregáveis de alta energia apresentam-se como uma nova solução para o desenvolvimento de veículos elétricos, além de vir ao encontro da tão almejada melhora da qualidade do ar em congestionamentos de grandes centros urbanos. Os benefícios ambientais dos veículos elétricos com emissão-zero de poluentes e o mercado deficiente de oferta de baterias capazes de oferecer um desempenho aceitável ao consumidor, fez com que algumas iniciativas surgissem em companhias nos Estados Unidos, Europa e Japão. Exemplo disso foi a fundação em 1991 do Consórcio de Baterias Avançadas (ABC) que congrega os três maiores fabricantes de veículos dos Estados Unidos: Chrysler, Ford e General Motors e Governo através do DOE (Departamento de Energia Americano), num investimento inicial de U$262 milhões.

Baterias de pequenas dimensões, mas altamente eficientes, são cada vez mais necessárias para suprir uma vasta demanda de equipamentos eletrônicos, como telefones celulares, microcomputadores portáteis, equipamentos audio-visuais, entre outros. Nota-se aí um paradoxo, onde o alto grau de sofisticação tecnológica destes circuitos eletrônicos nas últimas décadas é contrastante quando comparado à oferta inadequada e estagnada de baterias hoje disponível no mercado. Fontes da indústria acreditam que haverá 500 milhões de dispositivos de comunicação sem fios em operação no ano 2000, e cerca de 1,2 bilhões em uso no próximo século (ref. Fonte 1).

De uma forma geral, o mercado global de baterias apresenta um crescimento bastante evidente em todos os segmentos. A Figura 1.1 mostra a situação do mercado em 1997 e a previsão do setor para o ano 2002. Podemos observar que o mercado movimentou o montante de U$22 bilhões em 1997 e espera movimentar cerca de U$41 bilhões no ano 2002. Os setores em que se espera maior crescimento são: baterias recarregáveis comuns (tipo bastão),

com uma previsão de aumento de mercado de 300%; baterias de alta performance (para utilização em equipamentos elétricos sem fio de alta tecnologia, domésticos ou industriais) com um aumento esperado de cerca de 545%; e das baterias de alta performance (eletrônicos portáteis: telefones celulares, computação móvel e eletrônicos diversos sem fio), com previsão de aumento em cinco anos de cerca de 256%. Mesmo para a modalidade de baterias automotivas e descartáveis de consumo, prevê-se um aumento de mercado de 50 e 25%, respectivamente (ref. Fonte 1).

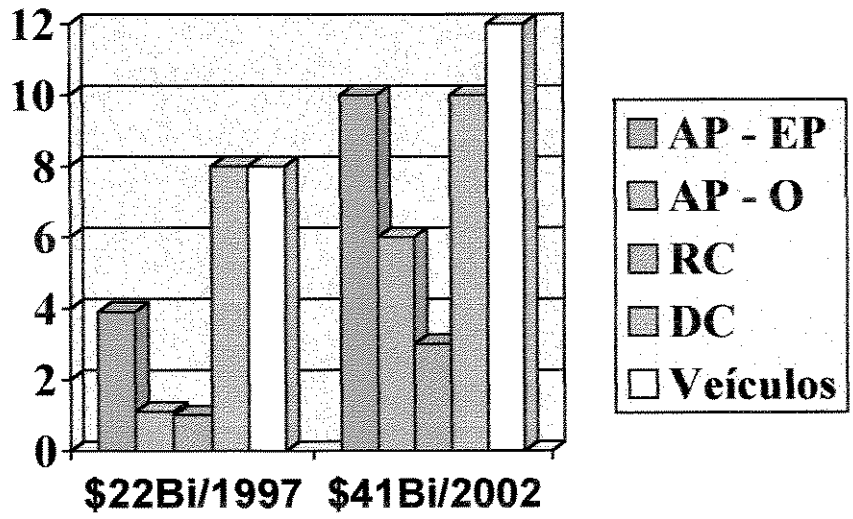


Figura 1.1 – Mercado mundial de baterias em 1997 e uma projeção para o ano 2002.

- Baterias de alta performance - Eletrônicos portáteis - telefones celulares, computação móvel, etc.
- Baterias de alta performance - Outros equipamentos elétricos (sem fio), domésticos e industriais.
- Recarregáveis de consumo.
- Descartáveis de consumo.
- Baterias de veículos.

1.4 - CONCEITOS BÁSICOS E TIPOS DE BATERIAS

Uma bateria é um dispositivo que permite a conversão da energia química armazenada nos eletrodos em energia elétrica, através de reações eletroquímicas de oxidação e redução. Os componentes essenciais de uma bateria são o catodo (polo positivo), o anodo (polo negativo) e o eletrólito. Quando uma resistência externa é conectada aos pólos da bateria, elétrons fluem através desta resistência partindo do anodo, que é consequentemente oxidado, para o catodo, que é reduzido. Este movimento eletrônico é compensado pelo movimento de íons negativos (ânions) e positivos (cations), contidos no eletrólito, que se dirigem ao anodo e catodo, respectivamente. Este modo de operação consiste na descarga da bateria. Em baterias recarregáveis, o processo de carga ocorre em sentido inverso, quando a bateria é conectada aos polos de uma fonte de potência.

A voltagem e a capacidade de carga de uma bateria são determinadas pelos materiais constituintes do catodo e do anodo (Linden, 1994). A energia elétrica máxima que pode ser fornecida depende da mudança em energia livre ΔG do par eletroquímico. No caso geral, a reação de redução em um eletrodo composto de um material A pode ser escrita como:

$$aA + ne \leftrightarrow cC \qquad (1.1)$$

onde nesta reação, a moléculas de A recebem n elétrons e formam c moléculas de C.

No outro eletrodo (material B), no qual ocorre a reação de oxidação, *b* moléculas de B formam d moléculas de D, representada como:

$$bB - ne \leftrightarrow dD \qquad (1.2)$$

a reação global é:

$$aA + bB \leftrightarrow cC + dD \qquad (1.3)$$

e a variação em energia livre é:

$$\Delta G^0 = -nFE^0 \qquad (1.4)$$

onde ΔG^0 é a energia livre padrão, F é a constante de Faraday (96487 C), E^0 é o potencial eletroquímico padrão e n o número de elétrons envolvidos na reação. O decréscimo em energia livre é a força motriz que permite que uma bateria forneça energia elétrica à um circuito externo. O potencial eletroquímico padrão de uma cela pode ser calculado a partir dos potenciais eletroquímicos padrão de cada eletrodo:

$$E^0_{an} + E^0_{cat} = E^0 \qquad (1.5)$$

A capacidade de uma cela eletroquímica é expressa em termos da quantidade de carga envolvida na reação eletroquímica, usualmente expressa em Coulombs(C) ou Ampère.hora (Ah).

Pela lei de Faraday, é possível calcular a carga Q envolvida na reação de um mol de material:

$$Q = znF \qquad (1.6)$$

onde z é o número de elétrons trocados na reação, n é o número de moles envolvido na reação e F é a constante de Faraday (96487C ou 26,8Ah). Em uma bateria é importante não apenas a carga que pode ser fornecida pela bateria, mas a relação entre a carga e o peso e o volume. Assim, é usual expressar a capacidade teórica dos diferentes materiais em Ah/g, obtida através da expressão:

$$C = \frac{26.8n}{PM} \qquad (1.7)$$

ou em Ah/cm^3, obtida pela expressão:

$$C = \frac{26.8n}{V} = \frac{26.8n}{PM/d} \qquad (1.8)$$

onde PM é a massa atômica ou molecular do material, V é o volume e d a densidade. A capacidade teórica de uma bateria é baseada apenas nos materiais ativos participantes da reação eletroquímica.

A Tabela 1.1 (Linden, 1994) apresenta alguns destes valores para materiais catódicos ou anódicos, utilizados em baterias:

TABELA 1.1 - Características de materiais de eletrodo

Material	Peso atômico ou molecular, g	Potencial padrão de redução, 25°C	Mudança de valência	Densidade, g/cm³	Capacidade	
					Ah/g	Ah/cm³
Materiais anódicos						
H_2	2.01	0	2	-	26.59	
Li	6.94	-3.01	1	0.54	3.96	2.06
Na	23.0	-2.71	1	0.97	1.16	1.14
Mg	24.3	-2.38	2	1.74	2.20	3.8
Al	26.9	-1.66	3	2.69	2.98	8.1
Ca	40.1	-2.84	2	1.54	1.34	2.06
Fe	55.8	-0.44	2	7.85	0.96	7.5
Zn	65.4	-0.76	2	7.14	0.82	5.8
Cd	112.4	-0.40	2	8.65	0.48	4.1
Pb	207.2	-0.13	2	11.34	0.26	2.9
Materiais catódicos						
0_2	32.0	1.23	4	-	3.35	-
Cl_2	71.0	1.36	2	-	0.756	-
SO_2	64.0	-	1	-	0.419	-
MnO_2	86.9	1.23	1	5.0	0.308	1.54
NIOOH	91.7	0.49	1	7.4	0.292	2.16
CuCl	99.0	0.14	1	3.5	O.Z70	0.95
FeS_2	119.9	-	4		0.89	4.35
AgO	123.8	0.57	2	7.4	0.432	3.20
Br	159.8	1.07	2	-	0.385	-
HgO	216.6	0,10	2	11.1	0.247	2.74
Ag_20	231.7	0.35	2	7.1	0.231	4.33 1.64
PbO_2	239.2	1.69	2	9.4	0.224	4.45 2.11

A qualidade de uma bateria pode também pode também ser avaliada me termos da energia envolvida. Ela é usualmente expressa em Watts horas, e pode ser calculada de acordo com a expressão:

$$E(Wh) = Voltagem(V) x Capacidade(Ah) \qquad (1.9)$$

É também usual ponderar estes valores pela massa dos materiais, obtendo-se a densidade gravimétrica (em Wh/g) ou pelo volume (densidade volumétrica, em Wh/m^3).

As baterias podem ser classificadas como primárias, de reserva ou secundárias. Baterias primárias não podem ser recarregadas, ao contrário das baterias secundárias. Baterias de reserva são baterias que podem ser estocadas por um longo período; para isto, o eletrólito é mantido isolado dos outros constituintes da bateria. A Tabela 1.2 (Linden, 1994) apresenta algumas características dos sistemas mais conhecidos.

TABELA 1.2 - Voltagem teórica e capacidade de diversas baterias

Bateria	Anodo	Catodo	Mecanismo de reação	Volta-gem(V)	Capacida-de Ah/kg
Primárias					
Leclanché	Zn	MnO_2	$Zn + 2MnO_2 \rightarrow ZnO + Mn_2O_4$	1.6	224
Magnésio	Mg	MnO_2	$Mg + 2MnO_2 + H_2O \rightarrow Mn_2O_3 + Mg(OH)_2$	2.8	271
MnO_2 alcalina	Zn	MnO_2	$Zn+2MnO_2 \rightarrow ZnO+Mn_2O_4$	1.5	224
Mercúrio	Zn	HgO	$Zn+HgO \rightarrow ZnO+Hg$	1.34	190
Mercúrio/cádmio	Cd	HgO	$Cd+ HgO + H_2O \rightarrow Cd(OH)_2+Hg$	0.91	163
óxido de prata	Zn	Ag_20	$Zn + Ag_20 + H20 \sim Zn(OH)_2+ 2Ag$	1.6	180
Zinco-ar	Zn	0_2(ar)	$Zn+1/2\ O_2 \rightarrow ZnO$	1.65	658
$Li/S0_2$	Li	SO_2	$2Li + 2S0_2 \rightarrow Li_2S_20_4$	3.1	379
$LiMn0_2$	Li	MnO_2	$Li + Mn0_2 \rightarrow Mn^{IV}0_2(Li^+)$	3.5	286
Reserva					
Cloreto cuproso	Mg	CuCl	$Mg + Cu_2Cl_2 \rightarrow MgCl_2 +2Cu$	1.6	241
óxido zinco/prata	Zn	AgO	$Zn+AgO+H_20 \rightarrow Zn(OH)_2+Ag$	1.81	283
Secundárias					
Chumbo-ácido	Pb	PbO_2	$Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow 2PbSO_4 + 2H_20$	2.1	120
Edison	Fe	NiO	$Fe + 2NiOOH + 2H_20 \rightarrow 2Ni(OH)_2 + Fe(OH)_2$	1.4	224
Níquel/cádmio	Cd	NiO	$Cd + 2NiOOH + 2H_20 \rightarrow 2Ni(OH)_2 + Cd(OH)_2$	1.35	181
Prata/zinco		AgO	$Zn + AgO + H_20 \rightarrow Zn(OH)_2 + Ag$	1.85	283
Níquel/zinco	Zn	NiO	$Zn + 2NiOOH + 2H_20 \rightarrow 2Ni(OH)_2 +Zn(OH)_2$	1.73	215
Níquel-hidrogênio	H_2	NiO	$H2 + 2NiOOH \rightarrow 2Ni(OH)_2$	1.5	289
Níquel-hidreto	MH	NiO	$MH + NiOOH \rightarrow M + Ni(OH)_2$	1.35	206
Prata-cádmio	Cd	AgO	$Cd + O + H_20 \rightarrow Cd(OH)_2 + Ag$	1.4	227
Zinco/cloro	Zn	Cl_2	$Zn + Cl_2 \rightarrow ZnCl_2$	2.12	394
Zinco/bromo	Zn	Br_2	$Zn + Br_2 \rightarrow ZnBr_2$	1.85	239
Lítio/MnO_2	Li	MnO_2	$Li + Mn^{IV}02 \rightarrow Mn^{IV}02(Li^+)$	3.5	286
Litio/disulfeto de ferro	Li(Al)	FeS_2	$2Li(A1) + FeS_2 \rightarrow Li_2FeS_2 + 2Al$	1.73	285
Litio/monosulfeto de ferrro	Li(A1)	FeS	$2Li(Al) + FeS \rightarrow Li_2S + Fe + 2Al$	1.33	345
Sódio/enxofre	Na	S	$2\ Na+3S \rightarrow Na_2S_3$	2.1	377
Sódio/cloreto Ni	Na	$NiCl_2$	$2Na+NiCl_2 \rightarrow 2\ NaCl+Ni$	2.58	305

O princípio básico das baterias hoje em funcionamento não é novo. A bateria mais comum utilizada em eletrônicos portáteis, a bateria do tipo níquel-cádmio, opera com uma reação proposta por Jungner em 1899. A bateria primária alcalina deriva-se da bateria de zinco-carbono de Leclanché em 1866 (Megahed, 1995). Situação similar aplica-se às baterias chumbo-ácido de automóvel, cujo processo químico foi anunciado por Planté – 1859 (Scrosati, 1995).

Para a demanda atual, o principal problema situa-se na combinação de eletrodos das baterias convencionais, que possuem baixos valores de capacidade e densidade de energia. A Figura 1.2 mostra a relação entre a densidade de energia gravimétrica e volumétrica das baterias de chumbo-ácido, níquel-cádmio (entre 30-70 $W.h.Kg^{-1}$ e 50-150 $W.h.l^{-1}$), metal-hidreto e baterias de lítio, tema deste trabalho (Libes, 1994).

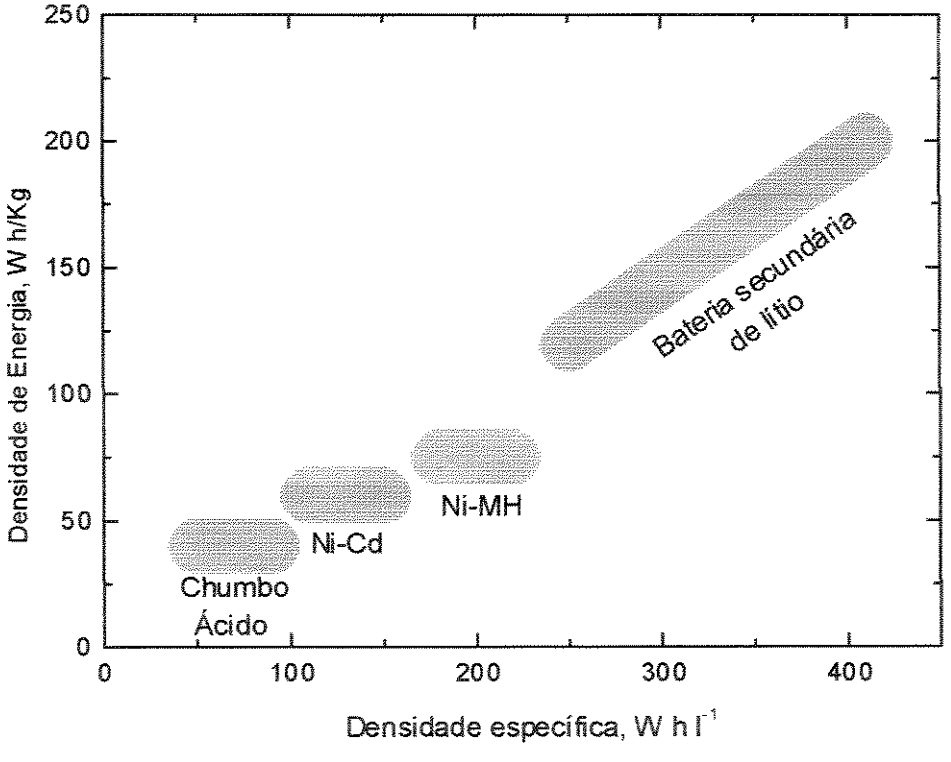


Figura 1.2 – Densidade de energia volumétrica *vs* gravimétrica para vários tipos de baterias.

Melhoras no *design* e configuração de eletrodos podem resultar em pequenos ganhos. Entretanto, ganhos substanciais em densidade de energia podem ser obtidos em baterias de lítio.

Os grandes projetos de P&D de baterias avançadas situam-se hoje nos Estados Unidos, Europa e Japão (Megahed, 1995). Programas governo/indústria nos Estados Unidos definiram três sistemas de baterias não-aquosas como as mais promissoras: o primeiro usa um anodo fundido de sódio, um catodo de carbono (poroso) impregnado com enxofre e um eletrólito íon-condutor de sódio sólido; enquanto que o segundo tem como base um anodo de Li-Al, um catodo de disulfeto de ferro, e um eletrólito fundido de LiCl-LiBr-KBr. Ambas as baterias operam em alta temperatura (ao redor de 350 e 450^0C, respectivamente), sendo que este não parece ser o problema crucial para os veículos elétricos, mas é certamente não aceitável para consumo eletrônico, onde a temperatura ambiente de operação (entre 10 e 40^0C) é um requerimento óbvio. O terceiro e mais pesquisado sistema são as chamadas baterias de lítio, discutidas a seguir.

1.5 - BATERIAS DE LÍTIO

Estas baterias são baseadas em lítio metálico ou numa fonte de íons de lítio como anodo, um eletrólito condutor de íons de lítio, e um receptor de íons de lítio como material de catodo. Este último, é geralmente um composto de estrutura aberta capaz de aceitar e liberar íons de lítio internamente e externamente à sua rede cristalina. Exemplos típicos são os dicalcogenetos de metais de transição (ex: TiS_2) ou óxidos de metais de transição (ex: óxidos de V, Mn. Co, etc). Estes compostos são caracterizados por possuírem estruturas de camadas ou estruturas tuneladas que proporciona canais para o fácil acesso e rápida mobilidade dos íons de lítio que entram e saem da estrutura cristalina do material, e serão mais discutidos na Capítulo 3.

As escolha dessa configuração de bateria é motivada pelo fato de que o lítio metálico possui grande capacidade específica como eletrodo negativo e que a preferência por eletrodos positivos com intercalação de lítio oferecem a vantagem do processo eletroquímico altamente reversível. Assim, a combinação desses dois materiais de eletrodo causa expectativa de baterias de alta energia específica e longo ciclo de vida. De fato, o conteúdo teórico de energia da bateria de lítio excede significativamente a maioria dos sistemas eletroquímicos convencionais (Figura 1.2).

Basicamente, como pode ser observado esquematicamente na Figura 1.3, o processo de descarga da bateria de lítio envolve a dissolução eletroquímica do lítio para a geração de íons de lítio, a sua migração juntamente com os íons contidos no eletrólito, e sua intercalação através da rede cristalina do material hospedeiro (catodo).

Elétrons fluem através do circuito externo para a estrutura de banda eletrônica do catodo hospedeiro para compensar a mudança de carga. O processo de carga do sistema é o reverso. O processo geral pode ser descrito como uma intercalação/deintercalação (ou inserção/extração) de íons móveis de lítio e elétrons compensadores, dentro da microestrutura hospedeira rígida. Os íons induzem modificações espaciais reversíveis e irreversíveis (dependendo do grau de intercalação e da microestrutura do material), enquanto que os elétrons induzem mudanças reversíveis no estado de oxidação dos átomos do metal de transição.

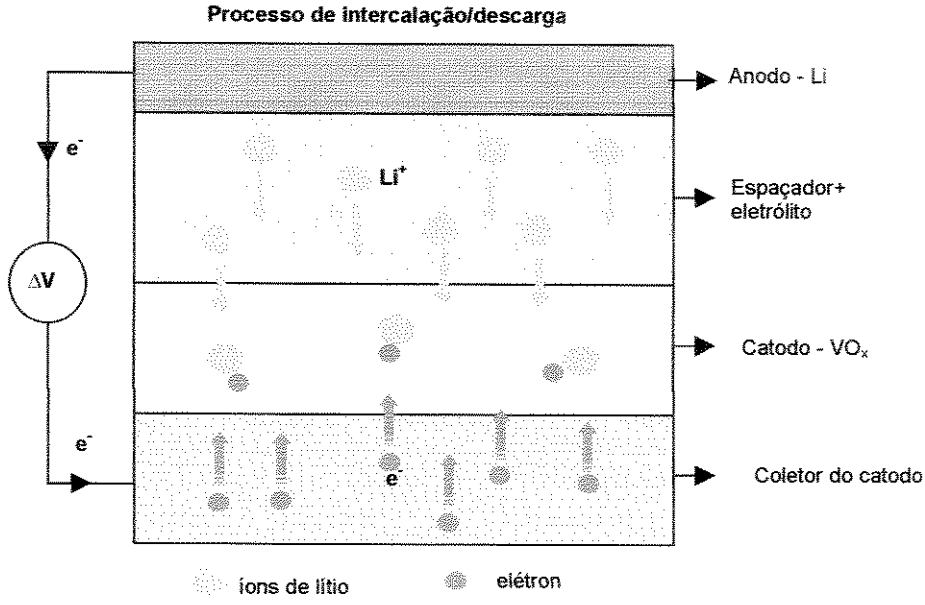


Figura 1.3 – Processo de intercalação (descarga) de uma bateria de lítio.

Os processos de condução nas baterias de lítio podem ser altamente reversíveis e são em princípio, capazes de alcançar um ciclo de vida bastante longo, desde que se respeite os limites estruturais do composto hospedeiro. Entretanto, na prática, a performance da bateria de lítio é geralmente afetada pelas reações paralelas incontroláveis que ocorrem na interface do eletrodo negativo. O lítio é corroído por quase todos os eletrólitos, com a formação e crescimento na superfície de uma camada resistiva e passivante. Se de um lado, essa camada passivante protege a superfície do lítio de corrosão adicional, por outro lado, como efeito adverso, o mesmo filme passivante aumenta a resistência interna da bateria, com uma correspondente influência na taxa de descarga; além disso, a liberação dos produtos de corrosão pode induzir a uma sobrepressão e a um desbalanceamento químico no interior da bateria. Outro efeito negativo do uso de eletrodos de lítio é a redeposição de lítio durante o processo de carga. Essa redeposição é não-uniforme, e normalmente ocorre em forma de dendritas, que podem atingir um ponto crítico e levar finalmente a falha da bateria devido a curto-circuitos, ou mesmo a sérios riscos de segurança (devido ao excesso de calor no local). Visto que é quase impossível prever a natureza e o tempo de passivação do lítio, este é um problema muito difícil de ser superado.

Outro grande problema, e que nem sempre é tratado com o devido rigor, é o descarte dessas baterias, que impactam o ambiente e constitue um sério problema futuro a ser questionado.

1.6 - BATERIAS DE ÍONS DE LÍTIO

Em vista destes problemas, gerados pela utilização do lítio metálico como anodo, foram propostas as chamadas celas de concentração ou baterias *rocking-chair*. Diferentemente da lâmina de lítio metálico, como no sistema convencional, o processo eletroquímico no lado negativo desta cela consiste da entrada de íons de lítio no anodo (eletrodo negativo) durante a carga, e a sua liberação durante a descarga. Portanto, durante o processo de carga da bateria o eletrodo negativo de intercalação atua como um aceitador de íons de lítio, enquanto que o eletrodo positivo de intercalação (catodo) atua como uma fonte de lítio, sendo que o processo eletroquímico total envolve a transferência cíclica de *x* íons de lítio entre os dois eletrodos de intercalação. Este sistema eletroquímico não convencional pode ser descrito como uma cela de concentração, onde íons de lítio oscilam (*rock*) entre um e outro lado dos eletrodos. Em vista disto, este tipo de cela foi originalmente chamada de baterias *rocking-chair* (cadeira de balanço), ou mais recentemente, *ion-lithium batteries* – baterias de íons de lítio.

Os eletrodos negativos-aceitadores de lítio mais comuns são aqueles que utilizam compostos de inserção do tipo carbono (*coke* ou grafite), enquanto que como fonte de lítio e catodo são usados camadas de óxidos metálicos do tipo $Li_x MO_y$ (onde M = Ni, Co, Mn, V, etc).

Com essa configuração, tais baterias seriam as chamadas baterias de "selo verde", que eliminado o lítio metálico utilizado como anodo, causariam baixo impacto ambiental na ocasião do seu descarte.

1.7 - MICROBATERIAS

Baterias em estado sólido são baterias nas quais o eletrólito não é líquido podendo estar presente na forma de um gel, um polímero ou um sólido. Estas baterias, com catodos e anodos na forma de *bulk*, que já são estudadas a mais de trinta anos, são sistemas eletroquímicos atraentes porque evitam problemas típicos que envolvem as baterias clássicas tais como as baterias de chumbo-ácido e a de níquel-cádmio. As principais vantagens das baterias em estado sólido são (Pistoia, 1994): facilidade de utilização, resistência a choques e vibrações, ausência de possível poluição devido a eletrólito líquido, estabilidade térmica, ausência de auto-descarga e possibilidade de miniaturização. A combinação de um composto de intercalação como catodo e de um condutor iônico rápido como eletrólito, conduz a uma alta densidade de energia teórica, particularmente com o uso de um eletrodo de metal alcalino que age como um reservatório iônico que provê um alto potencial negativo. Em contraste com isso existe a dificuldade dos sistemas de estado sólido de se manter uma baixa resistência de interface dos dispositivos permitindo alto grau de reversibilidade ao sistema. Assim, existem parâmetros limitadores para a operação de baterias com altas densidades de corrente construídas totalmente em estado sólido. Já existem no mercado alguns tipos de baterias tipo botão, que são as baterias de lítio.

Outra possibilidade é construir um sistema de bateria em estado sólido com uma área de interface microscópica, como as obtidas através de tecnologia de filmes finos. O conceito de reduzir a resistência interna foi a primeira razão para o uso de técnicas de filme finos em tecnologia de baterias. A possibilidade de realização de microbaterias recarregáveis de lítio tendo como catodo um material de intercalação foi apontada pela primeira vez em 1983 por Kanehori e colaboradores. Neste trabalho, o material utilizado foi o TiS_2. A microbateria apresentava um potencial em circuito aberto de 2.5V, densidade de corrente de até 16 $\mu A/cm^2$ e ciclagem de até 2000 ciclos. Mais recentemente, baterias com potenciais de circuito aberto de até 4V foram desenvolvidos (Pistoia, 1994).

O uso de tecnologia de filmes finos para a construção de microbaterias de lítio oferece várias vantagens (Pistoia, 1994): (i) a tecnologia de filmes finos já é extensamente usada na indústria de microeletrônica avançada, (ii) a menor espessura do material leva a uma mais baixa resistência elétrica na direção transversal, (iii) tecnologia de filmes finos leva a

superfícies limpas e livre de contaminação, o que reduz a resistência de contato na interface eletrodo/eletrólito, (iv) a deposição de filmes de metais de alcalinos (como lítio) é fácil, (v) a viabilidade da deposição de filmes finos com estrutura lamelares permitindo que suas camadas com ligações de van der Walls sejam orientadas perpendicularmente à superfície do separador, (vi) a deposição do condutor iônico em câmara de vácuo evita possíveis problemas de umidade, (vii) em tecnologia de filmes finos geralmente obtém-se adesão muito boa entre camadas e grandes áreas podem ser obtidas também com esta técnica, que podem permitir desempenhos semelhante para *design* de baterias de tamanho médio, (viii) podem ser usados diversos materiais como substrato, desde placas de silício a polímeros, e (ix) o encapsulamento da bateria podem ser feito pela deposição de uma camada isolante de filme fino envolvendo todo o dispositivo.

