

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE FÍSICA GLEB WATAGHIN**

Filmes Cu-V-O para aplicação em catodos de microbaterias

Autor: **Edvaldo Alves de Souza Junior**

Orientadora: Prof^a. Dra. Annette Gorenstein

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Jair Scarmínio

Prof. Dr. Lisandro Pavie Cardoso

Prof. Dr. Richard Landers

Prof. Dr. Roberto Manuel Torresi

Campinas, 2006

S.P. - Brasil

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP**

So89f

Souza Júnior, Edvaldo Alves de
Filmes Cu-V-O para aplicações em catodos de
microbaterias / Edvaldo Alves de Souza Júnior. --
Campinas, SP: [s.n.], 2006.

Orientador: Annette Gorenstein.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de
Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".

1. Pulverização. 2. Eletrodos. 3. Baterias de lítio.
4. Óxidos metálicos de transição. 5. Filmes finos.
I. Gorenstein, Annette. II. Universidade Estadual de
Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título.

Título em inglês: Cu-V-O films for application as cathode in microbatteries

Palavras-chave em inglês: Sputtering, Electrodes, Lithium batteries, Transition
metal oxides, Thin films.

Área de concentração: Superfície e Interfaces; Películas e Filamentos.

Titulação: Doutor em ciências

Banca examinadora: Annette Gorenstein, Jair Scarminio, Lisandro Pavie Cardoso,
Richard Landers, Roberto Manuel Torresi.

Data da defesa: 21.02.2006

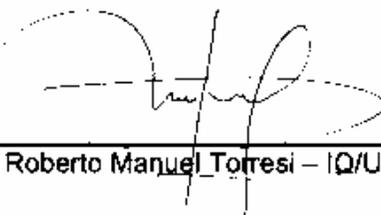


MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE EDVALDO ALVES DE SOUZA JUNIOR – RA 014712 APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 21 / 02 / 2008.

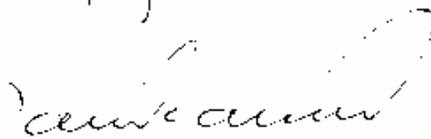
COMISSÃO JULGADORA:



Prof. Dr. Annette Gorenstein (Orientadora do Candidato) –
DFA/IFGW/UNICAMP



Prof. Dr. Roberto Manuel Torresi – IQ/USP



Prof. Dr. Jair Scarmínio – DF/UEL



Prof. Dr. Richard Landers – DFA/IFGW/UNICAMP



Prof. Dr. Lisandro Pavie Cardoso – DFA/IFGW/UNICAMP

Dedicatória:

A minha esposa,

Sandra Andreia S. de A. Souza

por transformar-se na luz que me guia em todos os momentos da minha vida.

AGRADECIMENTOS

A Deus, Criador, arquiteto do universo, e conhecedor das nossas mais íntimas necessidades.

Aos meus pais, Edvaldo e Elenilda, e irmãos Elcir, Elton, Elen (a Rebeca), por se tornarem instrumentos da formação da minha personalidade.

A minha esposa, Sandra, pelo carinho, pela paciência e pelo afeto de todos os dias.

A minha orientadora Prof^a. Annette Gorenstein, pelo acolhimento, pela confiança, pela orientação e amizade.

Aos Professores Richard Landers, Manfredo Tabacniks e Lisandro Cardoso pela fundamental cooperação na construção deste trabalho através das medidas de XPS, RBS e XRD.

Aos Professores Maurício Kleinke e Tércio G.S. Cruz pelas contribuições com as medidas de AFM.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) por ter cedido suas instalações para realização de medidas de absorção de raios-X.

Ao Airton Lourenço pela colaboração técnica e sugestões do dia a dia.

A Rita Vinhas, ao José Alfredo Fraymann e ao Marcel Dupret, técnicos dos professores Richard Landers, Lisandro Cardoso e Manfredo Tabacniks, que com muita cortesia, dedicação e presteza me auxiliaram em muitas das dúvidas encontradas.

Ao Robinson Cadillo e ao Tércio, pela convivência diária e colaboração.

Aos amigos de toda hora, Gerivaldo e Rosana Duque, Cristiano Meneses, Juliana Almeida.