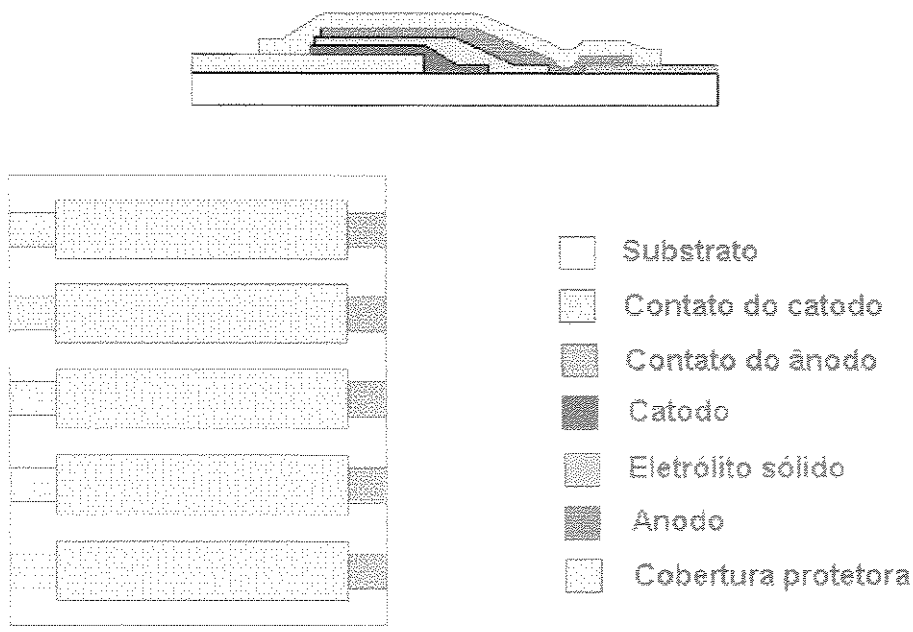


Figura 1.4 – Desenho esquemático de uma microbateria construída inteiramente de filmes finos.

Estabelecido então a configuração e o processo de fabricação de microbaterias de filmes finos, as mesmas poderiam ser integradas em circuitos integrados. Vários exemplos de dispositivos iônicos integrados são encontrados na literatura: sensores de gás, cronômetros, micro células combustível, capacitores, dispositivos eletrocrômicos, etc (Kennedy, 1977 e Julien, 1990). Acima, na Figura 1.4 é apresentado um desenho esquemático de uma proposta

de microbateria toda construída com filmes finos. Sua espessura total poderia ter algo em torno de 3 μm sem contar a espessura do substrato que poderia ter em torno de 0,15 mm.

O que parece ser uma aplicação extremamente interessante, seria a possibilidade de se integrar a bateria completamente com os microcircuitos de um *multichip*. Este conceito, que envolve uma fonte de energia e o circuito integrado montados numa mesma configuração operacional, se tornam viáveis tendo-se em vista que esses circuitos estão cada vez menos exigentes em relação ao consumo de energia, e as baterias de filmes finos em estado sólido vem cada vez mais melhorando sua performance em termos de densidade de energia. Surge portanto, a possibilidade real da combinação interessante de uma bateria de filme fino em estado sólido montada juntamente com uma memória CMOS-RAM (Figura 1.5), eliminando-se o problema de alimentação durante *blackout* de energia. A combinação da configuração de filmes finos e a baixa exigência de fluxo de corrente nestas aplicações, 1-10mA.cm^2 (Julien, 1991) permite o uso de eletrólitos com baixa condutividade aumentando assim as possibilidades de uso de diversos materiais para esse fim.

É importante salientar porém, que as baterias de filmes finos em estado sólido possuem comparativamente baixas capacidades de carga. É essencial portanto para a sua viabilidade técnica que ela seja recarregável.

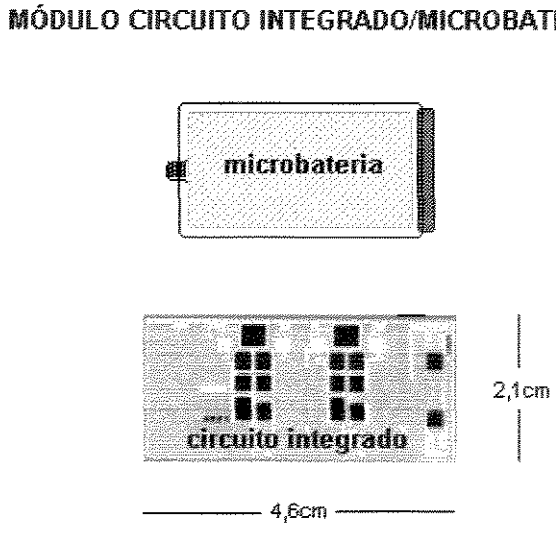


Figura 1.5 – Módulo circuito integrado com microbateria.

1.8 - PENTÓXIDO DE VANÁDIO

Alguns compostos pertencentes à família dos óxidos de vanádio (Walk, 1983 e Liaw, 1991) foram apontados como materiais de intercalação adequados à utilização em baterias recarregáveis de lítio como o V_6O_{13} (West, 1983 e Gorenstein, 1995) o LiV_3O_8 (West, 1985) e o V_2O_5 (Talledo, 1995).

O óxido de vanádio, na estequiometria V_2O_5 (pentóxido de vanádio) é certamente o mais interessante para aplicações em baterias de lítio, em vista do mais alto potencial de cela entre todas as composições dos óxidos de vanádio, boa reversibilidade além de bom comportamento durante o processo eletroquímico de intercalação e deintercalação.

O V_2O_5, é um semicondutor de *gap* largo em temperatura ambiente, apresenta uma rede com estrutura ortorrômbica com parâmetros de rede em *bulk* de: a_0 = 11.519 Å, b_0 = 4.373 Å e c_0 = 3.564 Å (ASTM).

Em uma rede cristalina perfeita, cada átomo de V é cercado por seis átomos de O que formam os cantos de um octaedro distorcido formando o VO_6 (Figura 1.6.a)). Ao longo do eixo ***c*** [001], as ligações V-O apresentam diferentes distâncias, sendo que uma delas é bem pequena (1,59 Å) e outra maior (2,78 Å). Devido essa maior distância interatômica V...O o O neste caso particular é chamado de oxigênio *vanadyl*. Essa ligação, devido a maior distância é uma ligação fraca do tipo van der Walls (Kempf, 1993), e é através desse O *vanadyl* que as camadas são interligadas e empacotadas, dando origem a estrutura lamelar do V_2O_5. Assim, um átomo de V em V_2O_5 na verdade, está efetivamente coordenado a cinco, não a seis átomos de O. Esta coordenação efetiva VO_5 conduz a uma ordem estendida de pirâmides cujos ápices (O_V - *vanadyl*) é alternadamente apontado para cima ou para baixo ao longo do eixo ***b***. Dentro da pirâmide VO_5, a distância entre o átomo de vanádio e os átomos de oxigênio é bem pequena V-O (1,59 – 1,77 – 1,88 – 2.02 e 1,88 Å), enquanto entre camadas adjacentes de V_2O_5 as ligações V...O são mais longas (2,78 Å). As pirâmides são unidas pelos cantos compartilhados (O_C de cadeia) formando cadeias em zig-zag ao longo do eixo ***b***. As cadeias são interconectadas com grupos de três átomos de O (O_B de ponte) formando camadas

perpendicular ao eixo de *c*. Estas camadas consistem em átomos de ligações V+O e O isolados (O_V) , como mostrado na projeção do plano {001} na Figura 1.6 (b).

Segundo a literatura, a estrutura substequiométrica tanto do material *bulk* quanto de filmes finos envolve principalmente o átomo *vanadyl*. O arranjamento atômico não é afetado por uma baixa concentração de vacâncias de oxigênio *vanadyl*. Para altas concentrações de vacâncias de oxigênio *vanadyl*, o plano V-O deslisa e eventualmente colapsa, distorcendo a rede e formando estruturas do V_6O_{13} (tetragonal). Óxidos intermediários como o V_3O_7, V_3O_8 e o V_4O_9 podem também ser formados. Suas estruturas podem ser consideradas como uma subrede de vacâncias ordenadas de oxigênio *vanadyl* superimposta à rede do V_2O_5.

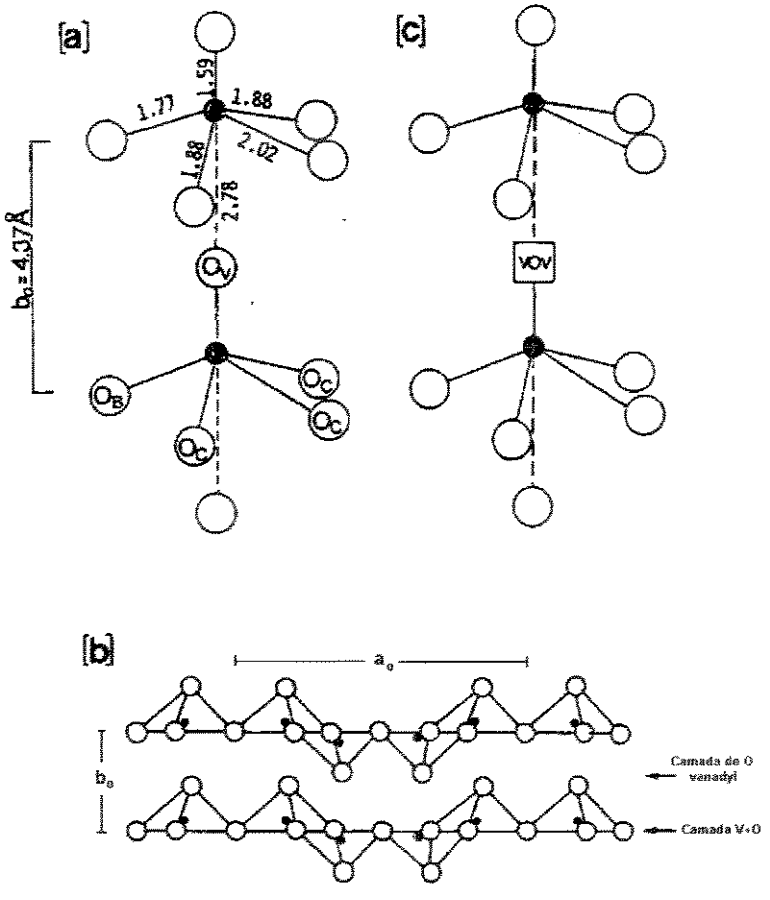


Figura 1.6 – (a) A coordenação efetiva do V com o O em uma rede perfeita de V_2O_5. Círculos cheios representam átomos de V, abertos átomos de O. O_V = oxigênio *vanadyl*; O_C = oxigênio de cadeia; O_B oxigênio de ponte (Fiermans, 1980). (b) uma projeção do plano {001} da rede do V_2O_5 (Aita, 1986), (c) arranjamento atômico ao redor de uma vacância de oxigênio O_V (Aita, 1987).

O V_6O_{13}, é portanto um material de estrutura tridimensional, e o V_2O_5 é um material lamelar. Esta diferença estrutural entre V_2O_5 e V_6O_{13} é manifestada nas suas propriedades mecânicas. V_2O_5 possui propriedades similares às micas e podem ser clivadas com fita adesiva, enquanto que o V_6O_{13} é mais robusto e pode ser clivado com uma ferramenta de corte.

A estrutura lamelar do V_2O_5 torna este material um excelente hospedeiro para intercalação iônica. Uma densidade de energia da ordem de 100 W h Kg foi alcançada (Megahed, 1995), mesmo depois de 300 ciclos de carga e descarga, que superior à muitos materiais utilizados convencionalmente como catodos.

Diversas técnicas de deposição foram utilizadas para crescimento de filmes finos de V_2O_5 (Granqvist, 1995). Dentre as técnicas por deposição á vácuo, são de interesse a evaporação térmica convencional, a evaporação por *flash* e o *sputtering* (d.c. e r.f.). Os trabalhos foram realizados tanto partindo da evaporação ou *sputtering* do composto estequiométrico (V_2O_5, alvo ou pó) como do metal. A atmosfera na câmara era uma mistura de oxigênio e argônio, com diferentes concentrações relativas. As condições de deposição mostraram influenciar a composição do filme obtido, sendo possível obter filmes subestequiométricos. O espaçamento entre camadas no pentóxido de vanádio depositado por *sputtering* é dependente da composição da descarga durante a deposição [razão Ar/O_2] (Hansen-1985, Aita[1]-1987), e esta variação foi relacionada a defeitos na camada de oxigênio de *vanadyl* (Aita[2], 1987). Portanto, nas estruturas substequiométricas os defeitos (vacâncias) se localizam preferencialmente na posição do O_V.

Alguns destes trabalhos foram dedicados à caracterização extensiva dos filmes obtidos (estrutura cristalográfica, estequiometria, etc), mas não eram trabalhos voltados à intercalação eletroquímica. Outros trabalhos, voltados à utilização dos materiais com aplicações em microbaterias, tinham seus materiais insuficientemente caracterizados (Talledo-1995, West-1992).

CAPÍTULO 2
INSTRUMENTAL, TÉCNICAS UTILIZADAS E PROPRIEDADES DOS FILMES

2.1 - CONCEITOS BÁSICOS EM FILMES FINOS

Existem indícios de que os filmes finos tem sido usado a mais de mil anos. Na antigüidade, para finalidades decorativas, folhas de ouro eram marteladas até espessuras de 1,0 μm ou menos. Já no século XVI era bem conhecido o processo de decoração de vidros e cerâmicas através da aplicação de uma película de filme fino.

Atualmente, são usados comercialmente filmes finos de praticamente qualquer material (metais, semicondutores, óxidos, plásticos, etc) com pureza, espessura e propriedades controladas: coberturas ultra duras, resistentes ao desgaste por abrasão, resistentes a corrosão em meio hostil, antiestáticas (para utilização em embalagens), com otimização de propriedades tribológicas, decorativas, etc. Praticamente em todos os projetos de desenvolvimento que envolvem alta tecnologia (microeletrônica, por ex) a tecnologia de filmes finos está presente.

As técnicas de deposições mais utilizadas são: eletrodeposição, anodização, sol-gel, evaporação térmica, *sputtering*, deposição por feixe iônico (*ion-beam*), deposição por vapor químico (*CVD*), etc.

2.1.a - Crescimento – Nucleação e Coalescência em Filmes Finos

A pureza de um filme depende essencialmente de dois fatores: pureza do material de partida e condições de deposição. Técnicas à vácuo permitem obter filmes em que a interferência do meio é praticamente nula.

Os filmes finos variam em estrutura desde os filmes amorfos (polímeros, óxidos, etc) até os monocristalinos, tais como o silício crescido epitaxialmente. Entre esses extremos situam-se os filmes policristalinos, com tamanhos de grãos de 5 a 200 nm.

Filmes finos de um dado material tem em geral propriedades bem distintas do material de partida. As tensões mecânicas num filme fino podem ser até 200 vezes mais elevadas que a do material de partida. Todo o processo de solidificação em filmes finos depositados em temperatura ambiente acontece fora do equilíbrio termodinâmico e funciona como uma solidificação rápida; no processo de relaxação o material cresce com estrutura cristalina desordenada resultando em tensões internas altas.

Quando um filme fino é depositado sobre um substrato, a evolução de sua estrutura é dependente do substrato e materiais do filme. É muito importante portanto, ter um bom entendimento de como está ocorrendo o crescimento e a formação da estrutura, visto que a estrutura frequentemente tem influências dramáticas em muitas propriedades fisicas nos filmes finos. Estes conhecimentos oferecerão a base prévia para as diversas aplicações desses filmes finos.

Basicamente, há três possíveis hipóteses para explicar o desenvolvimento de um filme numa dada superfície. A que mais prevalece, e que tradicionalmente a maioria das publicações adotam (Maissel, 1970), é o modo de crescimento a partir de ilhas. Neste caso pode-se distinguir cinco fases sucessivas do crescimento de um filme sobre a superfície de um substrato (Figura 2.1): agregados discretos de átomos (*"clusters"*), o surgimento de ilhas irregulares, uma coalescência em larga escala, a formação de um filme não-uniforme e finalmente um filme contínuo cobrindo todo o substrato. Normalmente, para filmes depositados com técnicas à plasma, a partir de 9 nm já há a formação de um filme contínuo. Para filmes depositados por evaporação térmica, por exemplo, essa continuidade acontece apenas a partir de ~20 nm.

Existe em literatura todo um tratamento teórico da termodinâmica envolvida na nucleação (a chamada teoria atomística da nucleação), a coalescência, a agregação, o crescimento de um filme contínuo (Maissel-1970, Vossen-1991 e Granqvist-1991), além do crescimento colunar e o modelo de quatro zonas proposto por Thornton em 1974 e 1977, aplicado a microestrutura de filmes finos depositados por *sputtering*.

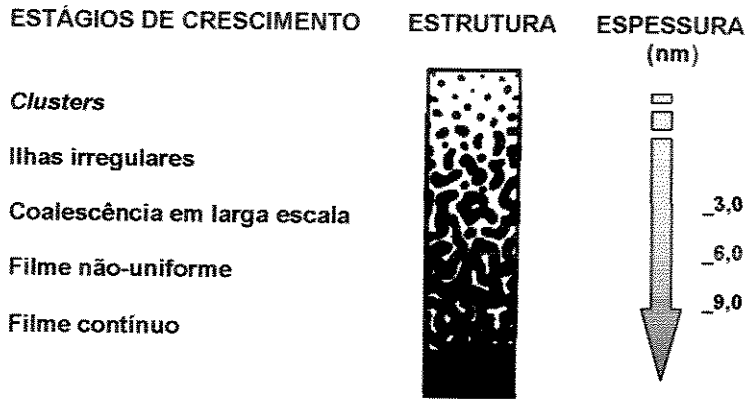


Figura 2.1 – Estágios de crescimento de um filme depositado por *sputtering* e espessuras correspondentes.

2.1.b - Aderência – Interface Filme/Substrato

Um dos requisitos fundamentais na utilização de filmes finos é a sua aderência ao substrato.

São várias as definições encontradas para a aderência. A ASTM define aderência como sendo "a condição na qual duas superficies são unidas por forças de valências, ancoramento mecânico ou por ambos juntos". Estas forças de união poderiam ser do tipo van der Waals, força eletrostática e/ou força de ligação química ocorrendo nas interfaces.

Existem vários métodos qualitativos para medir aderência de filmes finos. Dentre eles, podemos destacar: teste de abrasão, teste de distensão e flexão, teste da fita adesiva, etc. Existem também vários métodos quantitativos de medida de aderência, sendo que a técnica mais moderna e eficiente utilizada na área de filmes finos é a da resistência ao risco, "*Nanoscratching*", visto que existe uma boa oferta no mercado de equipamentos com essa finalidade.

A qualidade da aderência entre sólidos, no caso específico dos filmes finos sobre um substrato, depende largamente das camadas interfaciais que podem ser formadas como pode ser visto na Figura 2.2.

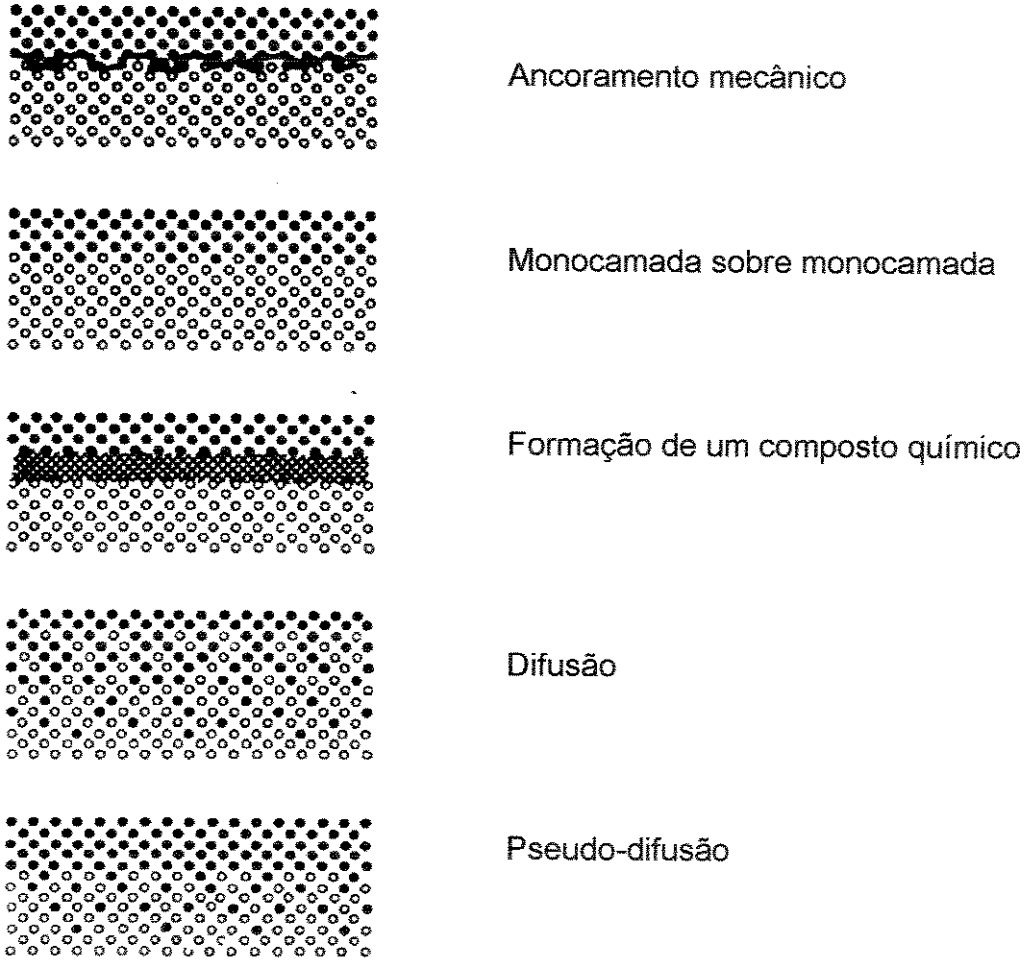


Figura 2.2 – Diferentes tipos de camadas formada na interface filme/substrato.

Ancoramento mecânico: Este tipo de camada interfacial é formado em substratos porosos e/ou rugosos. O filme preenche os poros e outras posições morfologicamente vantajosas como reentrâncias provenientes de rugosidade de superficie, formando um ancoramento mecânico. A aderência depende das características físicas (particularmente das tensões superficiais e plasticidade) e da combinação de materiais.

Monocamada sobre monocamada: é caracterizada por uma transição abrupta de material do substrato para o material do filme. Essa região de transição possui uma espessura entre 0,2 e 0,5 nm. Esse tipo de aderência só ocorre quando os dois materiais apresentam propriedade fisicas semelhantes.

Formação de composto químico: caracteriza-se pela formação de uma camada intermediária de um composto químico, pela reação de átomos do filme e do substrato.

Difusão: a aderência se dá neste caso através da formação de uma camada inferfacial com composição gradual de material do filme e do substrato, ou seja, uma interface com material do filme difundido dentro do material do substrato, e vice e versa.

Pseudo-difusão: este tipo de camada pode ser basicamente formada pelo processo de implantação de partículas de altas energias (bombardeamento de íons, por ex.), e por materiais que em condições normais, não se difundem mutuamente.

A aderência de filmes sobre substratos é influenciada por um grande número de parâmetros. Alguns deles são definidos pela escolha do material do filme e do substrato. Também influenciam a preparação da superfície do substrato, o processo de deposição e o envelhecimento do conjunto.

2.2 - SPUTTERING REATIVO (MAGNETRON - RF)

Os filmes finos de óxido de vanádio deste trabalho foram depositados pela técnica denominada *sputtering* reativo (*magnetron - r.f.*), a partir de um alvo metálico de vanádio, em atmosfera oxidante com razão de fluxo oxigênio/argônio controlada. Os princípios da técnica de deposição são descritos a seguir.

2.2.a - Princípios Básicos

A técnica de *sputtering* (ou pulverização catódica) é largamente usada para depositar filmes finos. Uma câmara é mantida em vácuo, sendo que durante o processo de *sputtering* um fluxo de gás inerte (normalmente utiliza-se o argônio) é introduzido continuamente de tal forma a se manter uma pressão entre 10^{-1} e 10^{-3} mbar. Um esquema da câmara de deposição é apresentado na Figura 2.3. Dois eletrodos estão dispostos paralelamente no interior da câmara e neste método, o alvo funciona como um catodo, sendo que uma descarga iônica do gás inerte é mantida na câmara de vácuo pela aplicação de uma tensão.

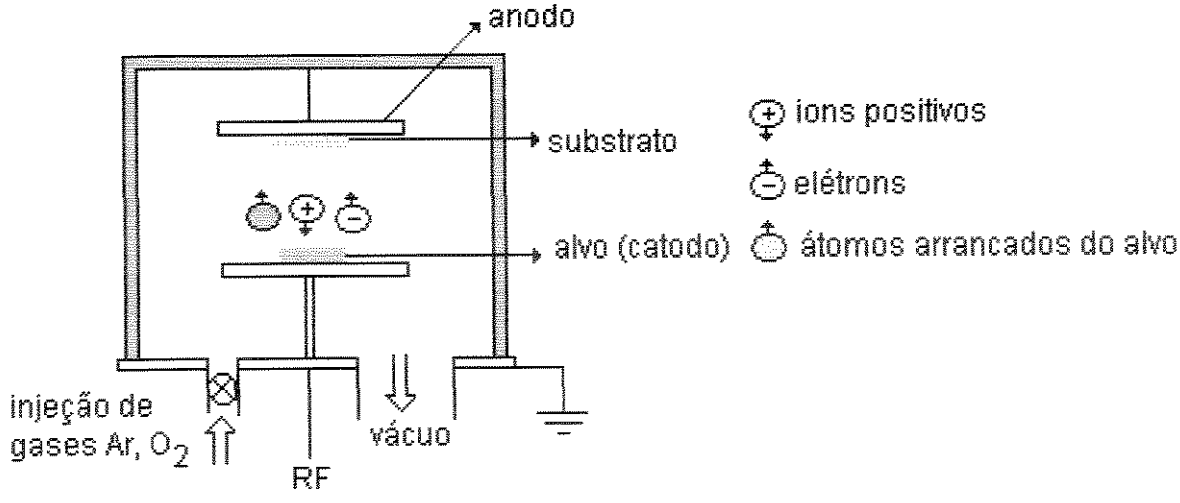


Figura 2.3 - Diagrama esquemático de um sistema de deposição por *sputtering*.

Um campo magnético B, é usado para armadilhar elétrons próximo da superfície do catodo (Figura 2.4). O plasma consiste de uma região de brilho próximo do catodo, onde o campo magnético e a densidade de elétrons são máximas, e uma outra região relativamente escura. O campo magnético possibilita haver uma grande corrente de íons numa área restrita

do alvo, com uma baixa pressão de gás de trabalho. A baixa pressão de gás de trabalho faz com que o livre caminho médio dos íons exceda a largura da região de brilho próxima do catodo, e os íons criados ali são acelerados pelo campo elétrico com energias típicas entre 50 e 300 eV. Os íons atingem o alvo (catodo) e a transferência de momento no choque entre partículas (colisão do tipo bola de bilhar) pulveriza átomos da sua superfície. Os átomos ejetados alcançam e condensam no substrato formando um filme fino. A qualidade dos filmes depositados em sistemas de *sputtering* depende da energia com a qual os átomos ejetados do alvo atingem o substrato. Visto que a distribuição angular dos átomos ejetados é usualmente larga, para se obter uma boa qualidade do filme depositado, a distância entre o alvo e o substrato deverá ser menor que o livre caminho médio dos átomos ejetados.

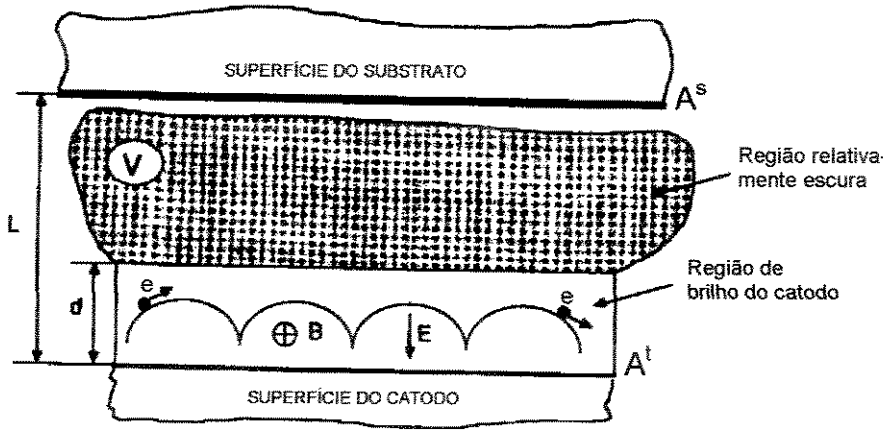


Figura 2.4 – Geometria da descarga de um *sputtering dc (magnetron)*. A^s é a área do substrato, A^t é a área do alvo, d é a espessura da região de brilho próxima do catodo, L a distância alvo/substrato, V é o volume de plasma da região relativamente escura ($V \approx L.A^s$, e $V >> A^t d$), B é o campo magnético e E é o campo elétrico (Ershov, 1996).

De uma forma mais minuciosa, no processo de ionização do gás e formação do plasma, bem como a sua manutenção, é aplicada uma DDP que mantém o gás sob ação de um campo elétrico. Inicialmente, uma pequena corrente começa a circular, que é devido a alguns poucos elétrons e íons livres produzidos por uma variedade de processos (raios cósmicos ou radiação ultra-violeta, por ex.). Numa voltagem apropriada, a probabilidade de colisão entre estas cargas livres e os átomos do gás aumenta e as partículas carregadas (elétrons e íons) ganham energia suficiente para arrancar elétrons dos eletrodos por transferência de momento

(emissão *Auger*). Além disso, as colisões destas partículas com as moléculas neutras do gás provocam a ionização deste, com a consequente produção de pares elétron-íon.

Assim, íons positivos estarão constantemente bombardeando a superfície do alvo polarizado negativamente (*sputtering* catódico), e o efeito disto é a ejeção do material desejado. A manutenção do plasma vem de um processo de avalanche: a interação dos íons com os átomos da superfície do alvo, além de ejetar átomos do alvo, geram elétrons secundários que são também ejetados, que ionizam mais moléculas neutras do gás, e assim sucessivamente até o processo atingir um equilíbrio.