A secretaria da pós-graduação nas pessoas de Maria Ignez, Armando Mariuzzo, Alessandra Camargo e Cássia Randé.

À todos professores, colegas e amigos que direta ou indiretamente colaboraram com a realização do presente trabalho.

À CAPES, pelo suporte financeiro.

*A cada passo, um sorriso e um tropeço.
A cada tropeço, o choro e a serenidade.
Com a serenidade, a reflexão e a luta.
Com a luta, um novo passo.
Essa é a dinâmica atual da infância
das nossas vidas e do nosso tempo.*

Depõe

RESUMO

Souza, Edvaldo Alves. *Filmes Cu-V-O para aplicação em cátodos de microbaterias*. Campinas, Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, 2006, 158 p. (Tese de Doutorado).

O pentóxido de vanádio é um dos compostos de intercalação mais conhecidos na área de baterias de lítio. Dada sua estrutura lamelar, íons de lítio podem ser inseridos e extraídos de forma reversível, o que torna o pentóxido de vanádio promissor para uso como catodo. No entanto, o armadilhamento de parte dos íons de lítio a cada ciclo de carga e descarga provoca a perda gradativa da capacidade. A incorporação de íons metálicos na estrutura do V_2O_5 é uma das alternativas para melhorar seu desempenho nos ciclos de carga e descarga. Por outro lado, foi demonstrado que o óxido de cobre nanoparticulado é capaz de fornecer alta capacidade de carga em processos reversíveis de inserção e extração de íons lítio.

Esta tese se propõe estudar a inserção/extração de íons de lítio em filmes finos de óxidos de cobre-vanádio objetivando sua aplicação em cátodos de microbaterias. Um conjunto de amostras foi obtido iniciando-se com o pentóxido de vanádio, e através de acréscimos de cobre e decréscimos de vanádio, atingindo o óxido de cobre II. Óxidos bronzes, complexos, mistos e puros foram obtidos. As amostras foram depositadas através da técnica de *sputtering*. Na caracterização das amostras foram utilizadas técnicas de difração de raios-X, retroespalhamento Rutherford, emissão de fotoelétrons de raios-X, absorção de raios-X (XANES) e microscopia de força atômica. A inserção de íons de lítio foi realizada através da cronopotenciometria. Cada classe de óxidos apresentou características eletroquímicas próprias. Óxidos de cobre apresentaram uma capacidade de inserção de carga quatro vezes maior que a capacidade do pentóxido de vanádio ($109 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2\text{-}\mu\text{m}$). Bronzes de vanádio apresentaram maior estabilidade entre todos óxidos, e melhor capacidade, quando comparado com o V_2O_5 . A introdução de átomos de vanádio na matriz CuO permitiu a formação de óxidos mistos com maior estabilidade eletroquímica quando comparados à filmes CuO.

ABSTRACT

Souza, Edvaldo Alves. *Cu-V-O films for application as cathodes in microbatteries* Campinas, Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, 2006, 158p. (PhD thesis).

In the field of lithium batteries, vanadium pentoxide is one of the most studied intercalation compound. Due to its lamellar structure, lithium ions can be reversibly inserted and extracted, and the material is a promising candidate for use as a cathode. However, trapping of part of the lithium ions in each charge/discharge cycle causes a gradative loss of capacity. The incorporation of metallic ions in the V_2O_5 host structure is one of the alternatives to improve its cycling behavior. On the other hand, it was recently demonstrated that nanosized copper oxide is capable of providing high charge capacity in reversible lithium insertion/extraction processes.

The aim of the present work is to study the insertion/extraction of lithium ions in thin films of copper-vanadium oxides for application as cathode in microbatteries. A range of samples was produced, starting from pure vanadium pentoxide. By increasing the amounts of copper and decreasing the amount of vanadium in the film, the copper oxide II composition was attained. Different classes of oxides, such as bronzes, complex oxides, mixed oxides and the pure oxides were obtained. The samples were deposited by sputtering. The characterization was performed using X-Ray diffraction, Rutherford Backscattering spectrometry, X-Ray Photoemission Spectroscopy, X-Ray Absorption Spectroscopy (mainly XANES) and Atomic Force Microscopy. The electrochemical behavior was analyzed mainly by chronopotentiometry. Each class of oxides presented distinct electrochemical properties. Copper oxide films presented an insertion capacity four times greater than the capacity of the vanadium pentoxide films ($109 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2\text{-}\mu\text{m}$). Vanadium bronzes presented the best stability among all of the investigated materials, and a higher capacity in comparison to vanadium pentoxide. The insertion of vanadium atoms in the CuO structure allowed the obtention of mixed oxides films with higher electrochemical stability if compared to pure CuO films.