No *sputtering dc*, o alvo é bombardeado continuamente por íons que geram um acúmulo de carga positiva. Se o material do alvo for isolante, este acúmulo não pode ser neutralizado por um contato elétrico com o alvo e a carga na superfície impede a incidência de novos íons, que faz com que o processo de *sputtering* termine. A polarização negativa do catodo assistida por rádio frequência (cuja frequência normalmente usada é 13,5 MHz), faz com que os íons incidentes (cujas velocidades são muito menores que as dos elétrons) não tenham tempo suficiente para neutralizar completamente o alvo, antes que a tensão periódica comece a carregá-lo negativamente outra vez. Ao fim de algumas oscilações, esta carga negativa acumulada no alvo consegue criar uma "autopolarização" (a chamada *self bias*). Esta "autopolarização" atrai os íons que serão acelerados contra a superfície do alvo, sem contudo provocar a indesejável blindagem positiva e garantindo a continuidade do processo. Deste modo, cria-se a possibilidade do uso de materiais isolantes para serem utilizados como alvos.

2.2.b - *Sputtering* Reativo (*Magnetron – RF*)

No caso da técnica denominada *sputtering* reativo (*magnetron r.f.*), além de se manter um fluxo de gás inerte, é também introduzido na câmara durante o processo de deposição do filme, um gás reativo (no caso deste trabalho o oxigênio) que faz ligações químicas com os átomos ejetados do alvo formando no substrato um filme óxido. Existem evidências bastante fortes de que estas ligações químicas para a formação do óxido poderiam estar ocorrendo tanto na superfície do alvo quanto na formação do filme no substrato (Chapman, 1980).

O gás reativo então, oxida ambos, o catodo e os átomos que chegam no substrato. Como resultado, um filme óxido é formado no substrato. Entretanto, a oxidação do catodo decresce significativamente a taxa de erosão do alvo. O processo parece ter uma alta dependência não-linear com o fluxo do gás reativo. Além disso, os parâmetros principais do processo (taxa de erosão do alvo, taxa de deposição do filme, composição do alvo, pressão parcial de oxigênio na câmara) podem exibir uma *histerese* com o fluxo de gás reativo (Ershov, 1996). Há que se notar também que, para uma grande pressão parcial de gás reativo, a contribuição dos íons do gás reativo na corrente total é significativo (cerca de 20%). Visto que o rendimento para íons de gás reativo e do gás inerte são diferentes, o cálculo da taxa de erosão do alvo requer uma consideração mais criteriosa do fluxo de íons reativos. Portanto, modelos teóricos e numéricos de *sputtering* reativo (Larson-1987, Berg-1988 e Ofner-1991) são muito importantes para a compreensão do processo, bem como para obter a otimização de parâmetros para produção em larga de filmes óxidos.

2.2.c - Equipamento Utilizado

Neste trabalho, foi utilizado para a deposição dos filmes um sistema de *sputtering* BAE 250 – Balzers, que consiste de um conjunto de bombeamento através de uma bomba mecânica de duplo estágio para pré vácuo e uma bomba turbo molecular para alto vácuo ligada a uma câmara de deposição cilíndrica em alumínio, com diâmetro de 250 mm e altura de 400 mm. O sistema é composto por um *magnetron* assistido por rádio-frequência (fonte modelo AT600 e AX600, opera em 13,56 MHz) para alvos com diâmetro de 2 polegadas, podendo ser utilizados alvos com espessura que podem variar de 1/16 de polegada até ¼ de polegada.

2.3 - CONDIÇÕES DE DEPOSIÇÃO

2.3.a - Substratos Utilizados

Diversas técnicas foram utilizadas neste trabalho, e os substratos foram escolhidos de modo a permitir ou otimizar as análises.

As medidas de Retroespalhamento de Rutherford (RBS) foram realizadas em filmes depositados sobre carbono liso; as de difração de raios-X foram realizadas sobre filmes depositados sobre vidro *Corning* 7059 ou placa de vidro recoberto com SnO_2. As medidas de resisitividade foram realizadas também sobre filmes depositados sobre vidro *Corning* 7059.

Para as medidas do comportamento eletroquímico e medidas de variação da tensão mecânica *in situ*, foram utilizadas como substratos lamínulas flexíveis de vidro com espessura de 0,15 mm recoberta com um filme condutor elétrico com espessura de 200 nm de ITO (óxido de índio dopado com estanho) que funcionou como coletor de corrente.

Na montagem da microbateria, os filmes de óxido de vanádio foram depositados sobre vidro *Corning* 7059 de 1,0 mm de espessura, previamente recobertos com filmes de níquel metálico com espessura de 300 nm. Para melhorar a aderência do filme de níquel sobre o vidro, foi depositado um filme intermediário de ~30 nm de cromo. A área do substrato vidro/Cr/Ni foi de 2,5 cm^2 (10,0 x 25,0 mm), e delimitou-se em uma das extremidades uma área de 1,0 cm^2 na qual foi depositado o filme de óxido de vanádio. Este conjunto constitui o catodo nos ensaios da microbateria. Como anodo, utilizou-se vidro *Corning* 7059 com as mesmas dimensões do catodo, recoberto com filmes de cobre metálico com espessura de 300 nm (vidro/Cu, 10,0 x 25,0 mm). Lâminas de lítio metálico de espessura 0,2 mm e 1,0 cm^2 de área foram fixadas por pequena pressão ao filme de cobre.

2.3.b - Porta-substratos – Monitoração da Temperatura

O porta-substrato foi construído em cobre para maior condutividade térmica e fixado à uma resistência elétrica existente no interior da câmara de deposição, de tal forma que era possível depositar filmes à uma distância alvo/substrato fixa de 100 mm, em temperatura ambiente ou com o porta-substrato aquecido. O controle da temperatura do porta-substrato foi feito através de um *dial* do equipamento com posições que variavam de 0 a 9. O procedimento adotado para a monitorar da temperatura do porta-substrato em função do tempo, foi o de acioná-lo na posição máxima (9), acompanhar o aumento da temperatura até a sua estabilização e então reduzi-lo até a posição 7, na medida em que a temperatura atingisse estabilidade em cada posição. A leitura da temperatura era realizada através de um termopar apropriado em contato com a superfície do porta-substrato. Na Figura 2.5 é apresentado o comportamento da temperatura em função do tempo para as posições do *dial* 9, 8, 7. Podemos observar que na posição 9 a temperatura máxima se estabiliza em~340°C. Na posição 8 em ~325°C e na posição 7 ~300°C.

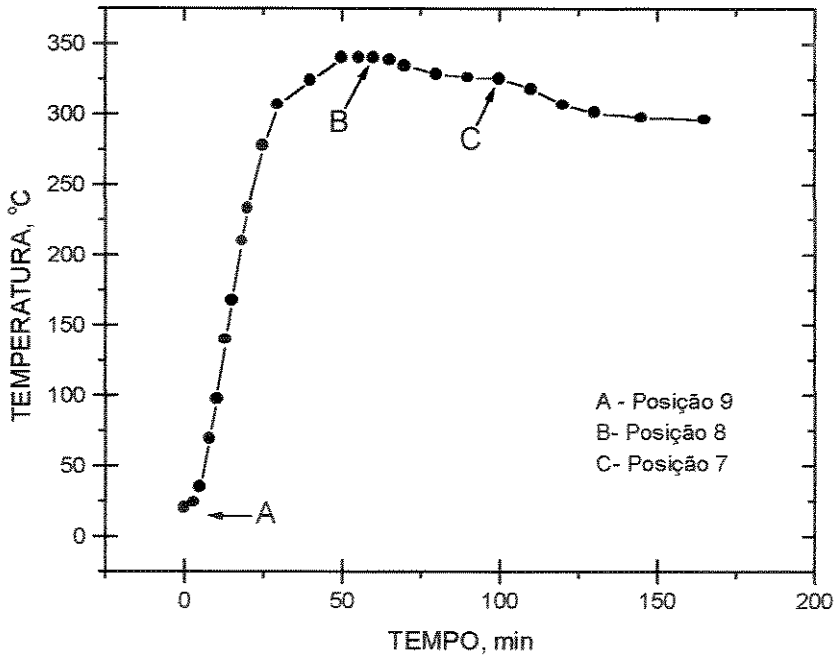


Figura 2.5 – Temperatura do porta-substrato em função do tempo para o *dial* de controle nas posições: A=9, B=8 e C=7.

Cabe ressaltar que houve uma perda por contato ao redor de 10% da temperatura do substrato em relação à temperatura do porta-substrato, de tal forma que para a série de filmes depositados em alta temperatura, foi utilizado o dial de controle na posição 8, onde substrato mantinha-se numa temperatura de aproximadamente 300°C.

2.3.c - Fluxômetro – Correlação com a Pressão da Câmara

Para o controle de entrada de gases na câmara de deposição foram instalados dois fluxômetros Edwards modelo 825, sendo que um controlava o fluxo de oxigênio e o outro o fluxo de argônio. A entrada dos gases era monitorada no modo automático, de tal forma que se houvesse mudanças de bombeamento, o fluxo se mantinha inalterado. Os valores dos fluxos de argônio e oxigênio eram posteriormente tratados na forma de razão [O/Ar] no ambiente da câmara de deposição.

Para se entender o comportamento da pressão da câmara em presença de um fluxo fixo e constante de oxigênio, foram tomadas várias medidas de pressão mediante a fixação de vários valores de fluxo de oxigênio. A Figura II.6 apresenta o comportamento da pressão na câmara em função do fluxo de oxigênio. Foram tomadas medidas de pressão começando por um valor de fluxo de 0,5 cm^3 min^{-1} até 6,0 cm^3 min^{-1}. Podemos observar que para esse intervalo de fluxo, a pressão varia de um valor inicial próximo à 10^{-4} mbar, atingindo 10^{-3} mbar para os maiores fluxos.

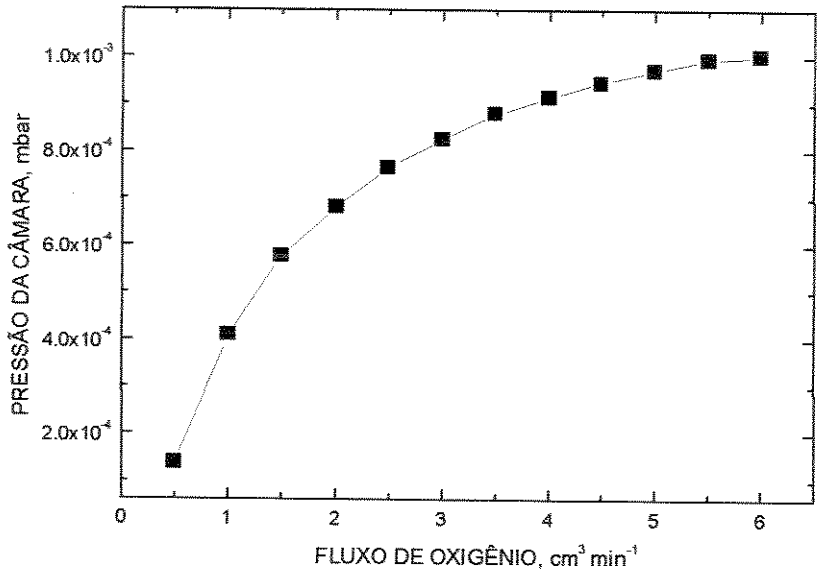


Figura 2.6 – Pressão da câmara de deposição em função do fluxo de oxigênio.

Dentro da sistemática adotada em todas as deposições, fixavam-se o valor fluxo de oxigênio, sendo que e a pressão de trabalho (7,0 x 10^{-3} mbar) era atingida com a injeção controlada de argônio. A razão [O/Ar] era obtida através da leitura dos dois fluxômetros.

2.3.d - Parâmetros de Deposição

De uma forma geral, trabalhou-se com as variáveis fluxo de oxigênio e argônio no ambiente de deposição (que neste trabalho será tratado como razão oxigênio/argônio, [O/Ar]), temperatura do substrato durante a deposição, e o tempo de deposição. Todos os outros parâmetros, tais como a pressão inicial, a pressão de trabalho, a potência do plasma, a distância alvo/substrato, foram mantidos inalterados. Procurou-se adotar procedimentos idênticos, tais como tempo de pré-*sputtering*, tempo de abertura de câmara e acondicionamento de amostras para todos os filmes depositados. Houve uma diferença na pressão inicial entre a série depositadas sem aquecimento do substrato ou com aquecimento do substrato, tendo em vista a alta temperatura interna da câmara durante a deposição. A Tabela 2.1 apresenta as condições gerais de deposição no que se refere aos parâmetros fixos adotados.

UFSCar
BIBLIOTECA CENTRAL

Tabela 2.1
Condições Gerais de Deposição – Parâmetros Fixos.

Pressão inicial	~1,5 x 10^{-6} mbar (RT) e ~1,5 x 10^{-5} mbar (HT)
Pressão de trabalho	7,0 x 10^{-3} mbar
Potência do Plasma	200 Watts
Distância alvo/substrato	100 mm
Alvo	Vanádio metálico (99,5% Alfa)

Foram preparadas duas séries de amostras: em temperatura ambiente (RT) ou com aquecimento de 300°C no substrato (HT) durante a deposição.

A Tabela 2.2 apresenta a denominação das amostras, que será utilizada ao longo deste trabalho, o fluxo de oxigênio e a razão oxigênio/argônio durante a deposição, bem como a coloração de cada amostra. Cabe notar que a coloração do pentóxido de vanádio na forma cristalina é amarelo/alaranjado.

É também mostrada nesta tabela a espessura dos filmes. Durante a deposição dos filmes, numa área da amostra era colocado uma tira de lamínula de vidro (0,15mm para evitar sombreamento) para a formação de um degrau para a medida de espessura. A confirmação dessa medida era feita por uma técnica de ataque químico: uma área do filme "como depositado" era recoberta com um esmalte, a amostra era então submetida a um ataque químico ($HF:HNO_3$ – 1:1) que rapidamente removia toda a área exposta do filme não protegida pelo esmalte; após removido o esmalte com um solvente apropriado, era revelado um degrau bem definido. Utilizou-se o equipamento Alpha Step 200 (Tencor Instr.) que proporcionou medidas de com erro ao redor de 5%.

Tabela 2.2
Denominação das amostras, coloração, fluxo de oxigênio, razão [O/Ar] durante a deposição e espessura dos filmes.

	Série RT (Temperatura do substrato = ambiente)			**Série HT** (Temperatura do substrato = 300°C)		
denominação	**RT1**	**RT2**	**RT3**	**HT1**	**HT2**	**HT3**
coloração	cinza	verde	alaranjado	cinza	verde	alaranjado
$\phi[O_2]$, ($cm^3.min^{-1}$)	1,0	1,25	3,0	0,7	1,0	3,0
Razão [O/Ar]	0.16	0.18	0.31	0.19	0.22	0.39
Espessura (nm)	220	240	210	270	200	200

2.4 - RESULTADOS OBTIDOS

2.4.a - Taxa de Deposição

A partir da espessura dos filmes e do tempo de deposição obteve-se a taxa de deposição. Este resultado é apresentado na Figura 2.7, em função da razão [O/Ar].

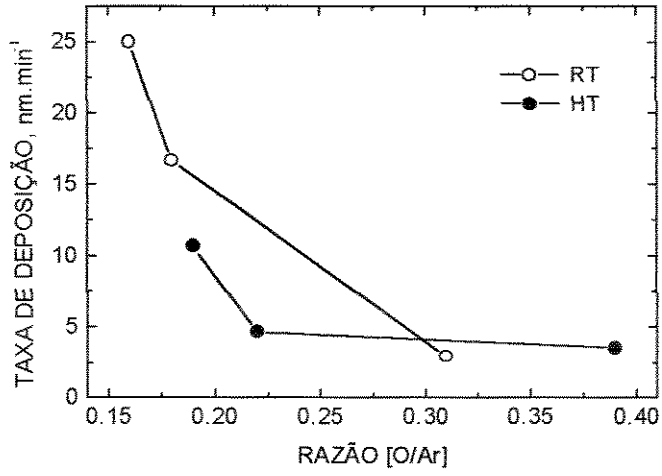


Figura 2.7 – Taxa de deposição em função da razão [O/Ar] para amostras depositadas em temperatura ambiente (RT) e 300°C (HT).

Podemos observar que nos dois casos (série RT e HT), a taxa mostra uma queda com o aumento da concentração de oxigênio na câmara de deposição. O oxigênio presente na câmara durante a deposição causa oxidação da superfície do alvo com consequente queda da eficiência de *sputtering*. Aliado a isso, como foi mencionado no item 2-2.b, a eficiência de *sputtering* (*yield*) do oxigênio é bem menor do que a eficiência apresentada por íons de argônio. Podemos observar ainda que a taxa de deposição é maior para amostras da série RT, em médio e baixo valor de [O/Ar]. Isso pode sugerir que nas amostras depositadas em condições RT tenha um menor fator de empacotamento atômico, e que, em contrapartida, pode estar ocorrendo uma maior empacotamento atômico durante o crescimento das amostras depositadas em condições HT. Isso poderá ser comprovado através dos resultados obtidos da densidade das mesmas amostras.

2.4.b - Difração de raios-X

A técnica de difração de raios-X (XRD) foi utilizada para determinar a estrutura cristalina das amostras. As medidas foram realizadas no Laboratório de Cristalografia do IF/USP, utilizando-se um gerador IRIS e difratômetro URD-6 (ZEISS-JEMA), na geometria θ-2θ. A radiação utilizada foi Cu-Kα filtrada com Ni (λ=0.15418 nm).

Esta técnica permite a determinação de parâmetros estruturais como grau de cristalinidade, tamanho de grão, orientação preferencial em filmes finos, bem como a identificação da composição do material através da comparação com padrões internacionalmente aceitos (ASTM/JCPDS).

O princípio da difração é baseado no fenômeno da reflexão de uma onda, com comprimento de onda λ, pelos planos reticulares do material cristalino, espaçados de uma distância *d*. Esta reflexão acontece para valores do ângulo de incidência θ que obedecem a relação de Bragg:

$$2dsen\theta = n\lambda \qquad (2.1)$$

onde *n* é a ordem da difração.

O tamanho de grão *D* pode ser obtido da equação de Scherrer (Cullity, 1978):

$$D = \frac{K\lambda}{\Gamma \cos\theta} \qquad (2.2)$$

onde *K* é uma constante adimensional e Γ é a largura do pico de difração.

As análises mostraram que as amostras depositadas sem aquecimento do substrato (série RT) não apresentam picos de difração, indicando uma estrutura amorfa.

Os resultados para a série HT estão apresentados na Figura 2.8 e Tabela 2.3. A amostra HT1 também apresentou estrutura amorfa. O aquecimento do substrato, aliado ao aumento da razão [O/Ar] durante a deposição, induziu cristalização dos filmes depositados (amostras HT2 e HT3). Todos os picos foram identificados como sendo V_2O_5.

A amostra HT2 apresenta orientação preferencial na direção (001) bastante evidenciada. Para a amostra HT3 a orientação preferencial não é única, havendo grão orientados tanto na direção (001) como na direção (200) Portanto, amostras HT2 e HT3 apesar de terem sido identificadas como pentóxido de vanádio, diferem quanto ao grau de cristalinidade.

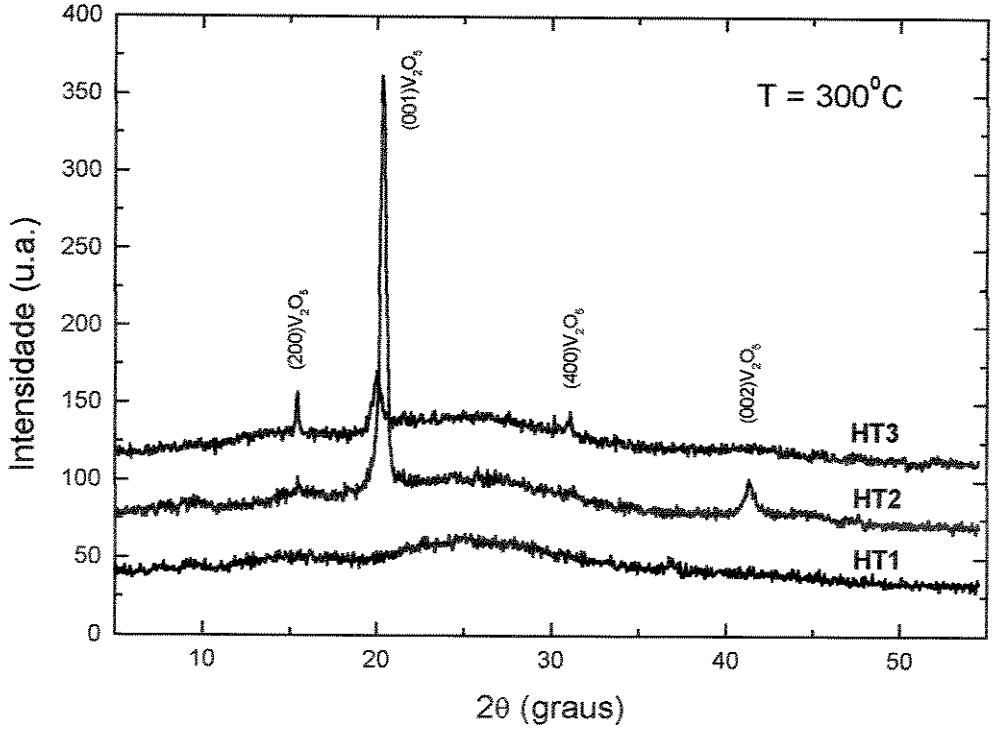


Figura 2.8 – Difração de raios-X de amostras depositadas em HT.

O tamanho de grão calculado está na Tabela 2.4. A amostra HT2 apresenta grãos de mesmo tamanho nas direções (200) e (001), estes últimos em maior número, enquanto a amostra HT3 apresenta grãos muito maiores orientados na direção (200).

Tabela 2.3 – Índices de Miller referente aos difratogramas da Figura 2.8.

V_2O_5 (padrão)			HT2		HT3	
d (Å)	**I/I_0**	**hkl**	**d (Å)**	**I/I_0**	**d (Å)**	**I/I_0**
5.76	40	200	5.72	3	5.75	20.5
4.38	100	001	4.34	100	4.43	100
4.09	35	101	-	-	-	-
3.40	90	110	-	-	-	-
2.88	65	400	-	-	2.88	22
2.76	35	011	-	-	-	-
2.610	40	310	-	-	-	-
2.185	17	002	2.181	14	-	-

Tabela 2.4 – Tamanhos de grão.

amostra	D_{200} (Å)	D_{001} (Å)
HT2	228(7)	228(7)
HT3	579(42)	137(2)

2.4.c - Retroespalhamento de Rutherford - RBS

A composição das amostras foi analisada pela técnica denominada Espectroscopia de Retroespalhamento de Rutherford – *RBS, Rutherford Backscattering Spectrometry* (Chu, 1978).

Esta técnica permite conhecer quantitativa e qualitativamente a composição de uma amostra. Consiste de um acelerador, por exemplo do tipo *Van der Graff* que acelera íons que colidem na superfície da amostra (alvo) com energia de alguns MeV. Essas partículas então sofrem uma colisão elástica ao chocarem com as partículas da amostra e são espalhadas em várias direções com diferentes energias, atingindo o detetor conforme mostrado na Figura 2.9.

A medida baseia-se no fato de que quando uma partícula de massa atômica M_o e energia E_o (projétil) colide elasticamente com uma partícula de massa atômica M (alvo), a

energia é transferida da partícula em movimento para a partícula estacionária. A interação entre os dois átomos é medida pelo fator cinemático K, definido como a razão entre as energias da partícula incidente antes e depois da colisão. As partículas chegam a um detetor multicanal que conta o número e a energia das partículas retroespalhadas.

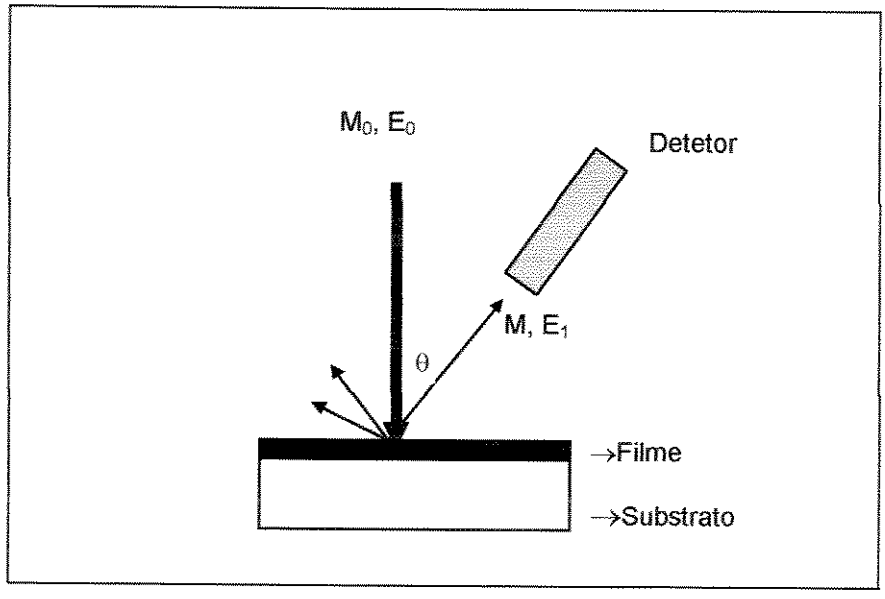


Figura 2.9 – Esquema básico de um experimento RBS.

A energia E_1 dos íons retroespalhados em um ângulo θ é dada por:

$$E_1 = KE_0 \qquad (2.3)$$

onde K é dado por:

$$K = \left[\frac{(M^2 - M_0^2 \operatorname{sen}^2 \theta)^{1/2} + M_0 \cos\theta}{M + M_0} \right]^2 \qquad (2.4)$$

O fator cinemático K é função de M, M_0 e θ. Portanto para θ, M_0 e E_0 fixos, pode-se identificar M conhecendo-se E_1. O fator cinemático K está tabelado para diferentes elementos químicos presentes no alvo. Assim, num espectro RBS, o sinal em energia corresponde à um elemento químico bem definido, presente no material a ser analisado. O detetor mede então a

quantidade de partículas que são captadas, naquele ângulo, com energia entre E e E + ΔE, na unidade de tempo.

As medidas de RBS foram realizadas no Laboratório de Análises de Materiais (LAMFI/USP), utilizando feixe de He^+, energia incidente de 2,3 MeV à 170 e 120°, com carga acumulada de 30μC. Os filmes para essas medidas foram depositados sobre substrato de carbono vítreo. Os resultados encontrados para a composição das amostras relativos as séries RT e HT são apresentados na Tabela 2.5.

Tabela 2.5 – Composição, densidade e valores de *bulk* da literatura para amostras depositadas em RT, HT.

Série	Amostra	Composição	Densidade (g/cm^3)
Temperatura ambiente	RT1	$VO_{2,41}$	3,64
	RT2	$VO_{2,79}$	1,63
	RT3	$VO_{2,78}$	1,62
T = 300°C	HT1	$VO_{1,69}$	2,91
	HT2	$VO_{2,39}$	2,37
	HT3	$VO_{2,20(*)}$	1,97(*)
bulk (literatura)		V_2O_2	5,758
		V_2O_3	4,874
		VO_2 ou V_2O_2	4,339
		V_2O_5	3,357

(*) provável erro de medida.

A densidade dos filmes foi calculada usando-se a expressão:

$$d = \frac{[N_v].MA_v + [N_o].MA_o}{N_A.t} \qquad (2.5)$$

onde N_A é o número de Avogrado ($6,02 \times 10^{23}$); $[N_V]$ e $[N_O]$ são a concentração de átomos de vanádio e de oxigênio por centímetro quadrado no filme (determinado por RBS). PA_V (50,94

g) e PA_O (16 g) são o peso atômico do vanádio e do oxigênio respectivamente. t é a espessura da amostra.

Os valores encontrados para a densidade em função da razão [O/Ar] das amostras da série RT e HT são apresentados na Figura 2.10.

As duas curvas mostram a mesma tendência de queda da densidade com o aumento da concentração de oxigênio. O deslocamento observado na curva HT em relação a RT, mostra que as amostras depositadas com aquecimento no substrato apresentam um maior empacotamento atômico. Os valores de densidade encontrados para as diversas composições do óxido de vanádio na forma de *bulk* (Weast, 1990) comparado com os resultados encontrados neste trabalho são também mostrados na Tabela 2.5. Podemos observar que os valores encontrados para a densidade das amostras RT e HT são inferiores aos encontrados na literatura para as diversas composições do óxido de vanádio cristalino na forma de *bulk*.

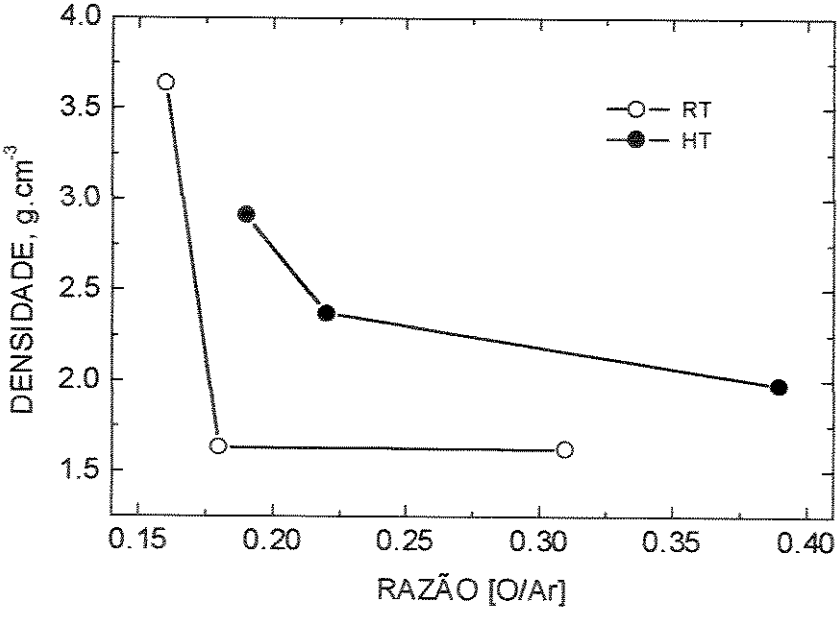


Figura 2.10 – Densidade em função da razão [O/Ar] das amostras depositadas em RT e HT.

2.4.d - Resistividade em Função do Fluxo de Oxigênio

Para estas análise, foram depositadas dez amostras em diferentes valores de fluxo de oxigênio, todas com espessuras ao redor de 200 nm. Através do método de medida de resistência de folha ($R_{\square}$) em filmes finos (Lourenço, 1993), era então determinado os valores de $R_{\square}$ de cada amostra. A resistividade ρ foi determinada através da expressão:

$$R_{\square} = \frac{\rho}{t} \qquad (2.6)$$

onde t é a espessura das amostras,. Podemos observar, como mostrado na Figura 2.11, a baixa resistividade apresentada pelo filme metálico depositado sem nenhum de fluxo de oxigênio, e o aumento gradativo dessa resistividade com o aumento do fluxo de oxigênio. A faixa de resistividade dos filmes relativos a série RT ficaram entre 1,0 e 10^4 Ω cm.

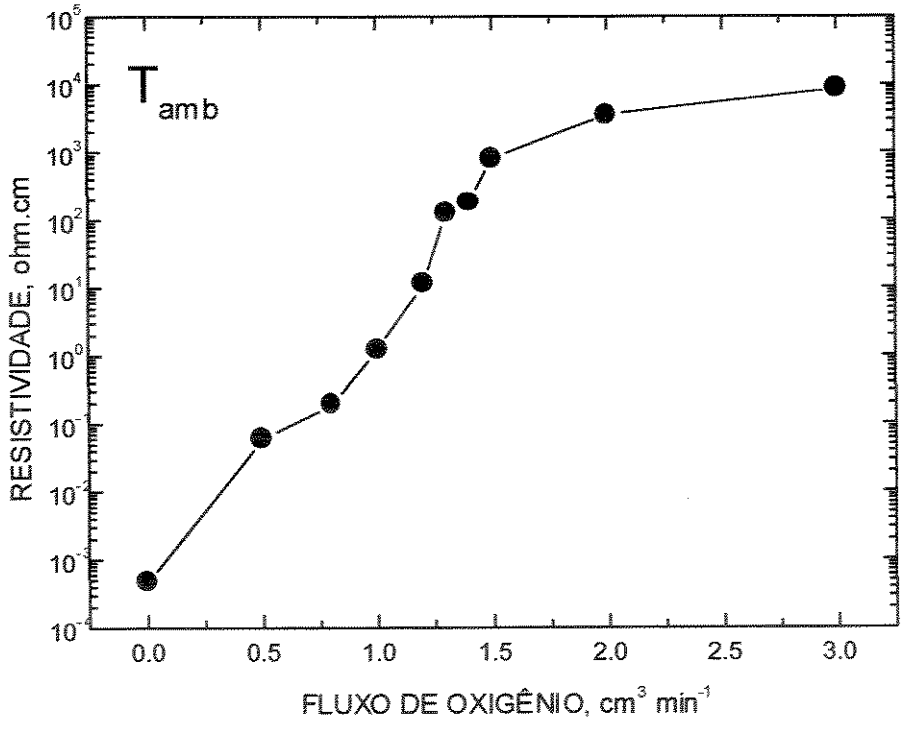


Figura 2.11 – Resistividade em função do fluxo de oxigênio na câmara de deposição para amostras depositadas em temperatura ambiente.

2.4.e - Rugosidade de Superfície

As medidas de rugosidade de superfície dos filmes de óxido de vanádio foram realizadas utilizando do equipamento Alpha Step 200 (Tencor Instr.). Para isso foram depositadas três amostras nas condições RT1, RT2 e RT3, com espessuras ao redor de 400 nm. Foi realizada então uma varredura de 80μm utilizando uma agulha de tungstênio com 1,5μm de diâmetro de ponta, num ponto qualquer da superfície de cada amostra dentro das mesmas condições de medida. Os perfis encontrados foram então tratados e estão apresentados em mesma escala na Figura 2.12.

A somatória dos valores de espessura de todos os pontos dividido pelo número de pontos nos deu a rugosidade média da superfície de cada amostra (RA). A amostra RT1 e RT2 apresentaram uma superfície mais lisa e plana quando comparada com a superfície da amostra RT3, apresentando uma rugosidade média de 30,97 e 30,58 nm. A rugosidade aumentou bastante com o aumento da concentração de oxigênio no ambiente de deposição e RT3 apresentou uma RA de 80,30 nm. Deduz-se portanto, que a amostra RT3, por apresentar uma rugosidade superficial maior, apresentou também uma área efetiva de eletrodo maior, que para utilização como catodos de baterias é altamente recomendável.

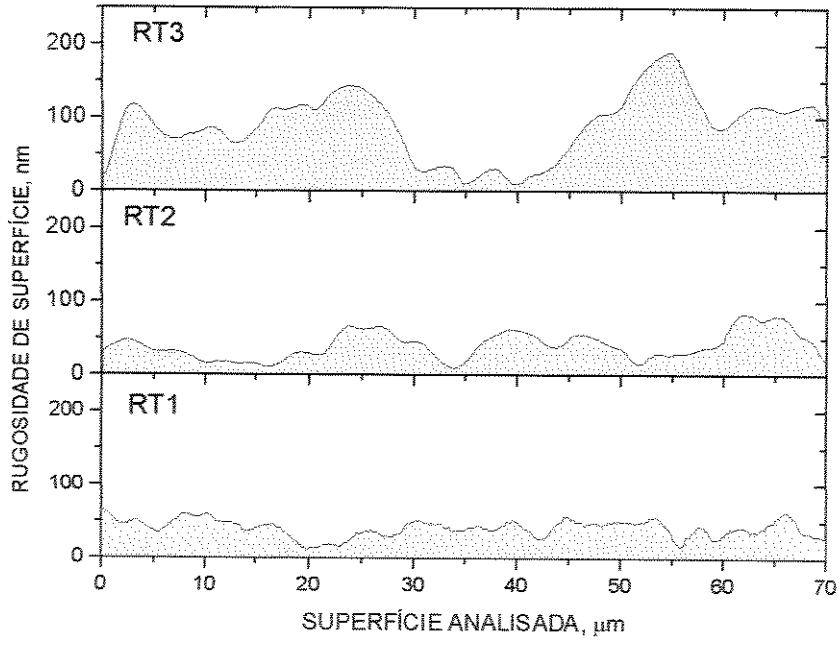


Figura 2.12 – Rugosidade de superfície das amostras depositadas em condições RT1, RT2 e RT3.

2.4.f - Propriedades Mecânicas dos Filmes

O interesse em conhecer propriedades mecânicas dos filmes finos de óxido de vanádio tais como dureza e módulo de elasticidade, reside no fato de que, no uso desse material como catodos de microbaterias, pode vir a sofrer: variações de temperatura, variações de tensão mecânica pelo processo de intercalação e deintercalação de íons em sua microestrutura, além de solicitações de resistência mecânica propriamente dito (resistência ao torque, à torção, à flexão, etc) durante o processo de montagem da microbateria.

Apresentamos a seguir os princípios da técnica de nanoindentação. Da mesma forma que os ensaios mecânicos convencionais, a nanoindentação fornece as propriedades mecânicas mediante medidas de força, deslocamento e de tempo em escala nanométrica, particularmente direcionadas a superfícies e filmes finos. Os dados de carga-deslocamento obtidos são bem similares aos dos ensaios de compressão, assim como, apresentam o mesmo tipo de informação que estes fornecem.

As propriedades mecânicas dos filmes foram determinadas utilizando um nanoindentador com ponta do tipo *Berkovich* (*Nano Indenter IIs, Nanoinstruments Instruments, Inc, USA*). A técnica baseia-se na aplicação de cargas conhecidas em uma agulha com ponta de diamante, com geometria que corresponde a uma pirâmide de base triangular onde cada lado faz um ângulo de 65,3° com a normal à base. A carga é aplicada perpendicularmente à superfície do filme, controlando-se simultaneamente a carga aplicada à ponta e a profundidade de penetração. Desta forma, é possível obter medidas como o módulo de elasticidade *(E) e a* dureza *(H)*. Nos ensaios, os dados são obtidos a partir de um ciclo completo de aplicação e alívio de cargas - carregamento e descarregamento (Olivier, 1992 e Pharr, 1992).

A Figura 2.13 e 14 mostra uma representação esquemática de uma secção em dois momentos de uma indentação e identifica os parâmetros utilizados na análise.

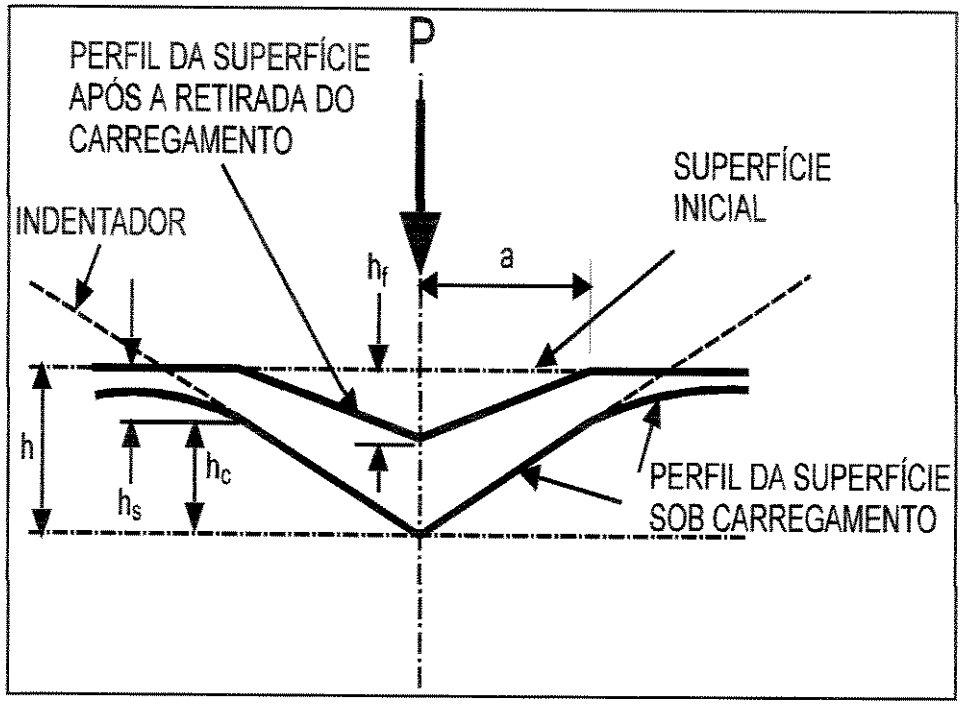


Figura 2.13 – Representação esquemática de uma secção através da nanoindentação.

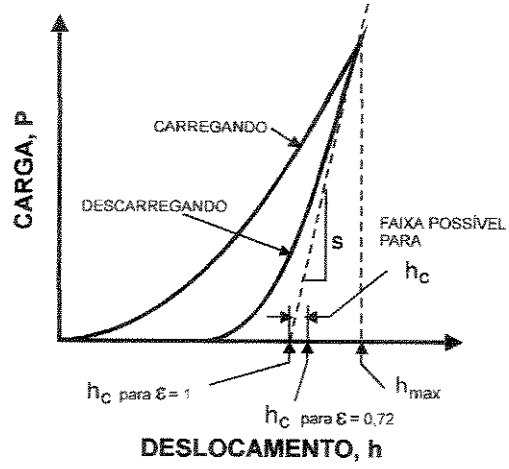


Figura 2.14 – Representação esquemática da carga aplicada *vs* profundidade de penetração do indentador.

Em qualquer instante durante a carga, o deslocamento total do indentador (h) é dado por:

$$h = h_c + h_s \qquad (2.7)$$

onde h_c é a profundidade de contato e h_s é o deslocamento da superfície no perímetro de contato. Para a carga máxima, a carga e o deslocamento são dados por P_{max} e h_{max}, respectivamente. Durante o descarregamento as deformações elásticas h_e são recuperadas, e quando o indentador está totalmente fora da amostra, a profundidade da impressão residual é h_f. Portanto, tem-se:

$$h_{max} = h_e + h_s = h_f + h_e \qquad (2.8)$$

As relações entre carga e deslocamento, durante uma fase de descarregamento, para punções de geometria simples, podem ser convenientemente dadas por:

$$P = \alpha h_e^m \qquad (2.9)$$

onde α e m são constantes que dependem do material.

Os efeitos de indentadores não rígidos no comportamento da curva da carga *versus* deslocamento podem ser efetivamente levados em conta pela definição de um módulo reduzido E_r, mediante a expressão:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu^2)}{E} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} \qquad (2.10)$$

onde E e ν são respectivamente, os módulos de Young (Elasticidade) e a razão de Poisson da amostra e E_i e ν_i são os mesmos parâmetros do indentador.

Os dados de descarregamento são analisados com o auxílio da teoria dos contatos elásticos, mediante um modelo de deformação de um semi-espaço elástico por um punção elástico. Definindo-se inicialmente uma grandeza S chamada rigidez, *stiffness*, dada pela

derivada da curva de descarregamento em relação à profundidade no ponto de carga máxima, isto é:

$$S = \frac{dP}{dh} \qquad (2.11)$$

Foi demonstrado que (2.8, 2.10 e 2.11):

$$S = \frac{dP}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A} \qquad (2.12)$$

onde A é a área de contato projetada para a carga máxima.

A área de contato projetada para a carga máxima, admitindo-se que o indentador não se deforma significativamente, é descrita através de uma relação:

$$A = F(h_c) \qquad (2.13)$$

onde $F(h_c)$ é uma função matemática obtida durante a calibragem da ponta. Para um indentador Berkovich ideal,

$$A = 24{,}5h_c^2 \qquad (2.14)$$

A profundidade de contato h_c é dada por:

$$h_c = h_{max} - h_s \qquad (2.15)$$

O deslocamento do perímetro de contato, por sua vez é dado por:

$$h_s = \varepsilon \frac{P_{max}}{S} \qquad (2.16)$$

onde ε assume os valores iguais a 1.0, 0.75 ou 0.72 conforme a geometria da ponta do indentador seja respectivamente plana, um paraboloide de revolução ou cônica. Portanto, determina-se o módulo de elasticidade do material a partir da sua rigidez *S*.

A determinação da dureza faz uso dos mesmos dados. Define-se dureza (H) como a pressão média que o material suporta sob a carga máxima e é dada por:

$$H = \frac{P_{max}}{A} \qquad (2.17)$$

onde A corresponde a área de contato projetada para carga máxima e obtida de h_c.

Para os ensaios de nanoindentação no óxido de vanádio, os filmes foram crescidos em placas de vidro (código 7059, *Corning*) e tinham espessuras entre 400 e 700 nm. Foram realizadas em cada amostra, 10 indentações para cada uma das seguintes cargas aplicadas: 0,05; 0,15; 0,45; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 8,0; e 16,0 mN. Para a maioria das amostras foram consideradas somente as cargas de 0,05; 0,15; 0,45; 1,0 e 2,0 mN, pois as cargas maiores resultavam em penetrações maiores que a espessura dos filmes. Para se evitar a influência do substrato nos resultados de *H* e *E* de filmes, recomenda-se que sejam utilizados valores de profundidade da ordem de 20 a 30% da espessura dos filmes. Portanto, como a maioria dos filmes analisados tinham espessuras ao redor de 500 nm, o valor utilizado para a profundidade de contato, afim de se obter *E* e *H* foi da ordem de 100 nm. Para profundidades menores do que 30 nm, existe a influência da geometria da ponta nos resultados, devido ao fato dela não ser perfeitamente piramidal nessas penetrações.

As curvas obtidas nos ensaios mecânicos realizados nas amostras depositadas em temperatura ambiente e 300°C, para obtenção dos valores médios de *H* e *E* em função da profundidade de contato serão tratados a seguir.

Podemos observar na Figura II.15 (a) e (b), que as amostras RT1 e HT1 apresentam uma alta dureza (6,1 e 6,3 GPa, respectivamente), muito próxima da do substrato (~7,0 GPa). As amostras RT2 e RT3, HT2 e HT3 apresentam comportamentos similares, com uma baixa

dureza (0,24, 0,18 GPa para RT2 e RT3, e 0,03 GPa para HT2 e HT3). O deslocamento da curva HT3 em relação a HT2 reside no fato da mesma possuir uma maior espessura.

Os valores encontrados para o módulo de elasticidade em função da profundidade de contato das amostras são apresentado na Figura 2.16 (a) e (b). RT1 e HT1 apresentam altos valores (96 e 89 Gpa) quando comparados aos valores obtidos para RT2 e RT3 (11,0 e 7,6 GPa), e HT2 e HT3 (7,0 e 5,0 GPa).

A Figura 2.17 resume os valores médios encontrados para E e H em função do fluxo de oxigênio, e apresentam comportamentos similares. A Tabela 2.6 resume os valores e seus respectivos desvios de medida encontrados paras as duas séries de amostras.

Os valores de dureza e módulo de elasticidade estão em acordo com o que foi discutido com relação a microestrutura dos filmes de óxido de vanádio no Capítulo 1. Filmes com composição, ou próximo da composição do V_2O_5 estequiométrico, apresentam estruturas lamelares, com ligações do tipo van der Walls (Kempf, 1993) onde as camadas podem deslizar umas sobres as outras, mostrando uma maior fluência do material quando submetido a uma carga aplicada na ponta Berkovich. Mesmo as amostras amorfas(amostras RT3 e RT2) devem apresentar pequenos grãos com estrutura lamelar orientados em todas as direções As amostras RT2 e RT3 também devem possuir características lamelares, e mostram valores de H e E algumas ordens de grandeza maiores que HT2 e HT3. Em contrapartida, as amostras RT1 e HT1, cujas composições se distanciam da do pentóxido de vanádio, apresentam valores de dureza maiores principalmente em virtude da sua estrutura amorfa e da coexistência de ligações V-O mais isotrópicas (Smith, 1996).

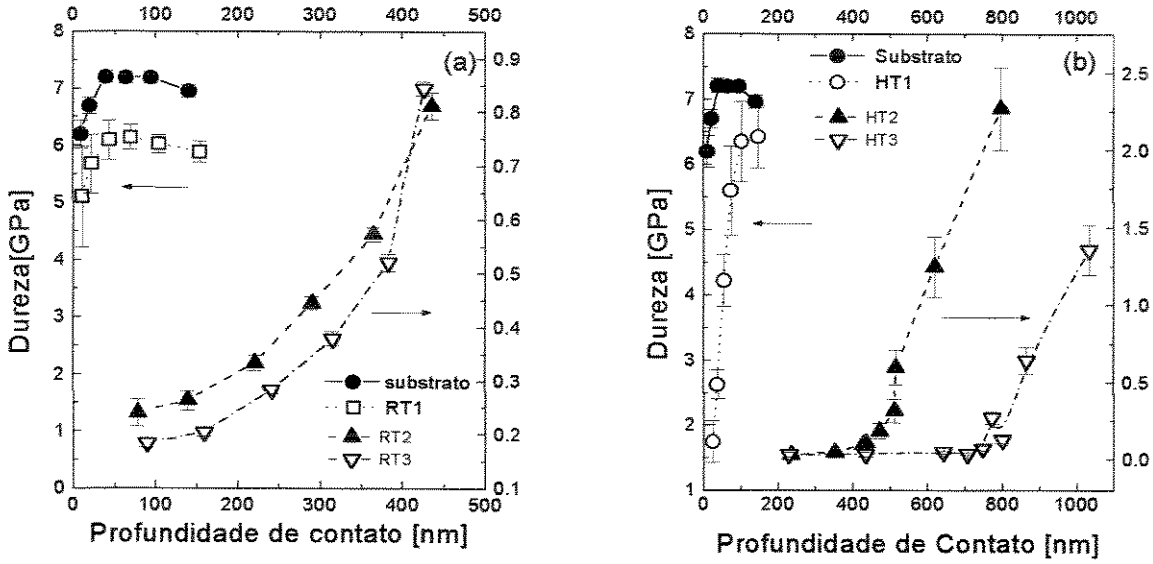


Figura 2.15: Dureza em função da profundidade de contato: (a) série RT; (b) série HT.

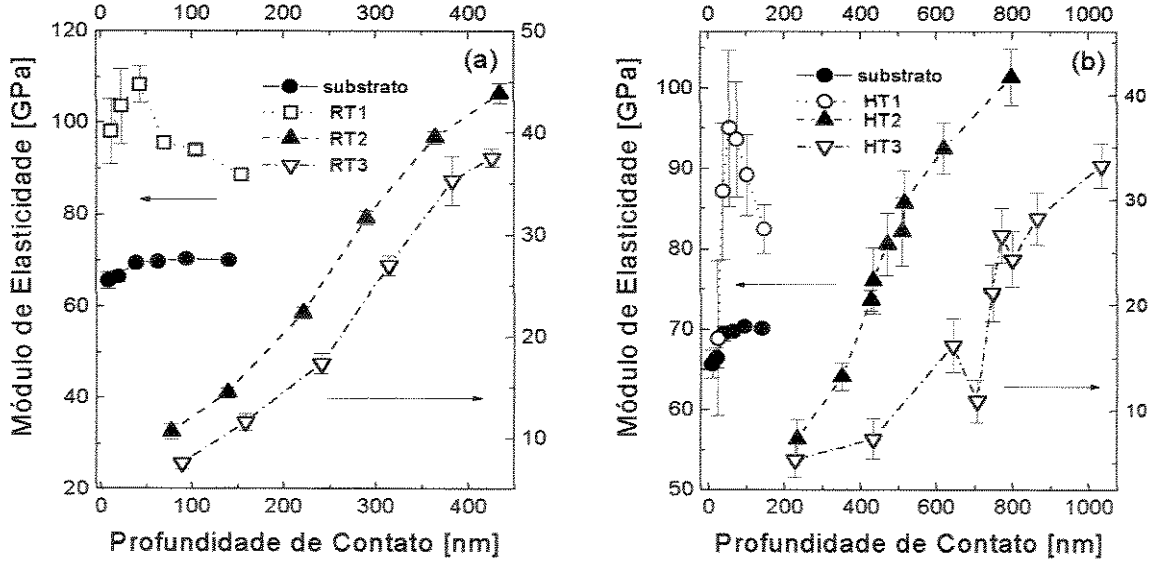


Figura 2.16: Módulo de elasticidade em função da profundidade de contato: (a) série RT, (b) série HT.

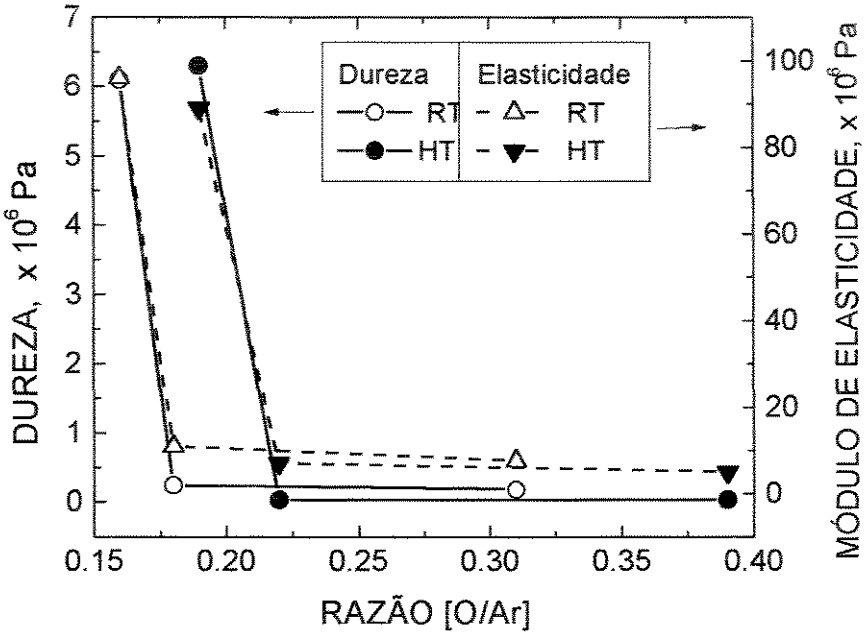


Figura 2.17 - Dureza e Módulo de elasticidade em função da razão [O/Ar] para as amostras depositadas em RT e HT.

Tabela 2.6 – Valores de Dureza e Módulo de Elasticidade para amostras das séries RT e HT.

Amostra	Profundidade de contato, nm	Dureza GPa	Desvio, H	Mód. Elasti-cidade, GPa	Devio, E
RT1	70	6,1	±0.2	96,0	±2,0
RT2	78	0,24	±0,03	11,0	±1,0
RT3	90	0,18	±0,01	7,6	±0,5
HT1	100	6,3	±0,6	89,0	±5,0
HT2	234	0,03	±0,01	7,0	±2,0
HT3	228	0,03	±0,01	5,0	±1,6

2.5 - CONCLUSÕES DO CAPÍTULO

Foram depositadas duas séries de amostras: em temperatura ambiente (RT) e em temperatura de 300^0C (HT), cada uma delas em três diferentes atmosferas oxidantes de deposição.

Cada série era composta de três amostras representativas de três estruturas e composições distintas. As amostras apresentaram coloração cinza, verde e alaranjado. Amostras depositadas em RT apresentaram maior taxa de deposição que as amostras depositadas em HT.

As análises por difração de raios-X mostraram que amostras depositadas em condições RT e na condição HT1 eram amorfas. HT2 e HT3 apresentaram picos de difração característicos do V_2O_5. As análises por RBS mostraram valores díspares de composição das amostras depositadas nas condições RT, e principalmente com relação a amostra HT3. Os valores encontrados para a densidade das amostras, mostraram-se abaixo dos valores encontrados na literatura para óxidos de vanádio na forma de *bulk*, o que é usual para filmes finos.

A resistividade dos filmes depositados nas condições RT estiveram entre 1,0 e 10^4 Ω cm, e através de medida de rugosidade de superfície, a amostra depositada nas condições RT3 apresentou uma maior área efetiva.

As amostras RT2 e RT3, HT2 e HT3 mostraram menor valor de dureza e menor módulo de elasticidade, o que é desejável para a sua utilização como catodos de microbaterias.

CAPÍTULO 3
INTERCALAÇÃO/DEINTERCALAÇÃO ELETROQUÍMICA

3.1 - INTRODUÇÃO

Nesta introdução serão apresentados os conceitos básicos das medidas de intercalação e deintercalação eletroquímica, bem como medidas de variação de tensão mecânica *in situ*, realizadas nas duas séries de amostras.

3.1.a - Conceitos Básicos

O estudo de reações de íons em redes hospedeiras sólidas surgiu desde 1841 quando Schauffaultl primeiro reportou a intercalação íons-sulfatos em grafite (Whittinghan, 1982). Porém, somente a partir dos anos sessenta o interesse na área de intercalação eletroquímica começou a crescer significativamente. Embora o termo "intercalação" seja amplamente usado para descrever inserções de espécies em estruturas hospedeiras lamelares, como é o caso do grafite, muitas outras reações possuem características em comum. Em geral, desde que a rede hospedeira mantenha características essenciais durante a reação, é comum este processo ser chamado de intercalação.

Esta área da eletroquímica tem despertado bastante interesse nos últimos anos, principalmente na área de pesquisa de novos materiais para utilização em baterias recarregáveis. Os catodos dessas baterias devem ser constituídos de materiais com estrutura aberta capaz de aceitar e liberar íons de pequeno porte, usualmente lítio, em sítios vazios de sua rede cristalina. Estes sítios de intercalação podem ser classificados como uni-, bi-, ou tridimensionais, dependendo de como são conectados. A rede hospedeira pode também ser classificada pela dimensionalidade de suas ligações. A Figura 3.1 apresenta quatro possíveis geometrias para essas redes de intercalação. Se a rede hospedeira consiste de cadeias fracamente ligadas (Fig. 3.1a), as espécies intercalantes podem se mover em todas as direções entre as cadeias. Esta é uma rede hospedeira unidimensional com um rede tridimensional de sítios. A rede hospedeira alternativamente pode ser fortemente ligada em todas as direções,

formando uma estrutura tridimensional, e definindo sítios vacantes alinhados, onde as espécies intercalantes movem-se unidirecionalmente (Fig. 3.1b). Quando a rede hospedeira é lamelar os sítios se situam no intervalo intercamadas (Fig. 3.1c). Neste caso, tanto a rede hospedeira como os sítios são bi-dimensionais. Finalmente, uma rede hospedeira tridimensional pode conter uma rede de sítios tridimensionais - Fig. 3.1.d (Bruce, 1995).

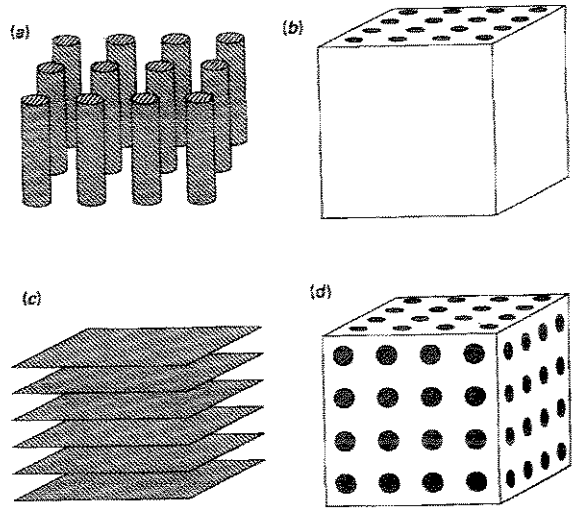


Figura 3.1 – Classificação dos compostos de intercalação: (a) cadeias fracamente ligadas, (b) rede hospedeira fortemente ligada em todas as direções contendo sítios tunelados, (c) rede hospedeira lamelar, onde os sítios se situam no intervalo intercamadas e (d) rede hospedeira tridimensional com uma rede de sítios tridimensionais.

Exemplos típicos de redes hospedeiras são os dicalcogenetos de metais de transição (ex: TiS_2) ou os óxidos de metais de transição (óxidos de molibdênio e, óxidos de vanádio). Estes compostos são caracterizados por possuírem estruturas formadas por camadas ou estruturas tuneladas que proporcionam canais para o fácil acesso e rápida mobilidade dos íons que entram e saem da estrutura do material.

O processo de intercalação e deintercalação, ou inserção e extração de espécies móveis (íons, H^+, e^-, etc) em uma microestrutura sólida, funciona como uma reação de oxi-redução e favorece o surgimento de uma diferença de potencial. Dessa forma, quando um composto de intercalação tal como o óxido de vanádio (catodo), é colocado em contato com uma solução eletrolítica contendo íons de lítio e tendo como anodo um doador de íons (lâmina de lítio metálico), ocorre o desenvolvimento de uma diferença de potencial eletroquímico que pode

ser aproveitado externamente como uma fonte de energia. Todo o processo eletroquímico que ocorre em baterias recarregáveis nas quais o catodo é óxido metálico, pode ser descrito como uma inserção/extração de íons móveis de lítio (Li^+) e elétrons compensadores (e^-), dentro de uma rede hospedeira MeO_y, de acordo com a equação:

$$xLi^+ + MeO_y + xe^- \leftrightarrow Li_x MeO_y \qquad (3.1)$$

Se a reação é reversível, a rede hospedeira deve manter suas propriedades estruturais no decorrer das etapas sucessivas de intercalação e deintercalação.

No caso específico dos materiais de intercalação, como regra geral verifica-se que no estado reduzido comportam-se como condutores eletrônicos. Portanto, a reação eletroquímica não é controlada pelo movimento de elétrons, mas sim dos íons na rede. Muitos dos trabalhos sobre eletroquímica nesta área são dedicados ao estudo da intercalação iônica na rede (Weppner-1977, Ho-1980 e Wen-1981). O mecanismo de intercalação se dá por difusão, isto é, movimento de íons dentro da rede hospedeira é devido à gradientes de concentração. Para a determinação do coeficiente de difusão supõe-se que o processo segue as leis de Fick. O coeficiente de difusão de Li^+, para um eletrodo específico de filme fino de óxido de vanádio, montado em um dispositivo, foi calculado através da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica, como será apresentado no Capítulo 4.

O interesse maior deste trabalho recaiu sobre a caracterização do eletrodo visando a sua utilização como um catodo, portanto foi realizada a caracterização da capacidade de carga dos eletrodos e nível de potencial atingido durante os processos de carga/descarga. Para isso, utilizou-se a técnica galvanostática denominada cronopotenciometria (Southampton EG, 1985).

Nesta técnica, uma corrente constante é aplicada entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo. A variação do potencial entre o eletrodo de trabalho e um eletrodo de referência é registrada em função do tempo, como exemplificado na Figura 3.2. As reações que ocorrem em potenciais muito catódicos ou anódicos estão associadas à decomposição do eletrólito; e podem ser identificadas num cronopotenciograma pela mudança brusca do potencial. Os potenciais intermediários entre estes limites catódico e anódico definem a janela

de estabilidade do eletrólito O tempo de reação τ, indicado na Figura 3.2 é o tempo no qual ocorre apenas a reação de intercalação, sem decomposição do eletrólito. Nesta região de estabilidade, o perfil do potencial depende da cinética das reações eletroquímicas envolvidas e da estrutura cristalina do eletrodo (Machida-1989 e Liaw-1991). Em filmes amorfos, a curva cronopotenciométrica normalmente é monotônica e bastante reversível (Fig. 3.2a). Em filmes policristalinos, esta curva tem comportamento diferenciado, apresentando patamares típicos que indicam as transformações de fases sofridas pela estrutura do material no processo de intercalação (Fig. 3.2b). Em alguns casos, quando se atinge o limite de inserção de íons na microestrutura, essas transformações de fases tornam-se irreversíveis, e nos ciclos subsequentes as curvas cronopotenciométricas apresentam comportamento monotônicos durante a intercalação/deintercalação, típico dos materiais amorfos. Dizemos que houve aí uma "amorfização" da microestrutura do filme, causada por uma deformação generalizada da rede cristalina, provocada entre outros fatos, por um excessivo aumento do volume.

O potencial lido antes da aplicação da corrente é chamado de potencial inicial ou potencial de repouso. Esse potencial é importante, no caso das baterias, porque determina a tensão de trabalho do dispositivo.

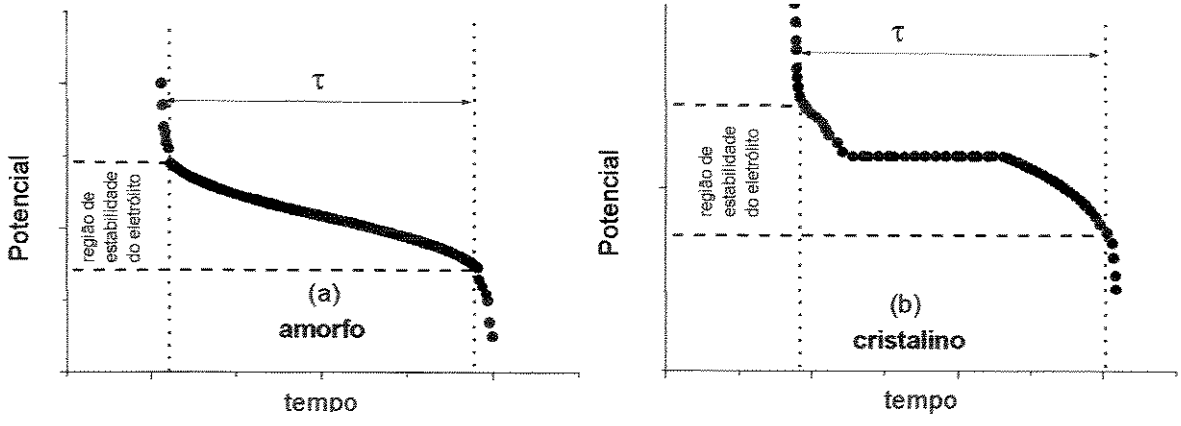


Figura 3.2 – Cronopotenciogramas típicos do processo de intercalação. (a) eletrodos amorfos; (b) eletrodos cristalinos. A janela de estabilidade do eletrólito ocorre na região de potenciais delimitada pelo tempo τ.

3.1.b - Variação da Tensão Mecânica

De uma forma geral, duas causas distintas contribuem para o surgimento da tensão mecânica em filmes finos. Uma de origem térmica (σ_{term}) e outra intrínseca (σ_{intr}) do processo de crescimento do filme (Hoffman-1966, Chopra-1969 e Campbell-1970). Pode-se escrever a tensão total (σ) como:

$$\sigma = \sigma_{term} + \sigma_{intr} \qquad (3.2)$$

A tensão térmica surge quando existem diferenças nos coeficientes de dilatação térmica do filme e do substrato. A tensão mecânica intrínseca ou de crescimento, como é também chamada, é específica do filme e surge devido a alterações em sua microestrutura, que ocorrem durante o crescimento e coalescência. Normalmente, σ_{intr} está sempre presente nos filmes, independente das técnicas e condições de deposição. Geralmente, a componente σ_{intr} é fator dominante na tensão mecânica total σ.

A tensão mecânica de um filme aplicada no substrato, pode ser de tração ou de compressão. Se o filme é depositado sobre um substrato flexível, quando a tensão mecânica é de tração, o conjunto filme-substrato flexiona-se na forma côncava, pois o filme contrai-se no processo de relaxação deste tipo de tensão. Por outro lado, se a tensão for de compressão, o filme distende-se ao longo do substrato no processo de relaxação e o conjunto filme-substrato flexiona-se na forma convexa.

Neste trabalho será discutido uma tensão mecânica adicional à tensão mecânica total σ, que podemos chamar de variação da tensão mecânica ($\Delta\sigma$) gerada pelo processo de intercalação/deintercalação de íons na microestrutura do filme. Ou seja, além da determinação das propriedades mecânicas dos filmes "como depositados" apresentados no Capítulo 2, foi realizado conjuntamente com a caracterização eletroquímica, uma medida de propriedade mecânica das amostras denominada variação da tensão mecânica ($\Delta\sigma$).

Como já foi mencionado, o processo eletroquímico que ocorre em filmes finos de óxido de vanádio utilizados como catodos em microbaterias recarregáveis, pode ser descrito como uma inserção/extração de íons móveis de lítio (Li^+) e elétrons compensadores (e^-),

dentro da rede hospedeira. Este processo de intercalação induz modificações na microestrutura do material (expansão ou contração), enquanto os elétrons induzem mudanças reversíveis no estado de oxidação dos átomos do metal de transição. Estas modificações espaciais da estrutura hospedeira, causam distorções da rede cristalina e, eventualmente, transformações de fases, que geram tensões mecânicas adicionais às tensões intrínsecas típicas de materiais crescidos fora do equilíbrio termodinâmico, como é o caso dos filmes finos.

Também aqui, se o filme é depositado sobre um substrato flexível, essa variação da tensão mecânica faz com que o conjunto filme-substrato se flexione. A Figura 3.3 mostra esquematicamente amostras mergulhadas no eletrólito, dentro da cela eletroquímica, sob tensão de compressão ou de tração.

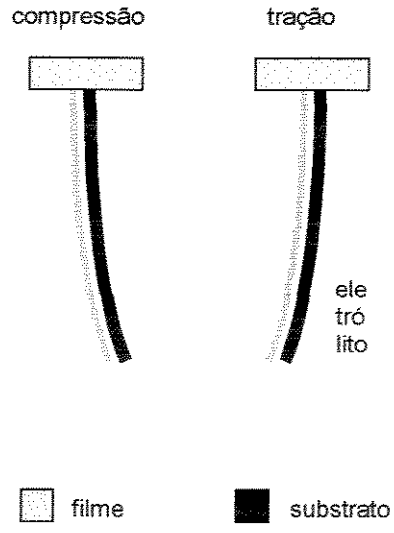


Figura 3.3 – Deformações convexa e côncava para a amostra com tensão de compressão e de tração, respectivamente.

As variações de tensão mecânica seguem um padrão típico: o processo de intercalação normalmente resultam em aumento de parâmetros de rede na direção paralela ao substrato e causam tensão de compressão; o processo de deintercalação normalmente resulta em diminuição de parâmetros de rede na direção paralela ao substrato e causam tensão de tração.

Variações de parâmetro de rede na direção perpendicular ao substrato normalmente não flexionam a amostra.

No caso de filmes policristalinos, mudanças de fase cristalinas induzidas pelo processo de intercalação em função da densidade de carga, podem gerar comportamentos diferenciado para $\Delta\sigma$, podendo ocorrer tanto tensão de tração como de compressão durante a entrada e saída dos íons. O controle dessas propriedades se torna importante na medida em que variações elevadas de tensões podem acarretar propagações catastróficas de trincas e/ou descolamento do filme ao substrato, comprometendo a confiabilidade e eficiência desses dispositivos.

A variação de tensão mecânica $\Delta\sigma$ gerada pelo processo eletroquímico é calculada à partir da deformação adicional produzida no conjunto filme-substrato. Da teoria da elasticidade é possível obter uma expressão relacionando a deformação do conjunto filme-substrato com $\Delta\sigma$. Neste caso, é necessário utilizar como substratos, placas ou tiras finas de materiais que possam ser deformáveis pela ação da tensão gerada pelo filme.

Uma análise matemática completa da relação entre a deformação produzida e a tensão armazenada em filmes depositados sobre substratos quaisquer, foi feita por Roll em 1976. Neste modelo, a tensão mecânica gerada no filme é suposta planar, homogênea e isotrópica ($\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma$ e $\sigma_{xy} = \sigma_{yx} = \sigma_{zz} = 0$, com x e y no plano do filme). Se a razão entre as espessuras do filme t_f e do substrato t_s for pequena ($t_f / t_s \leq 10^{-3}$), obtém-se uma deformação esférica de raio R para o substrato. Neste caso, pode-se deduzir uma relação para a tensão mecânica residual em um filme, depositado sobre um substrato na forma de tira. Tal método é chamado de flexão do feixe e permite relacionar a tensão mecânica σ com o raio R de curvatura da amostra. A tensão $\Delta\sigma$ que permanecerá armazenada no filme (flexão), será dada por:

$$\Delta\sigma = \frac{E_s.t_s^2}{6(1-\nu_s).t_f}.\frac{1}{R} \qquad \text{(III.3)}$$

onde, E_s e ν_s são as constantes elásticas do substrato (módulo de Young e razão de *Poisson*); t_s e t_f as espessuras do substrato e do filme, e R o raio de curvatura.

A partir da geometria indicada na Figura 3.4, pode-se calcular o raio de curvatura R da amostra:

$$\mathrm{tg}(2\Delta\theta) \cong 2\Delta\theta = \frac{2s}{R} = \frac{\Delta x}{D} \qquad \text{(III.4)}$$

portanto,

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{2}\frac{\Delta x}{D}\frac{1}{s} \qquad \text{(III.5)}$$

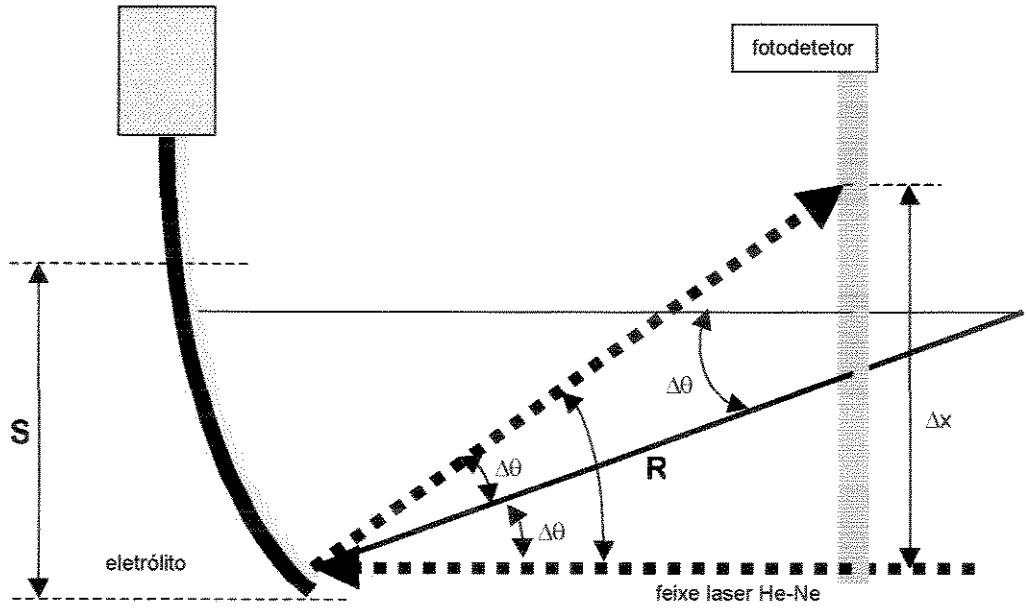


Figura 3.4 - Geometria utilizada para calcular o raio de curvatura da amostra tensionada.

3.2 - EXPERIMENTAL

Este item do capítulo trata da parte experimental envolvida nas medidas de intercalação e deintercalação eletroquímica. Toda a montagem das amostras na cela eletroquímica foi feita em ambiente inerte, visto que os experimentos não podiam entrar em contato com oxigênio e umidade do ambiente. O lítio metálico em contato com o ambiente se deteriora e corre-se riscos de incêndio e explosão. Para tanto, utilizou-se uma câmara seca (ou câmara de luvas) que será mostrado na item (a) desta parte do capítulo.

No item (b) será mostrado a montagem experimental de bancada e os equipamentos utilizados durante as medidas eletroquímicas de intercalação e deintercalação realizadas *in situ* com medidas de variação da tensão mecânica.

3.2.a - Câmara Seca

A câmara seca ou câmara de luvas, é um equipamento indispensável para se trabalhar com baterias de lítio, e em geral é utilizada na realização de experimentos onde se deseja um ambiente de trabalho com atmosfera controlada. O equipamento que foi utilizado neste trabalho foi uma LabMaster 130 (MBraum), com ambiente de argônio (<1 ppm de oxigênio e <8 ppm de concentração de unidade), em pressão de trabalho próxima da atmosférica. Um desenho esquemático do equipamento é mostrado na Figura 3.5. No caso dos experimentos eletroquímicos realizados externamente à câmara (medidas eletroquímica mencionadas neste capítulo, e a bateria para caracterização externa – Capítulo 4) toda a montagem e manipulação era realizada no interior da câmara; a cela eletroquímica bem como a bateria eram lacradas e então retiradas do interior da câmara para a realização externa das medidas.

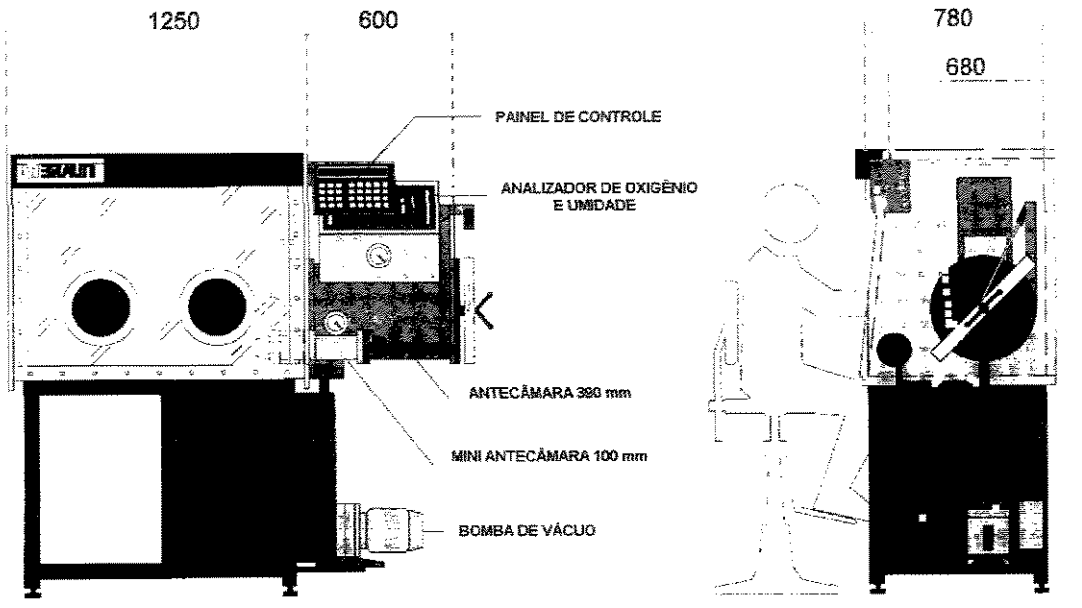


Figura 3.5 – Desenho esquemático da câmara de luvas com suas dimensões.

3.2.b - Montagem Experimental

Os filmes utilizados nestes experimentos foram depositados com excelente aderência, em lamínulas de vidro (0,15mm de espessura) recobertas com uma camada de filme condutor (ITO, com espessura de 2000 Å e resistência de superfície de 20 Ω/□), que posteriormente foram cortadas em forma de tiras de 30,0 x 3,0mm. As constantes elásticas deste substrato, utilizadas no cálculo da variação de tensão mecânica, são: módulo de Young $E_s = 7{,}0 \times 10^{10}$ N m^2 e razão de Poisson ν_s=0,22. A amostra era fixada à um contato com a parte exterior da tampa da cela eletroquímica (montada e fechada dentro da câmara de luvas com atmosfera de argônio), e mantida mergulhada no eletrólito (área mergulhada ~0,7 cm^2).

A cela eletroquímica era fabricada em *teflon* e tinha duas janelas planas e paralelas de vidro. Dois outros eletrodos foram utilizados: uma tira de Li metálico, como contra-eletrodo e um fio de Ag, como pseudo-eletrodo de referência. O eletrólito utilizado foi 1M $LiClO_4$/PC (perclorato de lítio em carbonato de propileno).

A montagem experimental foi desenvolvida tendo como princípio a realização de medidas eletroquímicas simultaneamente à um método óptico-geométrico de medida da curvatura de um substrato deformado esfericamente, a partir da qual a tensão mecânica gerada no filme pode ser calculada, como descrito no item anterior (Scarminio-1989, Decker-1991, Scarminio-1993 e Gorenstein-1996).

Conforme pode ser observado no esquema mostrado na Figura 3.6, nestas medidas um feixe de laser He-Ne (λ = 632,8 nm) de 1,0 mW de potência é desviado por espelhos e incide na superfície posterior da extremidade livre da amostra, que é então refletido alcançando um fotodetetor de posição (UDT, LSC-5D). Durante o processo eletroquímico de intercalação/deintercalação, alterações volumétricas do filme flexionam o conjunto filme-substrato deslocando verticalmente o feixe ao longo do fotodetetor de posição, gerando uma fotocorrente proporcional a este deslocamento (Δx). Tal deslocamento era calculado valendo-se de uma calibração prévia do sistema, a qual era feita por meio de um micrômetro. Δx era então usado para o cálculo da variação da tensão mecânica, teoricamente já detalhado no item anterior deste capítulo. A distância amostra/fotodetetor era de 47 cm.

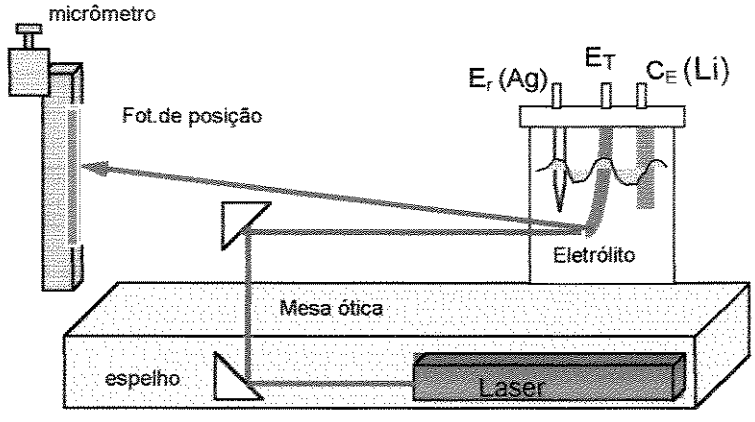


Figura 3.6 – Montagem experimental utilizada para as medidas de intercalação e deintercalação eletroquímica in situ com medidas da variação da tensão mecânica pelo método de deflexão do feixe laser.

A deflexão do feixe laser devido a expansão térmica do eletrodo é estimada como sendo 10^{-5} rad/°K, que é muito pequena quando comparada com as medidas coletadas experimentalmente, visto que não foi controlada a temperatura de trabalho da cela eletroquímica. O aquecimento do eletrodo devido a incidência do feixe laser (potência ~0,5mW) também foi considerado negligenciável na presente circunstância (Sahu, 1990).

Os processos eletroquímicos de intercalação e deintercalação foram realizados no modo galvanostático. Utilizou-se um potentiostato/galvanostato EGG/PAR-273A. Maiores detalhes do instrumental utilizado pode ser visto esquematicamente no detalhamento da montagem experimental mostrado na Figura 3.7.

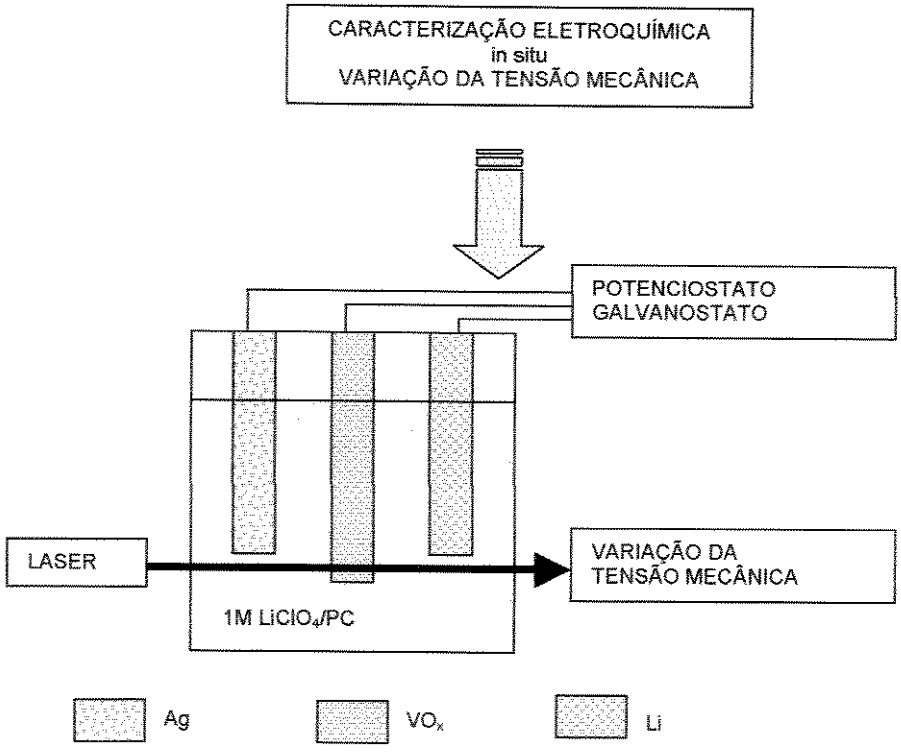


Figura 3.7 – Detalhe da montagem experimental para medidas de variação de tensão mecânica pelo método de deflexão do feixe laser.

3.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Apresenta-se neste item o comportamento eletroquímico e da tensão mecânica de amostras da série temperatura ambiente (RT) e depositadas com 300^0C de temperatura no substrato (HT). Discute-se primeiramente o comportamento eletroquímico do eletrólito utilizado (perclorato de lítio em carbonato de propileno). Este eletrólito é conhecido por apresentar um comportamento eletroquímico estável dentro do intervalo 1,0 - 4,0 V *vs* Li, que é a chamada janela de estabilidade eletroquímica.

A Figura 3.8 mostra uma voltametria cíclica realizada no eletrólito. Utilizou-se tiras de lítio metálico como contra-eletrodo e eletrodo de referência, e vidro com um filme de ITO (óxido de índio dopado com estanho) como eletrodo de trabalho. A janela eletroquímica apresenta limites catódico e anódico atribuídos à reação de degradação do eletrólito (Armand-1981 e Scrosati-1987) . Portanto, este eletrólito foi escolhido pela compatibilidade entre os potenciais obtidos no processo de intercalação/deintercalação eletroquímica do óxido de vanádio e sua janela eletroquímica.

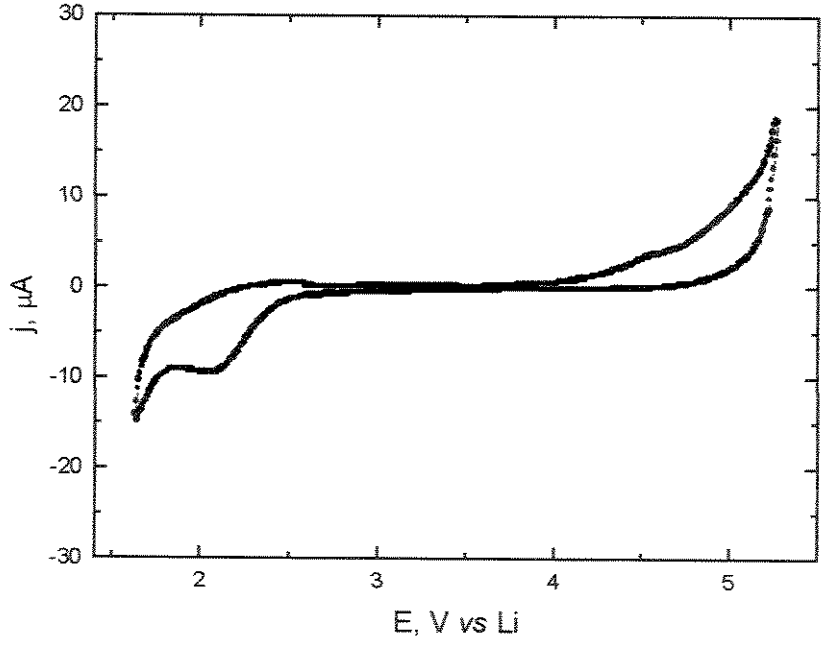


Figura 3.8 – Voltametria cíclica do eletrólito 1M $LiClO_4$/PC.

Cada experimento foi iniciado com as amostras "como depositadas". A metodologia empregada foi a de iniciar o processo de intercalação a partir do potencial de repouso até o limite de potencial catódico ditado pela janela eletroquímica do eletrólito (~1,0 V *vs* Li), através da aplicação de uma corrente constante **i** (-1 μA para RT1 e –2 μA para as demais amostras). Este processo corresponde à inserção de íons Li^+ na estrutura dos filmes.

Finalizado o processo de intercalação, imediatamente a seguir, era realizado a inversão do processo eletroquímico, ou seja, a deintercalação dos íons inseridos na rede do material. Para isso, partia-se do potencial próximo de 1,0 V (atingido durante o processo de intercalação) indo até o limite de potencial próximo de 4,0 V (também ditado pela janela eletroquímica do eletrólito), sendo que a cronopotenciometria foi realizada com os mesmos valores de **i**, com sinal invertido (+1 μA para RT1 e +2 μA para as demais amostras) empregados durante o processo de intercalação.

Desta forma, foi obtida para cada amostra dois conjuntos de dados: potencial (***E***) e deslocamento do feixe laser (**Δx**) em função do tempo (*t*). A partir destes dados, eram realizados os cálculos para determinar a densidade de carga intercalada e o valor de x em Li_xVO_y.

A capacidade de carga ***C*** era obtida por:

$$C = \frac{i \cdot t}{A} \qquad \text{(III.6)}$$

onde ***i*** era o valor da corrente aplicada e t era o tempo transcorrido durante o processo normalizados pela área. Os resultados obtidos para ***C*** eram então na unidade $mC.cm^{-2}$, (corrente expressa em mA e o tempo expresso em segundos), ou em $\mu A.h.cm^{-2}$ (corrente expressa em μA e tempo em horas).

O número de íons de lítio intercalados [Li], por área unitária, foi determinado a partir da seguinte expressão:

$$[Li] = \frac{C}{e^-} \qquad \text{(III.7)}$$

onde C é a capacidade de carga (em $mC.cm^{-2}$); e^- é a carga de um elétron ($1,6 \times 10^{-19}$ C). A razão [Li/V] (x em Li_xVO_y), foi obtida dividindo-se a concentração de lítio [Li] pela concentração de vanádio [V], obtida através das medidas de RBS.

Para as amostras depositadas em condições RT, são apresentados as curvas referentes ao primeiro ciclo cronopotenciométrico, visto que as curvas da potencial em função da carga não sofriam alterações significativas nos ciclos subsequentes. Para as amostras depositadas em condições HT, são apresentados o primeiro e segundo ciclo de carga e descarga, visto que as curvas mostram diferenças importantes do primeiro para o segundo ciclo cronopotenciométrico. Os resultados e discussão são apresentados a seguir.

Os potenciais em circuito aberto E_i, antes do processo eletroquímico, estão mostrados na Figura 3.9. Todas as amostras apresentaram potencial inicial na faixa 3,0-3,6 V *vs* Li. A amostra RT3 depositada em mais alta razão [O/Ar] apresentou o maior valor de potencial E_i em primeiro ciclo. Observa-se também um aumento do potencial inicial no caso das amostras depositadas em HT em segundo ciclo de intercalação.

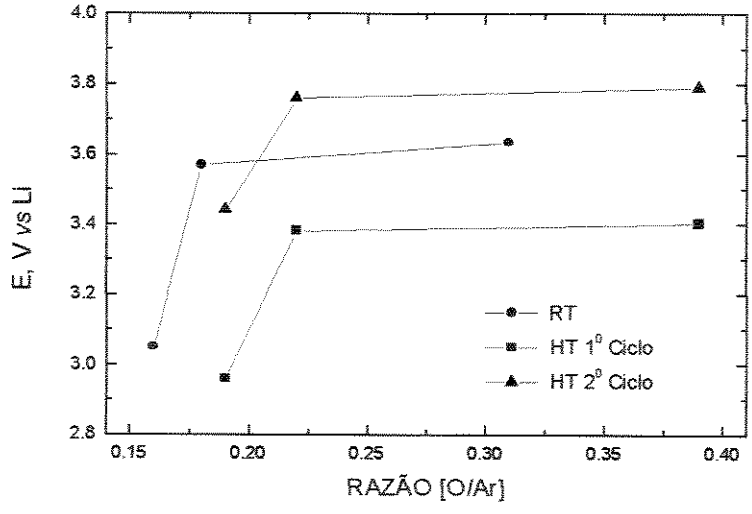


Figura 3.9 – Potencial inicial apresentado pelas amostras RT e HT durante o primeiro e segundo ciclo de intercalação eletroquímica em função da razão [O/Ar] durante a deposição.

O comportamento do potencial E e da variação da tensão mecânica ($\Delta\sigma$) em função da capacidade de carga (C) das três amostras depositadas em temperatura ambiente (RT), são apresentados na Figura 3.10.

Para o potencial, podemos observar que as amostras apresentam curvas monotônicas, típicas de materiais amorfos, tanto para o processo de intercalação como para o de deintercalação. RT1 apresenta, comparativamente, baixa capacidade de carga, com um baixo valor de C (24,2 $\mu A.h.cm^{-2}$). RT2 e RT3 apresentaram comportamento similares, com boa performance como catodos armazenadores de íons, com altos valores de C (39,12 e 37,5 $\mu A.h.cm^{-2}$, respectivamente). Podemos observar que o processo é bastante reversível para o ciclo completo de intercalação e deintercalação eletroquímica, visto que uma pequena parte da carga inserida fica retida na rede do material ao final do ciclo anódico (16,66%, 10,42% e 11,35% para amostras RT1, RT2 e RT3 respectivamente).

Com relação ao comportamento da tensão mecânica do sistema filme-substrato durante o processo de intercalação e deintercalação, a amostra depositada na condição RT1 apresentou tensão de compressão com um alto valor de $\Delta\sigma$ (1,53 MPa). Os gráficos mostram que RT2 e RT3 apresentam basicamente o mesmo comportamento, e durante a intercalação desenvolvem principalmente tensões de compressão durante a intercalação, e baixos valores de $\Delta\sigma$ (0,66 e 0,59 MPa); para altos graus de intercalação, uma pequena relaxação destas tensões de compressão é observado. No processo inverso (deintercalação), uma relaxação inicial é seguida por uma tensão de tração de pequeno valor (0,37 MPa); para maiores graus de deintercalação, a rede relaxa novamente, atingindo os valores de tensão próximos aos iniciais ao final do ciclo. O aumento de volume da rede amorfa durante o processo de intercalação, gerando tensão de compressão, e o relaxamento desta tensão durante o processo inverso é esperado. O comportamento da tensão mecânica observado nestas amostras é indicativa da reorganização reversível das posições atômicas relativas dentro da rede amorfa.

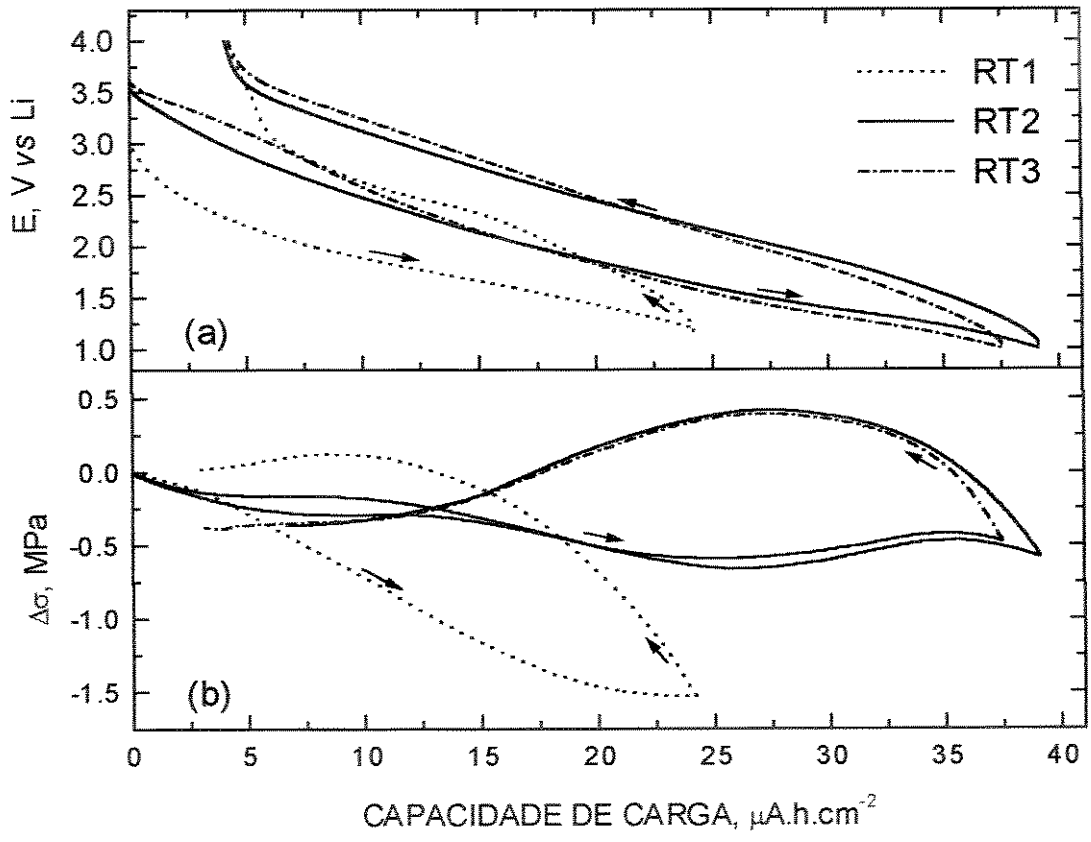


Figura 3.10: Potencial (a) e variação de tensão mecânica (b) em função da capacidade de carga, para amostras da série RT.

O comportamento do potencial E e da variação da tensão mecânica ($\Delta\sigma$) em função da capacidade de carga (C) das três amostras depositadas em temperatura de 300°C (HT), durante o primeiro ciclo de intercalação e deintercalação, são apresentados na Figura 3.11.

Podemos observar na Figura 3.11(a) que HT1 apresenta comportamento similar ao apresentado pela amostra RT1, com curva monotônica típica de filmes amorfos, tanto no processo de intercalação quanto no processo de deintercalação, o que confirma sua estrutura amorfa, mesmo sendo depositada em temperatura de substrato T= 300 ^{0}C, como as amostras HT2 e HT3 (policristalinas). Observamos também uma menor capacidade de carga (19,3 $\mu A.h.cm^{-2}$) e o caráter irreversível do processo, visto que grande parte de íons Li^+ são retidos na rede do material ao final do processo de deintercalação (54,84%).

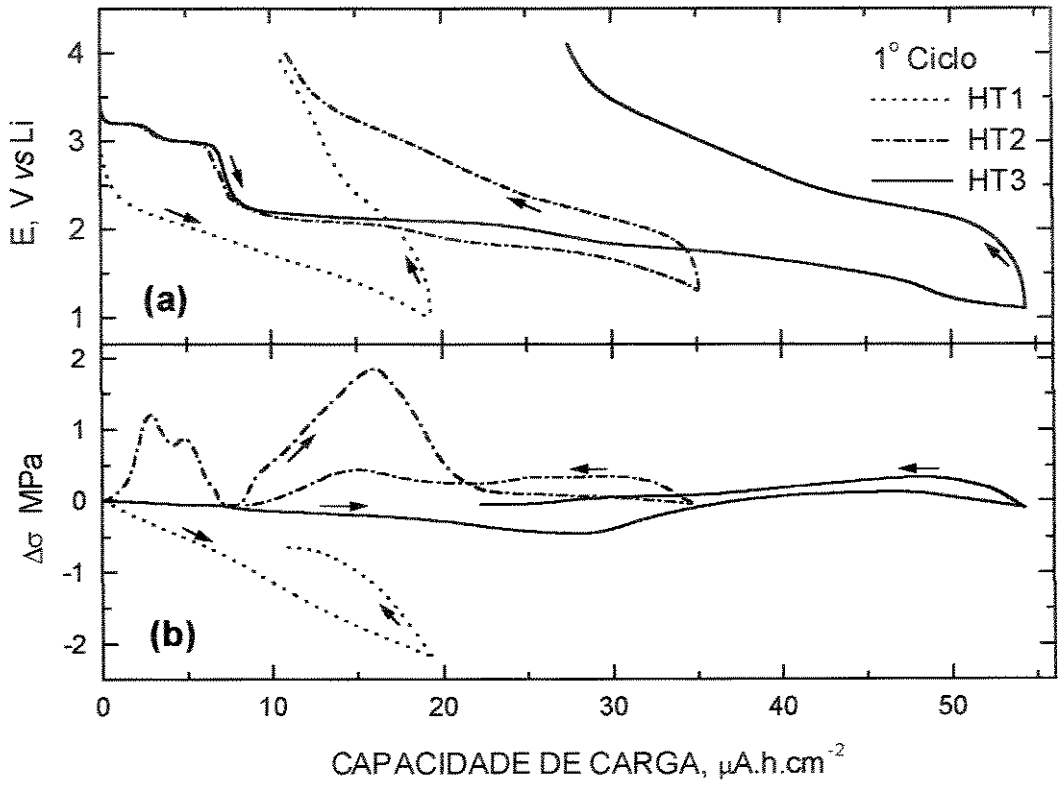
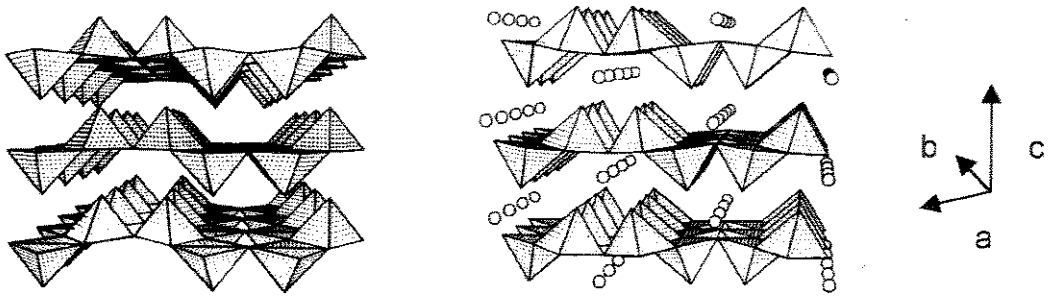


Figura 3.11 - Potencial (a) e variação de tensão mecânica (b) em função da capacidade de carga, para amostras da série HT no primeiro ciclo de intercalação/deintercalação.

As amostras HT2 e HT3 apresentam perfis *E vs C* bastante diferenciados, com patamares característicos de transições de fases cristalinas. É usual, para o pentóxido de vanádio, denominar as diferentes fases atingidas durante o processo de intercalação por letras gregas. A fase não litiada é conhecida como α-V_2O_5. A Figura 3.12 apresenta, no lado esquerdo, a estrutura característica do α-V_2O_5 e, a título de exemplo, a modificação desta estrutura por intercalação de lítio, na fase δ. A estrutura cristalina do V_2O_5 pode ser considerada como uma estrutura de pirâmides estendidas, formando camadas. A introdução de lítio nesta estrutura distancia as camadas e distorce a posição relativa destas pirâmides. O distanciamento das camadas é medido (num experimento de difração de Raios-X) pela variação do parâmetro de rede c, e as distorções relativas das pirâmides pelo parâmetro de rede a ou b. De fato, variações distintas de parâmetros de rede foram observadas na literatura para estes materiais. A Figura 3.13 apresenta estes resultados.



(a) (b)

Figura 3.12 - (a) a estrutura característica do V_2O_5 (b) a modificação desta estrutura por intercalação de lítio, na fase δ.

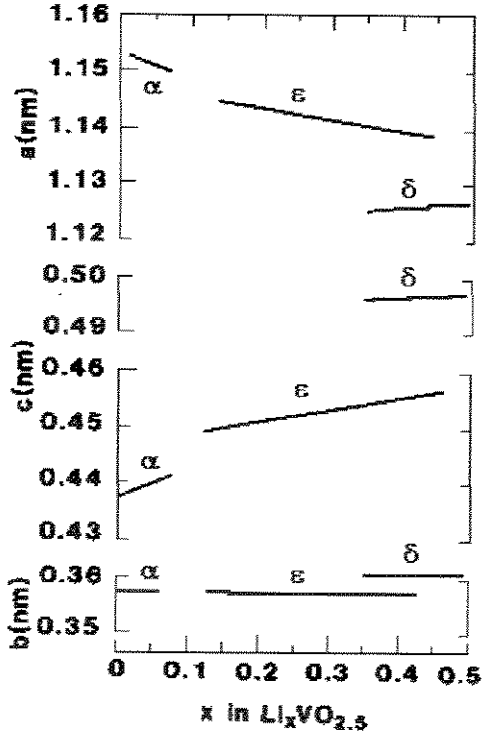


Figura 3.13 - Variação dos parâmetros de rede com o grau de intercalação (Talledo, 1995).

A Figura 3.14 apresenta uma comparação do comportamento do potencial (amostra RT2) durante a intercalação com um perfil característico apresentado na literatura (West, 1991). Desta comparação, é possível concluir que a amostra RT2 mantém a fase α até uma capacidade C= 0.73 μAhcm^{-2}; em seguida o sistema apresenta coexistência das fases α e ε, até a capacidade C= 2.4 μAhcm^{-2}; a fase ε perdura até C= 3.9 μAhcm^{-2}, quando ocorre o surgimento da fase δ.

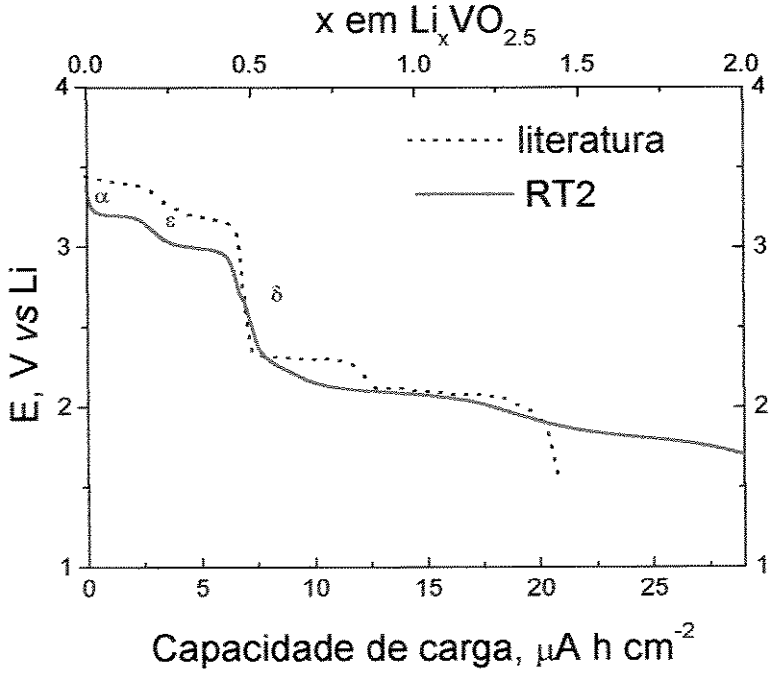


Figura 3.14 - Perfil E vs x (amostra RT2) e comparação com a literatura.

Ainda pelo gráfico da Figura 3.11(a), é também possível observar que as amostras HT2 e HT3 apresentam bons valores de C (35,12 e 54,39 μA.h.cm^{-2}), dentro da faixa limite de potencial. Em contrapartida, mostram baixa reversibilidade, visto que grande parte dos íons permanecem retidos na rede do material (30,72% e 50,49% para amostras HT2 e HT3 respectivamente).

Com relação ao comportamento da variação da tensão mecânica (Figura 3.11-b), a amostra depositada na condição HT1 apresentou tensão de compressão com um alto valor de

$\Delta\sigma$ (2,17 MPa) e curva monotônica. Podemos observar na curva de HT2 um comportamento bastante diferenciado. Apresenta logo no início da intercalação uma tensão de tração com razoável com valor de $\Delta\sigma$ (máximo de 1,2 MPa), atingido para capacidade $C = 2{,}77\mu A.h.cm^{-2}$ e em seguida sofre uma relaxação total voltando a sofrer uma nova tensão de tração com alto valor de $\Delta\sigma$ (máximo de 1,84 MPa) com novo processo de relaxamento e praticamente se estabiliza com muito baixo valor de $\Delta\sigma$ para altos valores de grau de intercalação. No processo inverso (deintercalação), apresenta um baixo valor de tensão de tração (com $\Delta\sigma$ máximo de 0,44 MPa). Em filmes finos, a presença de grãos orientados em diversas direções dificulta a análise dos resultados. Variações em parâmetros de rede relativos à direções perpendiculares ao substrato não deveriam ser "sentidas" pela técnica de medida. A amostra RT2, como discutido no ítem 4 do Capítulo 2, tem orientação preferencial na direção (001), e tamanhos de grão semelhantes nas direções (200) e (001). Os grãos orientados na direção (001) tem o parâmetro $\underline{c}$ perpendicular ao substrato e os grãos orientados na direção (200) tem o parâmetro $\underline{a}$ perpendicular ao substrato. O aumento da tensão de tração inicial para a amostra HT2 (Fig. 3.11b) corresponde à diminuição do parâmetro de rede $\underline{a}$ (Fig. 3.13); o relaxamento desta tensão, seguida de uma tensão de compressão, estaria vinculado tanto ao aumento de $\underline{c}$ como ao surgimento de novas fases (Talledo, 1995). Para a amostra HT3, sem orientação preferencial de grãos cristalinos, o comportamento da tensão mecânica é dominado pelos grãos de maior tamanho, que são orientados na direção (200) - direção $\underline{a}$ perpendicular ao substrato. O aumento do parâmetro de rede $\underline{c}$ (Fig. 3.13) é o responsável pela tensão de compressão apresentada pela amostra HT3. A variação da tensão mecânica observada em todo o processo de intercalação e deintercalação da amostra HT3 foi pequena, com valores de $\Delta\sigma$ = 0,45 MPa e 0,33 MPa, respectivamente.

O segundo ciclo de intercalação e deintercalação das três amostras depositadas em temperatura de 300°C (HT) é apresentado na Figura 3.15(a) através do comportamento de E e de $\Delta\sigma$ em função de C.

Podemos observar que, diferentemente do comportamento eletroquímico mostrado na curva de E vs C no primeiro ciclo, não é observado aqui a formação dos patamares durante o processo de intercalação. As três amostras apresentam curvas monotônicas, mostrando que houve um processo de "amorfização" da microestrutura das amostras HT2 e HT3. A

capacidade de carga de HT1 sofre uma pequena queda (14,0 $\mu A.h.cm^{-2}$), HT2 permanece práticamente inalterada (36,95 $\mu A.h.cm^{-2}$) e HT3 apresenta uma queda acentuada (33,83 $\mu A.h.cm^{-2}$). Podemos observar que o processo ainda apresenta caráter irreversível, visto que novamente uma parcela significativa de íons de lítio fica retida na rede do material. Para o total de carga inserida no segundo ciclo, 45, 32 e 28% (para HT1, HT2 e HT3, respectivamente), permanece retida na rede do material. Somando-se ao total da capacidade observada no primeiro ciclo, teremos uma acumulação de carga retida de 50, 31 e 42% para as mesmas amostras. Estes íons que permanecem retidos na rede do material, modificam a microestrutura do material, empobrecem a qualidade do catodo, visto que além deles não participarem do processo esperado de carga e descarga, acabam comprometendo sítios da rede que poderiam estar sendo usado por íons móveis.

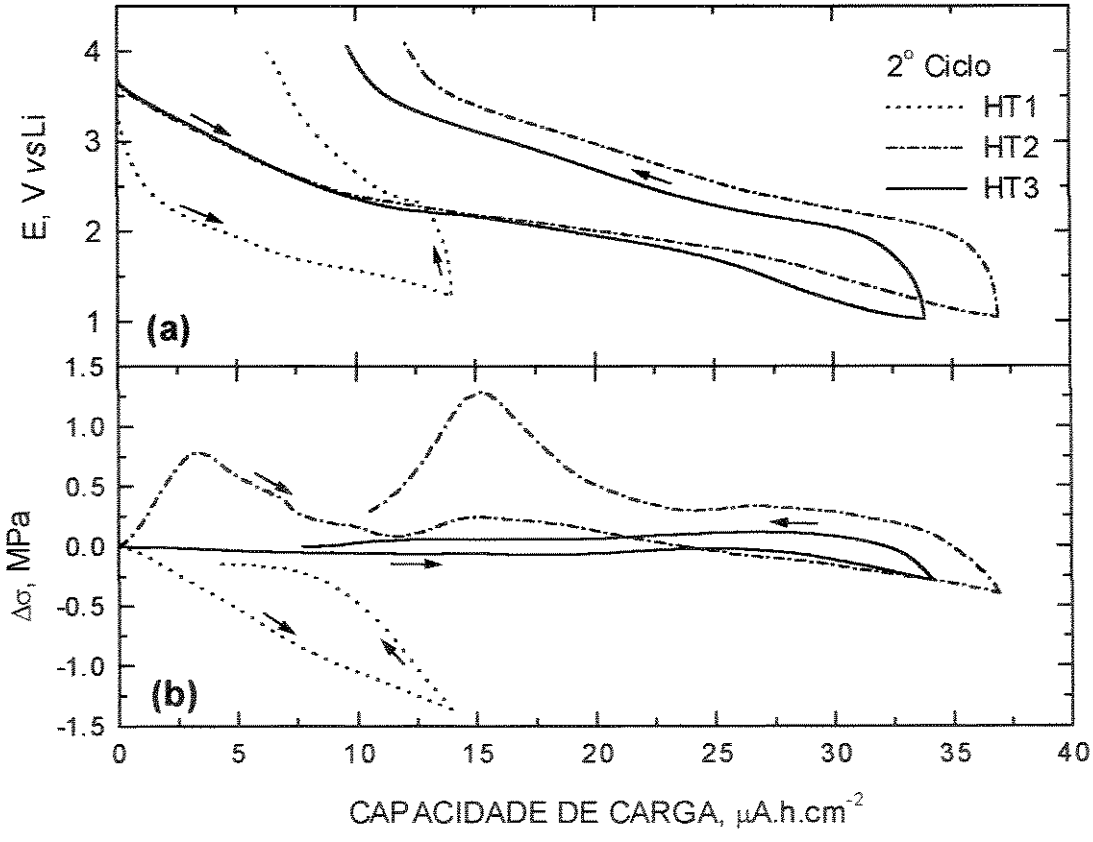


Figura 3.15 - (a) Potencial e (b) variação de tensão mecânica em função da capacidade de carga, para amostras da série HT no segundo ciclo de intercalação/deitercalação.

Com relação às propriedades mecânicas (Figura 3.15b), notamos que houve uma queda acentuada em $\Delta\sigma$ no segundo ciclo para a amostra HT1 (1,36 MPa). Em HT2, surge um valor de $\Delta\sigma$ máximo logo no início do processo de intercalação da mesma forma que no primeiro ciclo, mas com menor valor (0,6 MPa). O segundo valor de máximo de $\Delta\sigma$ notado no primeiro ciclo, praticamente desaparece no segundo ciclo, sendo que o mesmo é agora observado durante o processo de deintercalação mas com um valor de $\Delta\sigma$ menor (1,28 MPa). HT3 quase não apresenta variação de tensão mecânica durante os processos de intercalação e deintercalação eletroquímica.

Em termos de comparação com resultados encontrados em literatura, Bates e colaboradores (1995) obtiveram valores entre 15 e 20 μA.h (área de catodo 1,21 cm^2) para a capacidade de carga para o V_2O_5 amorfo depositado por *sputtering*.

Outra grandeza importante a ser comentada é o grau de intercalação (valor de x em Li_xVO_y). A Figura 3.16 mostra o potencial em função de x para as três séries de amostras estudadas.

Podemos observar que as amostras da série RT (Figura 3.16a) mostram comparativamente, maiores valores de x durante o processo de intercalação, dentro do intervalo de potencial estudado (1,01, 3,56 e 3,9 para RT1, RT2 e RT3 respectivamente).

Do primeiro para o segundo ciclo HT1 (Figura 3.16b e c) sofre uma queda bastante acentuada (0,6 para 0,42), HT2 chega a mostrar um pequeno ganho (1,97 para 2,08) e em HT3 podemos notar uma queda acentuada do valor de x (3,22 para 2,0).

Na Figura 3.17 apresenta-se um gráfico da variação de **x** em função das razões [O/Ar] utilizadas na câmara durante a deposição das amostras das duas séries. Os valores mostrados são maiores que os encontrados em alguns trabalhos da literatura. Talledo e colaboradores (1995) encontraram para um filme fino de V_2O_5 policristalino, preparado em temperatura de 300^0C um valor de **x**, de aproximadamente 1,5. Bates e colaboradores (1995) apresentaram para filmes amorfos um valor de x próximo de 1.5. Hua e colaboradores (1996), para uma pastilha prensada de óxido de vanádio litiado, apresentaram um valor de x em Li_xVO_3 um pouco maior que 1.0.

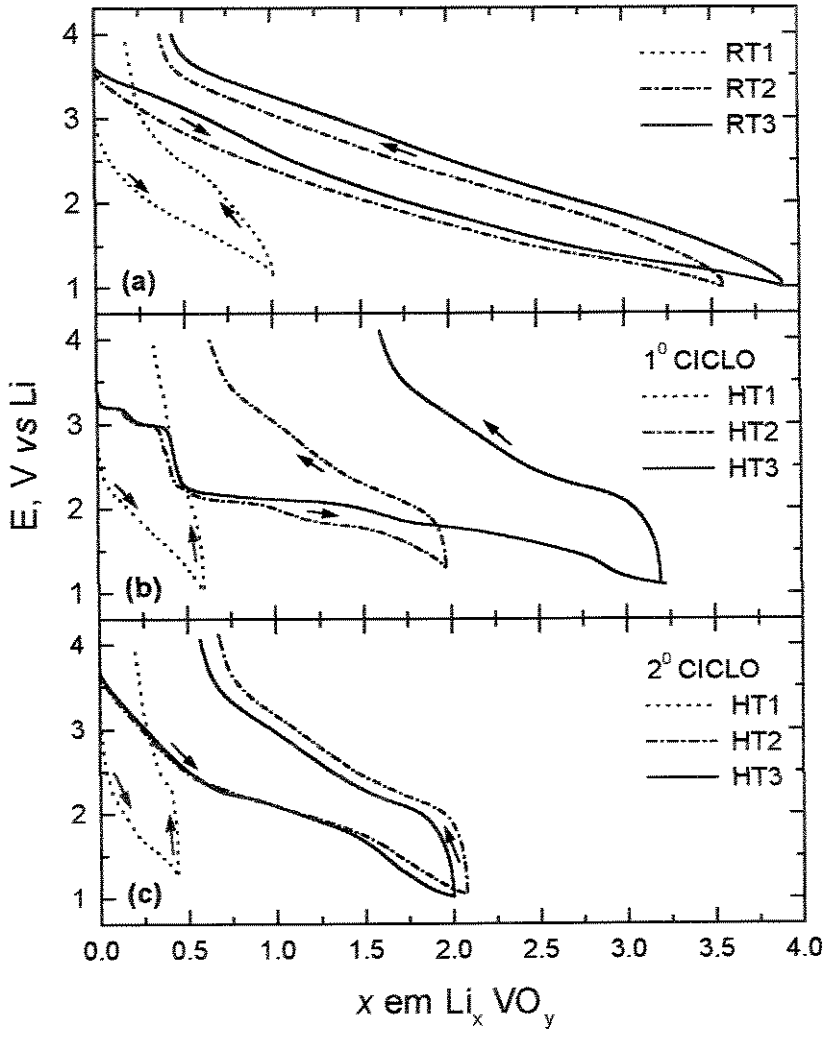


Figura 3.16 – Potencial em função de x em Li_x VO_y para amostras depositadas em RT (a), referentes ao primeiro ciclo em HT (b) e ao segundo ciclo em HT (c) de intercalação/deintercalação.

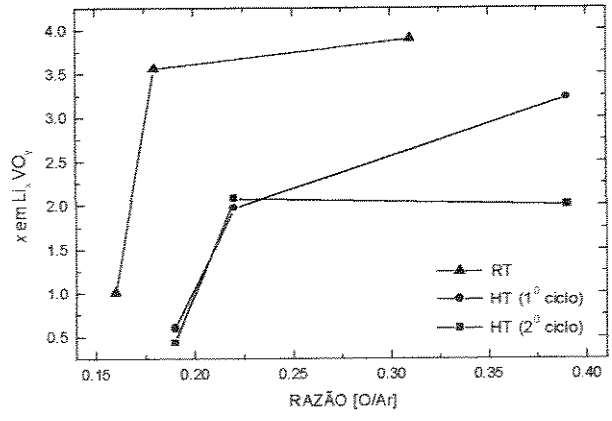


Figura 3.17 – Grau deintercalação x em Li_xVO_y em função das razões [O/Ar] utilizadas durante a deposição, para as amostras das RT e HT (primeiro e segundo ciclo).

A Tabela 3.1 traz um resumo completo dos resultados obtidos nas duas séries de amostras; RT, e nos dois ciclos completos de intercalação e deintercalação relativos a série HT:

Tabela 3.1 – Resumo dos resultados para as séries RT e HT.

	RT1		RT2		RT3	
	Intercal.	Deintercal.	Intercal.	Deintercal.	Intercal.	Deintercal
E_i (V *vs* Li)	3,05		3,57		3,634	
Q (mC.cm^{-2})	87,12	72,6	140,85	126,17	135,0	119,6
ΔQ (mC.cm^{-2})		14,52		14,68		15,33
C (μA.h.cm^{-2})	24,2	20,16	39,12	35,04	37,5	33,24
ΔC (μA.h.cm^{-2})		4,03		4,08		4,25
x em $Li_x VO_y$	1,01	0,843	3,56	3,19	3,9	3,47
Δx		0,167		0,37		0,43
% Q_r ou C_r		16,66		10,42		11,35
$\Delta\sigma$ (MPa)	1,53		0,66		0,59	

	Primeiro ciclo					
	HT1		HT2		HT3	
	Intercal.	Deintercal.	Intercal.	Deintercal.	Intercal.	Deintercal
E_i (V *vs* Li)	2,96		3,38		3,40	
Q (mC.cm^{-2})	69,49	31,37	126,4	87,62	195,8	96,93
ΔQ (mC.cm^{-2})		38,11		38,85		98,88
C (μA.h.cm^{-2})	19,3	8,71	35,12	24,34	54,39	27,46
ΔC (μA.h.cm^{-2})		10,58		10,78		26,9
Δx		0,32		0,63		1,6
x em $Li_x VO_y$	0,58	0,27	1,95	1,29	3,2	1,56
% Q_r ou C_r		54,84		30,72		50,49
$\Delta\sigma$ (MPa)	2,17		1,84		0,45	

	Segundo ciclo					
	HT1		HT2		HT3	
	Intercal.	Deintercal.	Intercal.	Deintercal.	Intercal.	Deintercal
E_i (V *vs* Li)	3,44		3,76		3,79	
Q (mC.cm^{-2})	50,434	27,69	133,02	89,68	121,82	87,03
ΔQ (mC.cm^{-2})		22,74		43,33		34,78
C (μA.h.cm^{-2})	14,0	7,69	36,95	24,91	33,83	24,17
ΔC (μA.h.cm^{-2})		6,3		12,03		9,66
Δx		0,197		0,676		0,57
x em $Li_x VO_y$	0,42	0,21	2,6	1,35	2,0	1,37
% Q_r ou C_r		45,08		32,57		28,55
% Q_a ou C_a		50,74		31,67		42,08
$\Delta\sigma$ (MPa)	1,36			1,28	0,29	

onde:

E_i = potencial inicial ou potencial de repouso em V *vs* Li,

Q = densidade de carga dada em mC.cm^{-2},

ΔQ é a diferença entre o valor de Q no processo de intercalação menos o valor de Q na deintercalação dado em mC cm^{-2},

C = capacidade de carga dada em μAh cm^{-2},

ΔC é a diferença entre o valor de C no processo de intercalação menos o valor de C na deintercalação, dada em μA h cm^{-2},

Δx é a diferença entre o valor final de x durante o processo de intercalação menos o valor final de x na deintercalação,

x é o grau de intercalação, calculado dentro do limite de estabilidade do eletrólito,

$\%Q_r$ e $\%C_r$ é o valor de Q e de C retida na rede do material ao final do ciclo completo de intercalação e deintercalação,

$\%Q_a$ e $\%C_a$ é o valor de Q e de C acumulada na rede do material ao final do segundo ciclo completo de intercalação e deintercalação,

$\Delta\sigma$ é o valor máximo da variação da tensão mecânica durante o processo de intercalação e deintercalação.

3.4 - CONCLUSÕES DO CAPÍTULO

Através de caracterização eletroquímica *in situ* com medida da variação da tensão mecânica nas amostras das séries RT e HT, observou-se que:

- as amostras apresentaram potencial inicial entre 3,0 e 3,6 V vs lítio;

- amostras crescidas em ambiente de deposição com baixa razão [O/Ar], RT1 e HT1 apresentaram comparativamente baixa capacidade de carga (C) e mais altos valores de variação de tensão mecânica ($\Delta\sigma$);

- a amostra depositada na condição HT3 mostrou baixo valor de $\Delta\sigma$ e HT2 altos valores de $\Delta\sigma$. HT2 e HT3 apresentaram curvas com patamares típicos de filmes policristalinos, boa capacidade de carga durante o processo de intercalação, mas baixa reversibilidade;

- em segundo ciclo, HT1 continuou apresentando baixos valores de C e altos valores de $\Delta\sigma$, HT3 mostrou uma queda bastante acentuada em C, e ambas HT2 e HT3 apresentaram curvas monotônicas indicando uma "amorfização" da microestrutura e alta irreversibilidade no processo de intecalação e deintercalação;

- as amostras RT2 e RT3 mostraram performances muito parecidas, com boa capacidade de carga e reversibilidade, aliado a baixos valores de $\Delta\sigma$ durante o processo de intercalação e deintercalação, habilitando-as como catodos em microbaterias recarregáveis;

- a opção pela utilização das condições RT3 para a montagem das baterias para ensaios, motivou-se pela mesma apresentar uma composição mais próxima da estequiometria do V_2O_5.

CAPÍTULO 4
MICROBATERIA: CICLABILIDADE E VIDA ÚTIL

Nos capítulos anteriores, filmes de óxido de vanádio depositados em condições distintas foram caracterizados por diversas técnicas, e algumas propriedades eletroquímicas foram estudadas, visando sua utilização como catodos de baterias recarregáveis. Estes resultados apontaram a amostra RT3 como a de melhor performance. Neste capítulo, serão mostrados os resultados obtidos com ensaios de ciclabilidade e de vida útil de baterias utilizando esta amostra como catodo.

4.1 - MONTAGEM DOS DISPOSITIVOS

Foram montados quatro dispositivos para testes dentro da câmara seca e um quinto, com boa vedação, para ser manipulado e caracterizado fora da câmara seca. A seguir, passamos a descrever os procedimentos adotados para a montagem das baterias:

Como descrito no Capitulo 2, para montagem do catodo, um filme fino de níquel de ~0,3 μm foi depositado sobre vidro *Corning* 7059 com dimensões 1,0 x 2,5 cm (coletor). Sobre esse filme de níquel foi depositado então o filme de ~0,2 μm de óxido de vanádio com área de 1,0 cm^2 dentro das condições RT3. Para melhorar a aderência do filme de níquel sobre o substrato, um filme de 0,03 μm de cromo foi introduzido como interface.

Na montagem do anodo, um filme fino de cobre de ~0,3 μm foi depositado sobre vidro *corning 7059* com as mesmas dimensões do catodo. Sobre esse filme de cobre foi prensado uma lâmina de lítio com área de 1,0 cm^2 e com espessura de ~200 μm. O lítio metálico é bastante maleável e mostrou boa aderência sobre o filme de cobre.

Como mostrado na Figura 4.1, na montagem das baterias, o catodo foi montado face a face com o anodo na forma de um sanduíche tendo como espaçador e armazenador de eletrólito, um papel de fibra de vidro (*glass micro filters,* Whatman GF/C, cat. n. 1822 150) com 150 μm, cortado em dimensões um pouco maiores que 1,0 cm^2 para evitar contato

elétrico direto entre o anodo e o catodo. Durante a montagem eram colocadas duas gotas de eletrólito (1M $LiClO_4$/PC) que rapidamente embebiam o espaçador.

Para caracterização da bateria em condições normais de uso, após ser montada dentro da câmara seca, a mesma era selada com um elastômero para revestimento isolante QUIMATIC (Tapmatic do Brasil Ind. e Com. Ltda), e retirada para os ensaios.

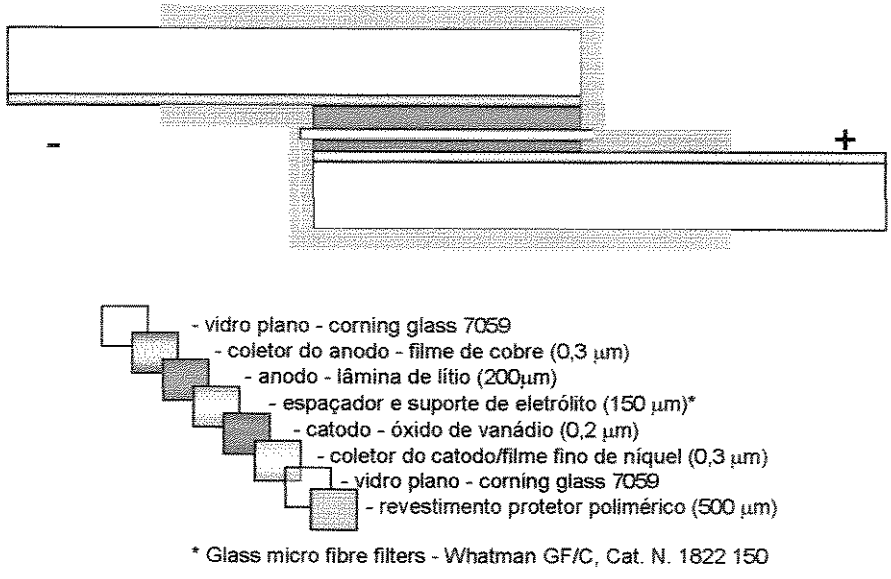


Figura 4.1 – Esquema de montagem da bateria de lítio/óxido de vanádio.

4.2 – RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÃO

Inicialmente, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos com quatro baterias montadas e submetidas à ensaios de ciclabilidade em diferentes solicitações de uso. Em seguida serão mostrados os resultados obtidos com ensaios de vida útil de uma bateria submetida a 500 ciclos de carga e descarga.

4.2.a - Ensaios de Ciclabilidade

Após serem montadas as baterias como descrição acima, sem o revestimento selador, visto que os experimentos foram realizados dentro da câmara seca, os ensaios de ciclabilidade foram realizados em diferentes solicitações de uso. Optou-se em trabalhar seguindo a seguinte metodologia de solicitação dos dispositivos: no primeiro experimento, o processo de descarga era realizado com quatro valores de densidade de corrente (*j*) distintos, buscando simular quatro diferentes solicitações de uso (-5, -20, -50, -100 μA); o processo de carga era mantido o mesmo (+5 μA). Nos três experimentos subsequentes, mantinha-se a mesma sistemática durante o processo de descarga, mas mudava-se o valor de *j* mantido no processo de carga, que eram +20, +50 e +100 μA. Desta forma, foi possível acompanhar o comportamento dos dispositivos em processos de carga lenta até carga rápida em quatro solicitações de uso diferentes.

Cabe ressaltar que, para este experimento procurou-se montar os quatro dispositivos com bastante semelhança, mas, por razões inerentes às condições experimentais adotadas, pequenas diferenças poderiam ser mencionadas tais como: espessura do catodo (possível diferença de 10%), diferença na área de eletrodo (5%), diferença de espaçamento entre catodo e anodo, além de pequenas diferenças de temperatura de operação, visto que os ensaios tiveram diferentes durações e foram realizados em temperatura ambiente.

A Figura 4.2 mostram as curvas do comportamento do potencial *E* (V *versus* lítio) em função tempo de descarga, para várias correntes e a Figura 4.3 mostra o mesmo comportamento para o processo de carga sucessiva, mantendo-se neste caso a corrente de carga em 5 μA. O tempo de descarga atinge 12 horas, para a menor solicitação e cai para

menos de duas horas nas maiores solicitações. No processo de recarregamento, o tempo depende da história anterior, ou seja, dos nível de descarga atingido. Para a amostra descarregada com menor solicitação, que forneceu os maiores níveis de descarga, o tempo de recarregamento é maior (~10 horas).

A Figura 4.4 mostram as curvas do comportamento do potencial E (V *versus* lítio) em função da capacidade de carga C (em $\mu A.h.cm^{-2}$) referentes aos quatros experimentos realizados.

Podemos observar que as curvas de carga e descarga dos experimentos apresentam basicamente o mesmo comportamento. Como evidência, apenas o fato de que durante o processo de carga lenta (j = +5 $\mu A.h.cm^{-2}$) ganhou-se cerca de 30% em capacidade de carga durante o primeiro ciclo. Os deslocamentos observados nas curvas indicam que está ocorrendo retenção de parte da carga inserida na rede do material.

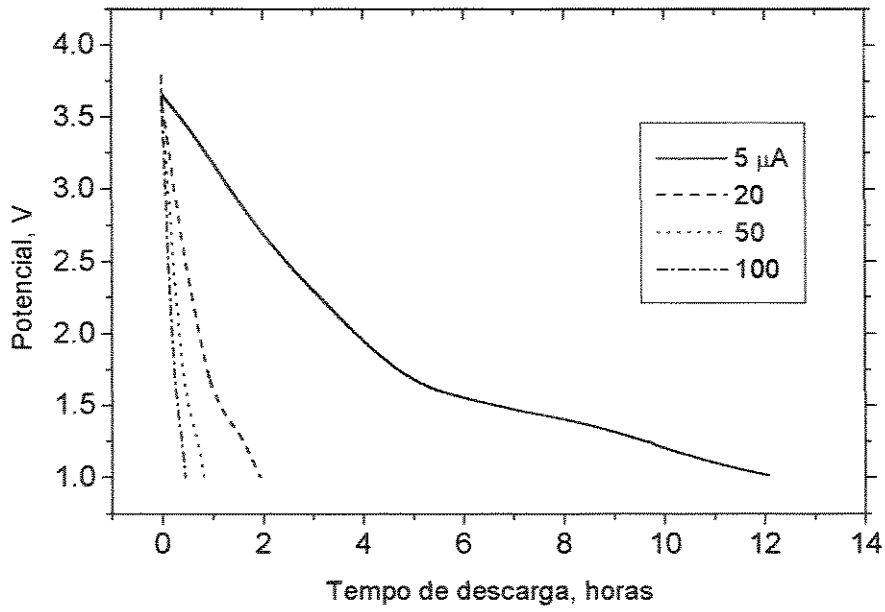


Figura 4.2: Potencial E em função tempo de descarga, para várias correntes de descarga.

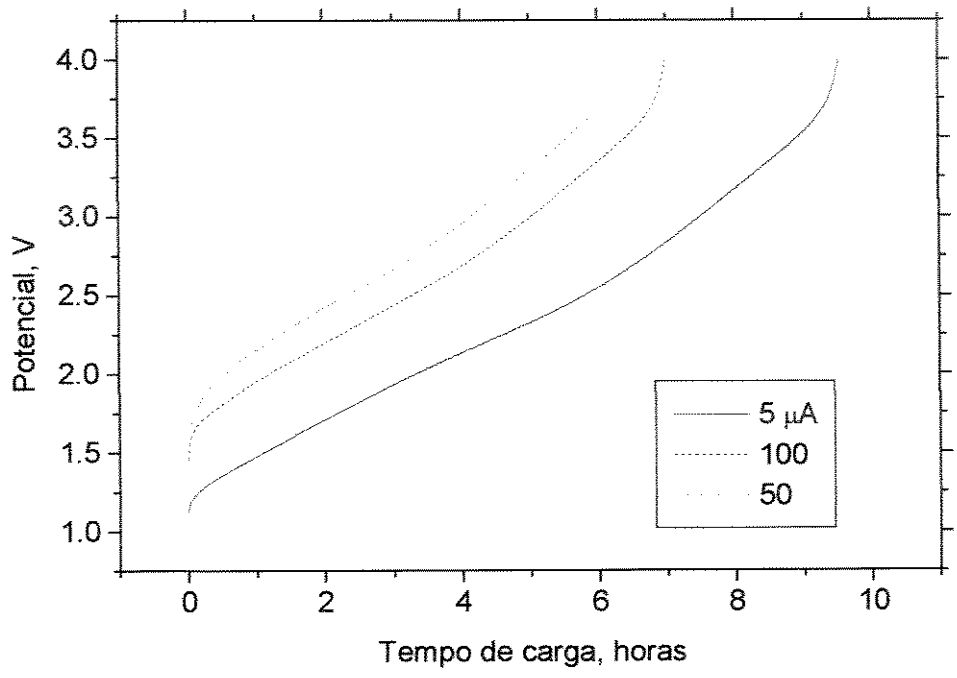


Figura 4.3 Potencial *E* em função tempo de carga sucessiva, mantendo-se neste caso a corrente de carga em 5 μA.

De uma maneira geral, os dispositivos apresentaram bom comportamento eletroquímico durante os ensaios, mostrando uma capacidade de carga que variou entre 27 e 45 $\mu A.h.cm^{-2}$ (excetuando a descarga lenta, -5 $\mu A.h.cm^{-2}$ apresentada em (**a**).

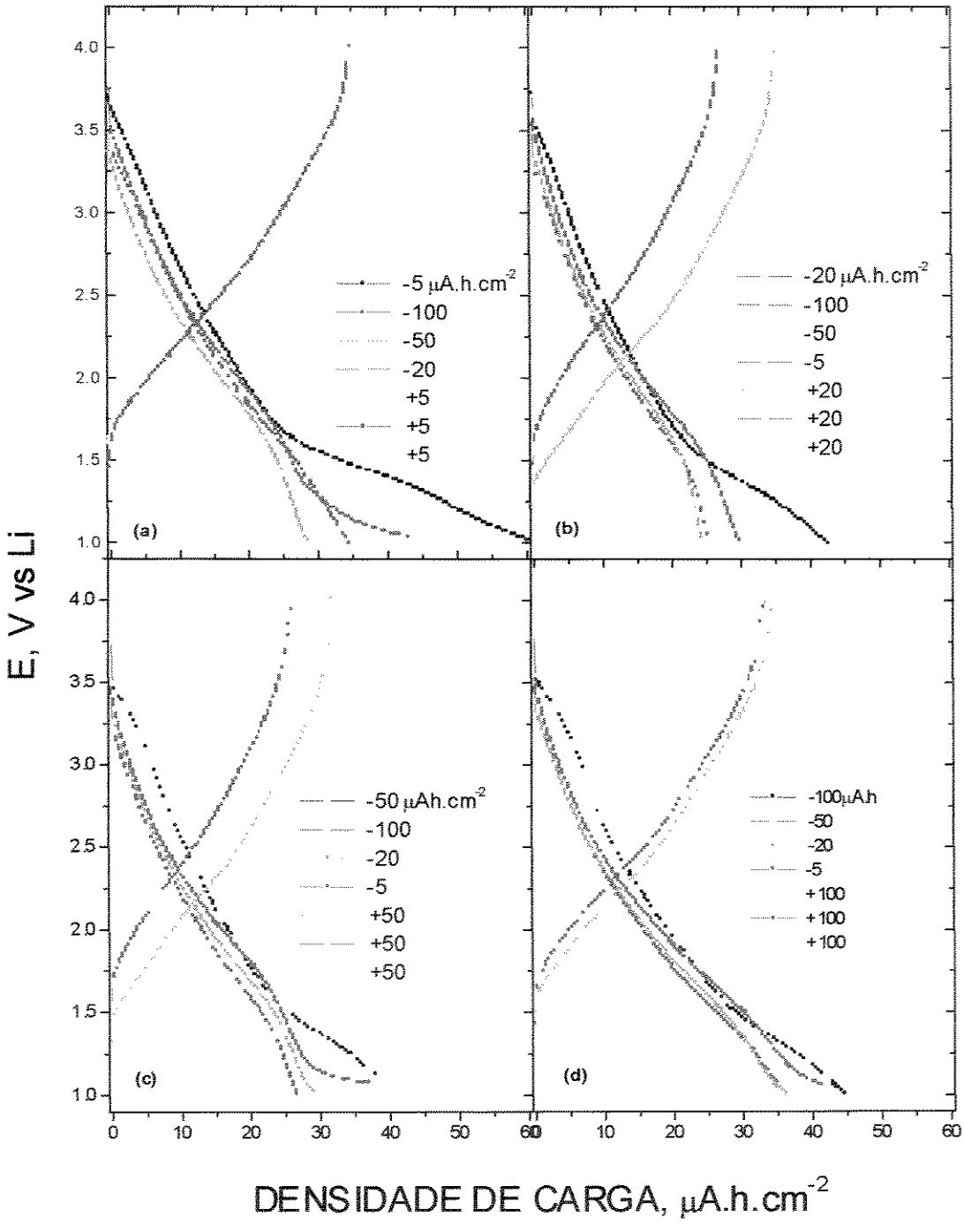


Figura 4.4 – Potencial em função da capacidade de carga para quatro processos de descarga (-5, -20, -50 e –100 μA.h.cm^{-2}) e processos de carga: (a) +5, (b) +20, (c) +50 e (d) +100 μA.h.cm^{-2}.

4.2 b - Ensaios de Vida Útil

Os ensaios de vida útil das baterias de lítio/óxido de vanádio foram realizados utilizando um dispositivo montado conforme mostrado esquematicamente na Figura 4.1.

Para os ensaios, utilizou-se um potenciostato/galvanostato modelo 273^{A} EGG-PAR e um registrador X/T modelo 7100BM (Hewllet.Packard). A densidade de corrente utilizada para o processo de carga e descarga foi fixada em $\pm j$ = 50 μA, sendo que o tempo de aplicação de j variou de forma a manter os ciclos no intervalo entre 1,0 e 4,0 V. A continuidade do processo de carga e descarga foi no modo *step*, ou seja, iniciava-se o processo reverso imediatamente ao final do ciclo. Acompanhou-se assim o comportamento da capacidade de carga em função do número de ciclos de carga e descarga do dispositivo. O ensaio demandou vários dias contínuos de experimento.

A Figura 4.5 mostra o comportamento da capacidade de carga C em função do número de ciclos de carga e descarga. Podemos observar uma boa performance do dispositivo até cerca de 100 ciclos, onde apresenta uma perda em C de cerca de 20%. Essa queda inicial se deve principalmente aos íons de lítio intercalados que se mantém presos na rede do material durante o processo de carga. Nos 100 ciclos subsequentes, nota-se uma queda acentuada em C, mostrando sinais claros de perda de eficiência. A partir de cerca de 200 ciclos, os valores de C se estabilizam em cerva de 17% do seu valor inicial e se mantém até 500 ciclos.

Esta queda acentuada mostrada a partir dos 100 primeiros ciclos de carga e descarga podem estar relacionadas a vários fatores, entre eles, a ineficiência da vedação do dispositivo, visto que após o ensaio o mesmo foi aberto para observação e verificou-se a formação de hidróxido de lítio na região do anodo.

Cabe ressaltar ainda que, as solicitações adotadas e impostas aos dispositivos nos ensaios (intervalo de potencial – 1,0 a 4,0 V - e densidade de corrente - 50 μA - utilizada no processo de carga e descarga) estariam em muito extrapolando as condições normais de uso de uma microbateria, que normalmente teriam solicitações da ordem de nanoamperes para sua utilização conjugada em circuitos integrados, por exemplo.

Resultados da literatura mostram comportamentos similares. Bates (1995), mostraram resultados de capacidade de carga para V_2O_5 litiado ($Li_3V_2O_5$) um pouco menores (um fator de 3 menor) mas com boa performance até 200 ciclos. Observou ainda que dependendo da temperatura e das condições de ciclagem, a de perda da capacidade de carga aumenta ou diminue. Quando ciclado entre 3,4 e 1,5 V em temperatura ambiente, a perda da capacidade era de cerca de 0,1% por ciclo, mas, quando o potencial era restrito ao intervalo entre 3,1 e 2,0 V esta perda da capacidade de carga reduzia para 0,034% por ciclo.

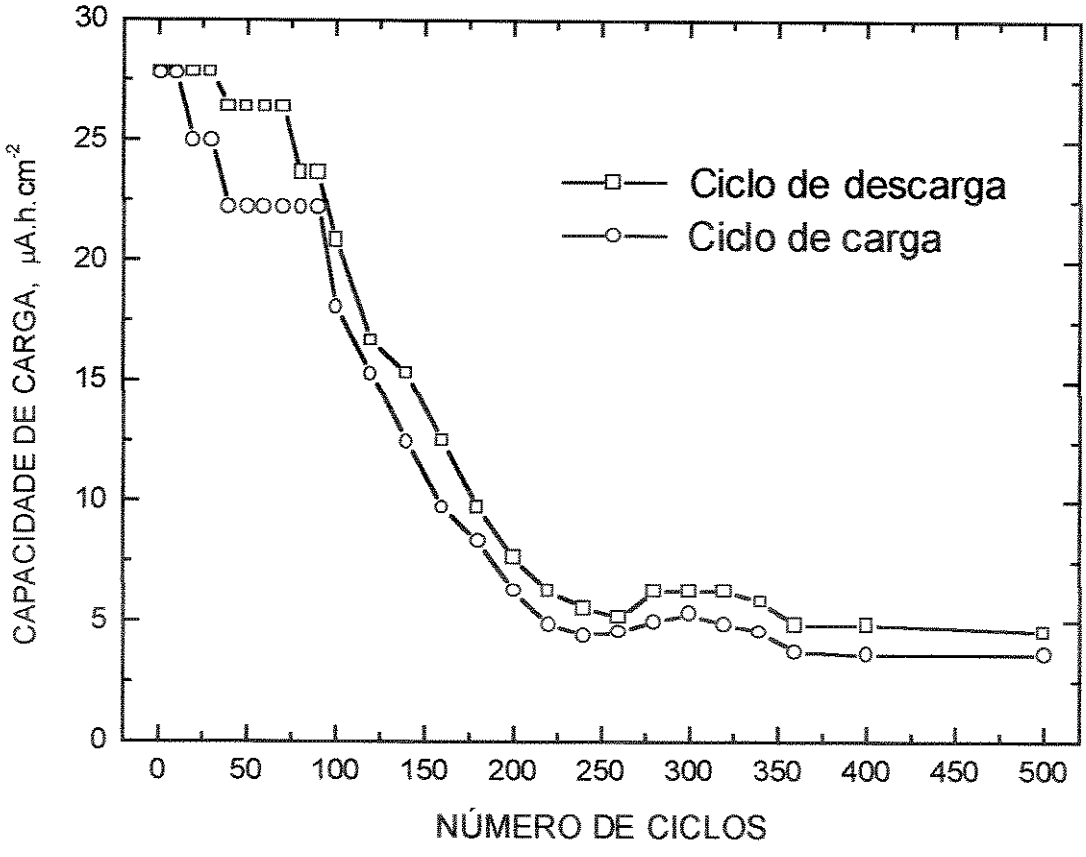


Figura 4.5 – Capacidade de carga em função do número de ciclos de uma bateria de lítio/óxido de vanádio.

4.3 – IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é uma das técnicas ideais para estudar os parâmetros cinéticos de intercalação de íons lítio em compostos de intercalação. Uma análise feita por esta técnica permite a compreensão e o cálculo de parâmetros relevantes relacionados a estudos de intercalação de lítio em catodos (Tonge-1993 e Manev-1995) e na caracterização dos processos de passivação e dissolução em anodos de lítio (LeCras-1996 e Pyun-1997).

4.3.a - Conceitos Básicos

A condutividade eletrônica dos compostos de intercalação pode sofrer alterações de várias ordens de grandeza durante o processo de intercalação (Barker, 1996), e a EIE permite o acompanhamento deste parâmetro. A cinética de intercalação, muitas vezes dominada pela difusão do íon alcalino na matriz do óxido, é dependente tanto da estrutura cristalina do material como da morfologia.

A resposta eletroquímica obtida a partir de experimentos de EIE é geralmente relacionada a componentes de um circuito elétrico como resistores, capacitores ou indutores. Um circuito equivalente para um sistema simples, no qual os processos de transferência de carga e de difusão são predominantes, podem ser ajustados ao circuito mostrado na Figura 4.6 denominado como circuito de Randles. Neste circuito, R_o é a resistência ôhmica devido ao eletrólito e eletrodo, C_{dl} é a capacitância de dupla camada na interface eletrodo/eletrólito, R_{ct} é a resistência de transferência de carga e Z_w é a impedância originada da difusão das espécies eletroativas conhecida como impedância de Waburg.

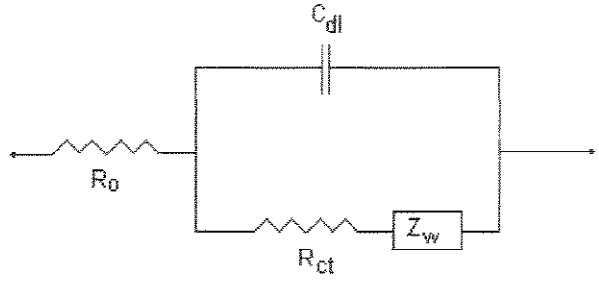


Figura 4.6 - Circuito equivalente de Randles.

Se as constantes de tempo dos vários processos que ocorrem durante a carga e a descarga são bem separadas, a impedância do sistema descrita em um plano complexo (ReZ *vs.* ImZ), denominado como diagrama de Nyquist (Figura 4.6) consiste em um semicírculo e uma linha reta com um angulo de 45° com o eixo real correspondendo a Z_w em baixas freqüências. A resistência limite, R_l, apresentada na Figura 4.7 representa a parte da energia dissipada no processo de difusão dos íons.

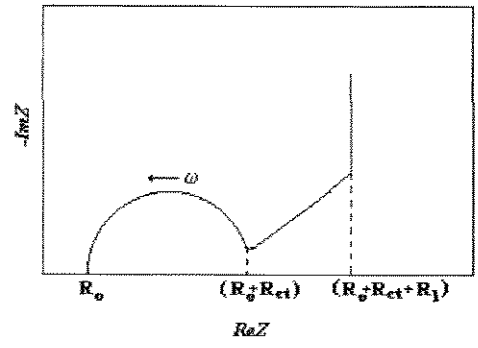


Figura 4.7 - Diagrama de Nyquist envolvendo um processo de difusão finita, circuito equivalente correspondente apresentado na Figura 4.6.

4.3.b - Resultados Obtidos Antes e Após Ensaios de Vida Útil

Utilizou-se nestas medidas um analisador de frequencias Solartron 1255, associado a um potenciostato PAR 273.

A Figura 4.8 apresenta os espectros de impedância eletroquímica da bateria de Li/ V_2O_5 no estado inicial, isto é, antes de iniciar a ciclagem (curva menor-círculos), e após 500 ciclos de carga e descarga (curva maior-quadrados). As medidas foram realizadas em temperatura ambiente, cerca de 4 horas após montada a bateria (período de estabilização do dispositivo) e imediatamente após terminados os 500 ciclos de carga e descarga. O potencial aplicado em ambas as celas foi de 3,16V que corresponde ao potencial de repouso do dispositivo. A amplitude utilizada foi de 5 mV. A faixa de frequência analisada foi de 10^{-2} Hz a 10^5 Hz. De uma maneira geral, podemos notar em ambos os espectros a presença de um semicírculo devido a formação da dupla camada na interface eletrodo/solução. A primeira intersecção do gráfico com o eixo real refere-se a resistência do eletrólito, e a segunda a

resistência de transferência de carga. Logo após observamos uma linha com um ângulo de aproximadamente 45° entre o eixo real e imaginário referente ao processo de difusão denominado de impedância de Warburg.

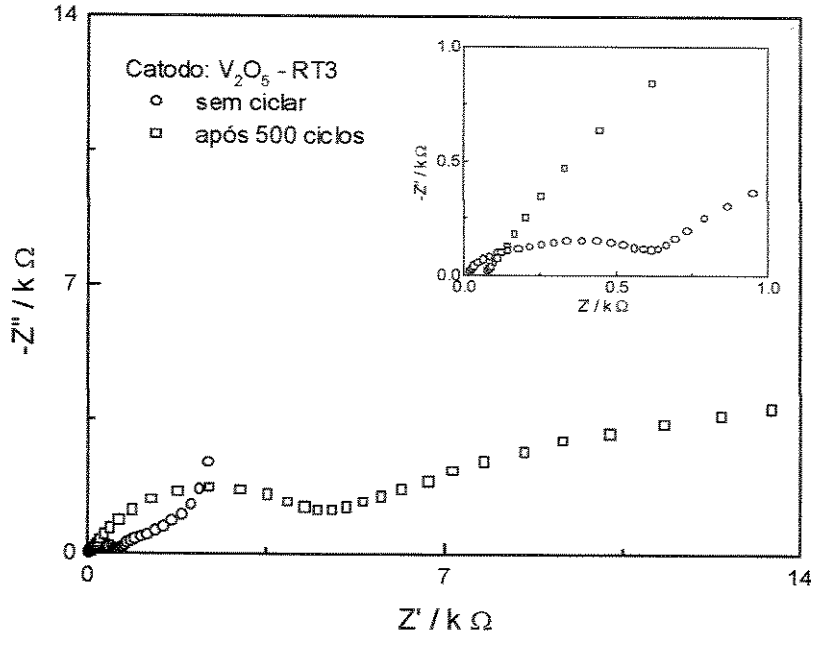


Figura 4.8 – Espectros de impedância eletroquímica para uma bateria montada nas condições RT3 em dois momentos: inicial (antes de ciclar) e após 500 ciclos de carga e descarga.

Os espectros de impedância foram ajustados segundo um modelo de circuitos equivalentes apresentado abaixo (Figura 4.9):

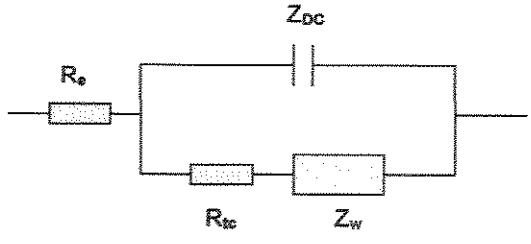


Figura 4.9 – Modelo de circuito equivalente.

Basicamente trata-se de um circuito de Randles modificado, onde o R_e é a resistência do eletrólito, R_{tc} é a resistência de transferencia de carga, isto é, a resistência a inserção de íons lítio dentro do catodo, e Z_W é a impedância de difusão e Z_{DC} é a impedância da dupla camada. O elemento de fase constante (CPE), Z em um circuito possui a seguinte forma:

$$Z = A\,(j\omega)^{-n} \qquad (4.1)$$

onde A e n são constantes, $j = \sqrt{-1}$ e ω é a frequência. Em um circuito de Randles original a impedância da dupla camada é representada por um capacitor ideal no qual é equivalente ao expoente da frequência, n=1 em termos de Z_{DC} e n = ½ para o termo de Warburg, Z_W. Estes termo Z é utilizado para obter um ajuste aceitável dos dados e pode ser relacionado a morfologia do material (Stromme-1995 e Wang-1996).

No *zoom* da Figura 4.8 podemos verificar inicialmente um aumento na resistência do eletrólito. Provavelmente isto se deva a uma possível perda de eletrólito por vazamento ou evaporação do solvente. Com a ciclagem, também observamos um aumento na resistência de transferencia de carga, esta variação se deve a uma provável degradação do anodo, uma vez que a vedação do sistema não foi totalmente eficiente, como pôde ser observado com a desmontagem do dispositivo após os 500 ciclos de carga e descarga.

A Tabela 4.1 apresenta os valores dos parâmetros usados no ajustes dos espectros de impedância.

Tabela 4.1 – Parâmetros dos espectros de impedância.

	Re/Ω cm^2	Rtc/Ω cm^2	Zdc/F	n	Aw	n
LiV_2O_5 sem ciclar	15.9	227.3	2.6×10^{-6}	0.93	677.9	0.48
LiV_2O_5 após 500 ciclos	65.7	3.8×10^{-3}	2×10^{-6}	0.8	4028.6	0.44

Os coeficientes de difusão de lítio (D_i) do sistema sem ciclagem e após 500 ciclos, foram obtidos pelo método de Ho (1980), onde é calculado segundo a equação:

$$A_W = \frac{V_m \, dV/dx}{\sqrt{2Fa}} \cdot \frac{1}{\sqrt{D_i}} \quad \text{.....(4.2)}$$

Onde dV/dx é a derivada do potencial de cela em função da variação de *x* (onde *x* é o grau de intercalação de Li^+), V_m é o volume molar, F é a constante de Faraday e *a* é a área do catodo. Usando V_m = 54.1 cm^3/mol e dV/dx = 0.92 V (calculado através da curva de descarga do dispositivo). O coeficiente de difusão para a bateria de Li/ V_2O_5 antes de ciclar foi de 2,89 x 10^{-13} $cm^2.s^{-1}$. Após 500 ciclos de carga e descarga esse valor passou a ser de 8,19 x 10^{-15} $cm^2.s^{-1}$. Os valores obtidos são da ordem dos encontrados na literatura. Para comparação Baudry (1991), apresentaram um coeficiente de difusão de 2,5 x 10^{-12} $cm^2.s^{-1}$ para íons Li^+ em filmes finos de V_2O_5 depositados por evaporação térmica. Bates (1995) obtiveram coeficientes de difusão entre 1,3 x 10^{-12} e 4 x 10^{-15} $cm^2.s^{-1}$ para diferentes graus de intercalação (valor de *x* entre 0,14 e 2,9).

A diminuição do coeficiente de difusão observada após os 500 ciclos da bateria se deve a vários fatores, entre eles a retenção e acumulação gradativa de íons de lítio na rede do material e a problemas de vedamento do dispositivo, que pode ter ocasionado a degradação do anodo de lítio e a perda do solvente do eletrólito.

4.4 - CONCLUSÕES DO CAPÍTULO

Foram montadas cinco baterias com catodos de óxido de vanádio depositado dentro das condições otimizadas RT3. Quatro foram utilizadas para ensaios de ciclabilidade e uma para ensaios de vida útil.

De maneira geral, as baterias mostraram bom comportamento eletroquímico quando submetidas a ensaios de ciclabilidade em quatro condições de solicitação de carga e descarga distintos. Não houve alteração substancial de comportamento mesmo quando submetidas a solicitações bem diferentes (j = 5 e 100μA cm^{-2}), valores estes bem superiores aos normalmente impostos a esse tipo de bateria. As baterias apresentaram capacidade de carga entre 27 e 45 μA h cm^2, valores estes superiores aos encontrados na literatura (Bates, 1995).

Quando submetida a 500 ciclos de carga e descarga, o sistema apresentou boa performance durante os primeiros 100 ciclos, com uma atenuação de cerca de 20% da sua capacidade de carga inicial.

Os coeficientes de difusão da bateria, medidos por impedância eletroquímica antes de ciclar e após 500 ciclos, mostraram valores de 2,89 x 10^{-13} e 8,19 x 10^{-15} $cm^2.s^{-1}$ respectivamente. Esses valores obtidos são da ordem dos encontrados na literatura.

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES

5.1 - CONCLUSÕES

Este trabalho teve como principal objetivo estudar e otimizar as propriedades de um novo material de catodo para microbaterias recarregáveis de lítio. Filmes finos de óxido de vanádio foram preparados por *sputtering* reativo em diferentes condições de deposição, com vistas à sua utilização como catodos de microbaterias. As propriedades dos filmes de óxido de vanádio mostraram-se totalmente dependentes das condições de deposição:

- filmes depositados em temperatura ambiente apresentaram estrutura amorfa e relativamente, maior taxa de deposição;

- filmes depositados em temperatura de 300^0C no substrato e maiores valores da razão [O/Ar] (amostras HT2 e HT3), apresentaram estruturas policristalinas, identificada como V_2O_5. No entanto, diferem entre si quanto à orientação dos planos cristalinos.

- os filmes apresentaram composições (razões [O/V]) variáveis conforme as razões [O/Ar] durante a deposição. Os valores de densidade calculados para as amostras mostraram-se menores que os valores da literatura para o material na forma de *bulk*;

- filmes depositados em mais altas razões [O/Ar] (amostras RT2, RT3, HT2 e HT3), mostraram menores valores de dureza e módulo de elasticidade;

Quando as amostras foram submetidas à intercalação e deintercalação eletroquímica de íons de lítio, observou-se que:

- as amostras apresentaram potencial inicial entre 3,0 e 3,6V *versus* lítio;

- as amostras depositadas em mais baixas razões [O/Ar] (RT1 e HT1), apresentaram os menores valores de capacidade de carga e os mais altos valores de variação da tensão mecânica;

- as amostras depositadas em mais altas razões [O/Ar] (RT2, RT3, HT2 e HT3), apresentaram alta capacidade de carga e baixos valores de variação da tensão mecânica (excetuando-se HT2 que apresentou alto valor de $\Delta\sigma$);

- as amostras RT2 e RT3 mostraram performance muito parecidas, com boa capacidade de carga e reversibilidade, aliado a baixos valores de $\Delta\sigma$ durante o processo eletroquímico de intercalação e deintercalação, habilitando-as a serem utilizadas como catodos de microbaterias recarregáveis;

Aliando-se propriedades mecânicas como baixa dureza (0,18 GPa) e módulo de elasticidade (7,6 GPa), e baixa variação de tensão mecânica durante o processo de intercalação e deintercalação eletroquímica (0,59 MPa), e propriedades eletroquímicas como alta capacidade de carga (37,5 $\mu Ah\ cm^{-2}$) e boa reversibilidade, foram obtidas as propriedades otimizadas na amostra depositada em condições RT3. Filmes finos de óxido de vanádio depositados nesta condição foram utilizados na montagem de baterias de lítio:

- as baterias apresentaram boa ciclabilidade mesmo quando submetidas à solicitações acima da faixa normalmente imposta a esse tipo de bateria;

- as baterias apresentaram capacidade de carga entre 27 e 45 $\mu Ah\ cm^{-2}$, valores este superiores (~50%) aos encontrados na literatura;

- quando submetidas a 500 ciclos de carga e descarga contínuos, as baterias apresentaram boa performance durante os primeiro 100 ciclos de carga e descarga, apresentando queda de eficiência nos ciclos subsequentes, relacionados principalmente a problemas de vedação do dispositivo.

5.2 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os resultados deste trabalho foram altamente satisfatórios, mostrando a viabilidade de utilização de filmes finos de óxido de vanádio como catodos em microbaterias recarregáveis de lítio. O material utilizado como anodo foi lítio metálico. No entanto, este material, além de ser extremamente perigoso para processamento em escala industrial, pois acarreta sérios riscos de incêndio e explosão, acarreta grandes problemas ambientais no descarte da bateria. Esforços tem sido feitos no sentido de se eliminar o uso do lítio metálico das baterias, dando origem às chamadas baterias de íon-lítio. A escolha de materiais seguros para utilização como anodos em baterias de íon-lítio deve buscar materiais que apresentem um potencial próximo ao do lítio metálico. O material que tem sido apontado como alternativa são as diferentes formas do carbono. Um grande número de pesquisas tem sido realizadas em materias carbonáceos na forma *bulk*, mas na área de filmes finos, as pesquisas ainda são incipentes. Filmes finos para utilização como anodos em microbaterias íon lítio é portanto uma área em aberto.

Outra área de importância é o desenvolvimento de eletrólitos sólidos ou poliméricos, na forma de filmes finos, que sejam compatíveis eletroquímicamente com os materias catódicos e anódicos, de baixo custo e processáveis industrialmente.

CAPÍTULO 6 - REFERÊNCIAS

Aita, C. R., L. Liu, Y., Kao, M. L., Hansen, S. D., Optical Behavior of Sputter-Deposited Vanadium Pentoxide, *J. Appl. Phys.*, v.60, p.749-753, 1986.

Aita[1], C. R., Kao, M. L., Low-Temperature Oxidation of Nonstoichiometric Sputter Deposited Vanadium Pentoxide, *J. Vac. Sci. Technol.* v.A 5, p.2714-2717, 1987.

Aita[2], C. R., Know, C. K., Kao, M. L., Optical Properties of Vanadium Oxide, *M.R.S. Proc.*, v.82, p.435, 1987.

ASTM *Joint Commission on Powder Diffraction Standards File*, v.9, p.387, 1974.

Barker, J., Pynenburg, R., Kokbang, R., Saidi, M. Y., Barker J, Pynenburg R, Koksbang R., An Electrochemical Investigation into the Lithium Insertion Properties of Li_xCoO_2; *Electrochim. Acta*, v.41, p.2481-2488, 1996.

Bates, J. B., Dudney, N. J., Lubben, D. C., Gruzalski, G. R., Kwak, B. S., Xiaohua Yu, Zuhr, R. A, Thin-Film Rechargeable Lithium Batteries, *J Power Souces,* v.54: (1) 58-62 Mar 1995.

Bates, J. B., Gruzalski, G. R., Dudney, N. J., Luck, C. F., Yu X., Rechargeable Thin-Film Lithium Batteries, *Solid State Ionics*, 70: 619-628 Part 1 May-Jun 1994.

Baudry, P., Aegerter, M. A., Deroo, D., Valla, B., Electrochromic Window with Lithium Conductive Polymer Electrolyte, *J. Electrochem. Soc.* 138: (2) 460-465 Feb 1991.

Berg, S., Blom, H. O, Larsson, T., Nender, C., Modeling of Reactive Sputtering of Compound Materials, *J Vac Sci Technol A* 5: (2) 202-207 Mar-Apr 1987.

Berg, S., Larson, T., Nender, C., Blom, H-O., Predicting Thin-Film Stoichiometry in Reactive Sputtering, *J Appl Phys* 63: (3) 887-891 Feb 1988.

Boukamp, B. A., A Nonlinear Least Squares Fit Procedure for Analysis of Immittance Data of Electrochemical Systems, *Solid State Ionics* 20, 31-44, 1986.

Bruce, P. G., *Solid State Electrochemistry*, Cambridge Univ. Press, 1995.

Campbell, D. S., *Handbook of Thin Film Technology*, ed. By Maissel and Glang, 1970.

Cantao M. P., Lourenco A., Gorenstein A., Inorganic Oxide Solid-State Electrochromic Devices, *Mat Sci Eng B-Solid* 26: (2-3) 157-161 Sep 1994

Chapman, B., *Glow Discharge Processes*, John Wilwy & Sons, New York, 1980.

Chopra, K. L., *Thin Film Phenomena*, McGraw-Hill, 1969, p.266.

Chu, W. K., Mayer, J. W., Nicolet, M. A., *Backscattering Spectrometry*, Academic Press, N. Y., 1978.

Cisneros J. I., Torresi R. M., Lourenco A, et al., The Intercalation Front in Electrochromic Nickel-Oxide Electrodes - An Optical Analysis, *J Phys-Condens Mat* 5: A323-A324 Suppl. 33A Aug 16 1993.

Cullity, A. D., *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley, 1978.

Decker, F., Pileggi, R., Passerini, S., Scrosati, B., A Comparison of the Electrochromic Behavior and the Mechanical-Properties of WO_3 and NiO_x Thin-Film Electrodes, *J Electrochem Soc*, 138: (11) 3182-3186 Nov 1991.

Ershov, A., Pekker, L., Model of DC Magnetron Reactive Sputtering in Ar-O_2 Gas Mixtures, *Thin Solid Films*, 289: (1-2) 140-146 Nov 30 1996.

Fiermans, L., Clauws, P., Lambrecht, W., Vandenbrouche, L., Vennik, Single-Crystal V_2O_5 and Lower Oxides - A Survey of Their Electronic, Optical, Structural, and Surface-Properties, *Phys Status Solidi* A 59: (2) 485-504 1980.

Fonte 1: www.lithiumtech.com/*fonte*: Lithium Technology Corporation, Power Battery Industry Developments; Giga Information Group; Dataquest; A. D. Little and Kline&Company.

Fonte 2: *Powder Diffraction Files, Joint Committee of Powder Diffraction Standards (J.C.P.D.S.)* of the International Center for Diffraction Data, Swarthmore, PA, U.S.A., 1992.

Gorenstein, A., Khelfa, A., Guesdon, J.P., Nazri, G.A., Hussain, O.M., Ivanov, I., Julien, C., The Growth and Electrochemical Properties Of V_6O_{13} Flash-Evaporated Films, *Solid State Ionics* 76: (1-2) 133-141 Feb 1995.

Gorenstein[1], A., Lourenco, A., Scarminio, J., Optomechanical Studies of Lithium Intercalation in Amorphous Molybdenum Thin Films, *J Electrochem Soc* 143: (9) 2822-2826 Sep 1996.

Gorenstein[2], A., Lourenço, A., Scarminio, J., Optomechanical Studies of Lithium Intercalation in Amorphous Molybdenum Thin Films, *J Electrochem Soc* 143: (9) 2822-2826, Sep 1996.

Gorenstein[3] A, Scarminio J, Lourenco A, Lithium Insertion in Sputtered Amorphous Molybdenum Thin Films, *Solid State Ionics* 86-8: 977-981 Part 2 Jul 1996.

Granqvist, C. G., Niklasson, G. A., Apostila de curso: *Thin Films Technology* , 1991.

Granqvist, C. G., "*Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*", Elsevier Science, Netherlands, 1995, p. 211 e referências aí contidas.

Hansen, S. D., Aita, C. R., Low-Temperature Reactive Sputter Deposition of Vanadium-Oxide, *J Vac Sci Technol* A 3: (3) 660-663, 1985.

Ho, C., Raistrick, I. D., Huggins, R. A., Application of AC Techniques to the Study of Lithium Diffusion in Tungsten Trioxide Thin-Films, *J Electrochem Soc*, 127: (2) 343-350, 1980.

Hoffman, R. W., *Physics of Thin Films*, ed. By G.Hass e R.E.Thun, Acad.Press, N.Y., 1966, vol.3, p.211.

Hua, S., Zhong, G., Jiang, N., Electrochemical Behavior of Vanadium Bronze Li_6 V_5O_{15} Cathode in a Secondary Lithium Battery, *J. Power Sources* 63 p.93-96, 1996.

Julien, C., Technological Applications of Solid-State Ionics, *Mat Sci Eng B-Solid* 6: (1) 9-28 May 1990.

Julien, C., Massot, M., Balkanski, M., Tuller, H. L., Nair, K. M. (Ed.), *Glasses for Electronic Applications*, The American Ceramic Soc., Westerville, 1991, p. 51.

Kanehori, K., Matsumoto, K., Miyauchi, K. and Kudo, T., Thin-Film Solid Electrolyte and its Application to Secondary Lithium Cell, *Solid State Ionics* 9-10: (DEC) 1445-1448, 1983.

Kempf, J. Y., Silvi, B., Dietrich, A., Catlow, C. R. A., Maigret, B., Theoretical Investigations of the Electronic-Properties of Vanadium-Oxides .1.Pseudopotential Periodic Hartree-Fock Study of V_2O_5 Crystal-Lattice, *Chem Mater* 5: (5) 641-647, May 1993.

Kennedy, J. H., Thin-Film Solid Electrolyte Systems, *Thin Solid Films* 43: (1-2) 41-92 1977.

LeCras F., Bloch D., Anne M., Strobel, P., Lithium intercalation in Li-Mg-Mn-O and Li-Al-Mn-O spinels, *Solid State Ionics* 89: (3-4) 203-213 Aug 1996.

Liaw, B. Y., Raistrick, I. D., Huggins, R .A., Thermodynamic and Structural Considerations of Insertion Reactions in Lithium Vanadium Bronze Structures, *Solid State Ionics* 45: (3-4) 323-328 Apr, 1991.

LIBES, *Lithium Battery Energy Storage*, Publ. Technol. Res. Assoc., Tokio, 1994.

Linden, D., *Handbook of Batteries*, NY ed. McGraw-Hill INC, (1994).

Lourenço, A., *Óxido de Indio-Estanho (ITO) – Preparação e Caracterização*, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1993. 120 p. Tese (Mestrado).

Lourenço, A., Gorenstein, A., Passerini, S., Smyrl, W. H., Fantini, M. C. A., Tabacniks, M. H., Radio-Frequency Reactively Sputtered VO_x Thin Films Deposited at Different Oxygen Flows, *J Electrochem Soc* 145: (2) 706-711 Feb 1998.

Machida, N., Fuchida, R., Minami, T., Behavior of Rapidly Quenched V_2O_5 Glass at Cathode in Lithium Cells, *J Electrochem Soc* 136: (8) 2133-2136 Aug 1989.

Maissel, L. I., Glang, R., *Handbook of Thin Film Technology*, McGraw-Hill Book Company (1970).

Manev, V., Momchilov, A., Nassalevska, A., Pistoia, G., Pasquali, M.; Rechargeable Lithium Battery with Spinel-Related Lambda-$MnO_{2.3}$. Scaling-Up Problems Associated with $LiMn_2O_4$ Synthesis, *J Power Sources* 54: (2) 323-328, Apr 1995.

Megahed, S., Scrosati, B., Lithium Batteries, *The Electrochem. Soc. Interface*, v.4, p. 34-36, 1995.

Ofner, H., Zarwasch, R., Rille, E., Pulker, H. K., A Reactive Sputtering Model Applied to Al N, *J Vac Sci Technol A* 9: (5) 2795-2796, Sep-Oct 1991.

Oliver, W. C., Pharr, G. M., An Improved Technique for Determining Hardness and Elastic-Modulus Using Load and Displacement Sensing Indentation Experiments, *J Mater Res* 7: (6) 1564-1583, Jun 1992.

Pharr, G. M., Oliver, W. C., Measurement of Thin-Film Mechanical-Properties Using Nanoindentation, *Mrs Bull* 17: (7) 28-33, Jul 1992.

Pistoia, G., *Lithium Batteries – New Materials, Development and Perpectives*, ELSEVIER, 1994.

Pyun, Su-Il., Choi, Y.-M.; Electrochemical Lithium Intercalation into de-Intecalation from Porous $LiCoO_2$ Electrode by Using Potentiostatic Current Transient Technique, *Journal of Power Sources 68 p.524-529*, 1997.

Roll, K., Analysis of Stress and Strain Distribution in Thin-Films and Substrates, *J Appl Phys* 47: (7) 3224-3229, 1976.

Sahu, S. N., Scarminio, J., Decker, F., A Laser-Beam Deflection System for Measuring Stress Variations in Thin-Film Electrodes, *J Electrochem Soc* 137: (4) 1150-1154, Apr 1990.

Scarminio, J., Sahu, S. N., Decker, F., In Situ Measurements of the Stress Changes in Thin-Film Electrodes, *J Phys E Sci Instrum* 22: (9) 755-757, Sep 1989.

Scarminio, J., Talledo, A., Andersson A. A., Passerini, S., Decker, F., Stress and Electrochromism Induced by Li Insertion in Crystalline and Amorphous V_2O_5 Thin-Film Electrodes, *Electrochim Acta* 38: (12) 1637-1642, Aug 1993.

Scarminio J, Lourenco A, Gorenstein A, Electrochromism and Photochromism in Amorphous Molybdenum Oxide Films, *Thin Solid Films* 302: (1-2) 66-70 Jun 20 1997.

Scrosati B., *Polymer Eletrolytes Reviews-1*, J. R. Mac Callun and Vicent, C. A. eds., Elsevier, New York, 1987.

Scrosati B., Challenge of Portable Power, *Nature*, 373 p.557-558, February 1995.

Smith, R. L., Rohrer, G. S., Lee, K. S., Seo, D. K., Whangbo, M. H., A scanning probe microscopy study of the (001) surfaces of V_2O_5 and V_6O_{13}, *Surf. Sci.* 367: (1) 87-95, Nov 10 1996.

Southampton Electrochemistry Group. *Instrumental Methods in Electrochemistry* Ellis Horwood Ltd, Chichester, 1985.

Stromme, M., Niklasson, G. A., Granqvist, C. G., Determination of Fractal Dimension By Cyclic I-V Studies - The Laplace-Transform Method, *Phys Rev B* 52: (19) 14192-14197, Nov 15 1995.

Talledo, A., Granqvist, C. G., Electrochromic Vanadium-Pentoxide-Based Films - Structural, Electrochemical, and Optical-Properties, *J Appl Phys* 77: (9) 4655-4666, May 1 1995.

Thornton, J. A., Influence of Apparatus Geometry and Deposition Conditions on Structure and Topography of Thick Sputtered Coatings, *J Vac Sci Technol* 11: (4) 666-670, 1974.

Thornton, J. A., High-Rate Thick-Film Growth, *Annu Rev Mater Sci* 7: 239-260, 1977.

Tonge, J. S., Shriver, D. F., *The Electrochemistry of Novel Materials*, cap. 5.

Vossen, J. L., Kern, W., *Thin Film Processes II* , Academic Press (1991).

Walk, C.R., *Lithium Batteries*, ed. Gabano, J. P., Academic Press, p.265, 1983.

Wang, Y. B., Yuan, R. K., Willander, M., Capacitance of Semicondoctor-Electrolyte Junction and its Frequency Dependence, *Appl Phys A-Mater* 63: (5) 481-486, Nov 1996.

Weast, R. C., *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida 1990.

Weppner, W., Huggins R. A., Determination of Kinetic-Parameters of Mixed-Conducting Electrodes and Application to System Li_3SB, *J Electrochem Soc* 124: (10) 1569-1578, 1977.

West, K., Jacobsen, T., Zachau-Christiansen, B., Atlung, S., Determination of the Differential Capacity of Intercalation Electrode Materials by Slow Potential Scans, *Electrochim Acta* 28: (1) 97-107, 1983.

West, K., Jacobsen, T., Zachau-Christiansen, B., Atlung, S., V_6O_{13} as Cathode Material for Lithium Cells, J Power Sources 14: (1-3) 235-245, 1985.

West, K., Zachau-Christiansen, B., Jacobsen, T., Skarup, Nazri, G. A., D. F. Shriver, R.A. Huggins eM. Balkanski, Solid State Ionics II, Proc.Mat. Res. Soc. Symp, Vol. 210, MRS, Pittisburgh, 1991, p. 449.

West, K., Zachau- Christiansen, B., Skaarup, V., Lithium Insertion in Sputtered Vanadium-Oxide Film, *Solid State Ionics* 57: (1-2) 41-47, Sep 1992.

Whittinghan, M. S., Jacobson, A. J., *Intercalation Chemistry*, Academic Press, N.Y. 1982.