ÍNDICE

	Página
Lista de Figuras	XI
Lista de Tabelas	XVII
1. INTRODUÇÃO GERAL	
1.1. BATERIAS DE LÍTIO	1
1.2. MICROBATERIAS	7
1.3. OBJETIVOS	18
1.4. REFERÊNCIAS	19
2. MATERIAIS ESTUDADOS	
2.1. ÓXIDOS DE VANÁDIO	26
2.2. ÓXIDO DE COBRE	34
2.3. BRONZES DE VANÁDIO	42
2.4. ÓXIDOS COMPLEXOS	49
2.5. ÓXIDOS MISTOS	50
2.6. REFERÊNCIAS	50
3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	
3.1. DEPOSIÇÃO DOS FILMES	58
3.2. MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)	62
3.3. ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS DE RAIOS-X (XPS)	64
3.4. ESPECTROSCOPIA DE RETRO-ESPALHAMENTO DE RUTHERFORD (RBS)	67
3.5. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	68
3.6. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE RAIOS-X - XANES	69
3.7. CRONOPOTENCIOMETRIA	73

3.8. REFERÊNCIAS	76
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	79
4.1. FILMES DE ÓXIDOS DE COBRE	79
4.2. FILMES DE ÓXIDOS DE VANÁDIO	98
4.3. FILMES DE BRONZES DE VANÁDIO	102
4.4. FILMES DE ÓXIDOS COMPLEXOS	116
4.5. FILMES DE ÓXIDOS MISTOS (Cu EM MATRIZ V_2O_5)	124
4.6. FILMES DE ÓXIDOS MISTOS (V EM MATRIZ CuO)	139
4.7. REFERÊNCIAS	147
5. CONCLUSÃO	153
5.1. CONCLUSÃO	153
5.2. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	156
ANEXO 1	157
Relação de trabalhos apresentados em congresso	157
Relação de trabalhos publicados e submetidos	158

LISTA DE FIGURAS

		Página
Figura 1.1	Esquema de um microbateria.	8
Figura 1.2	Integração de uma microbateria na parte de trás de um microchip.	16
Figura 1.3	(a) Unidade de microbateria (cela unitária) depositada sobre substrato flexível. (b) Idem, com sensação de escala. (c) Microbateria composta de várias unidades. (d) Microbateria durante o processo de fabricação.	17
Figura 2.1	Estrutura do vanádio descrita através das (a) Pirâmides quadradas, (b) Lamelas e (c) cadeias em zig-zag. Os parâmetros de rede também estão representados na figura.	28
Figura 2.2	Célula Li/LIPON/ V_2O_5	30
Figura 2.3	Sítio de ocupação dos lítios na fase (a) α -, ϵ - (prismas trigonais) e (b) δ - $Li_xV_2O_5$ (sítios tetraédricos).	32
Figura 2.4	Potencial versus número de íons lítio intercalados no c- V_2O_5 .	33
Figura 2.5	Representação das estruturas (a) cúbica, Cu_2O , e (b) monoclinica, CuO , dos óxidos de cobre. A esfera maior representa o oxigênio.	35
Figura 2.6	Fase β - $Cu_xV_2O_5$.	45
Figura 2.7	Fase ϵ - $Cu_xV_2O_5$.	46
Figura 2.8	Disposição dos túneis nas fases $M_xV_2O_5$ e $M_xV_{6n}O_{15n-m}$, onde $n \geq m$ ($Cu_xV_9O_{22}$). Na fase $M_xV_{6n}O_{15n-m}$ é encontrado um túnel a mais do que na fase $M_xV_2O_5$.	47
Figura 3.1	Esquema da câmara de deposição.	60
Figura 3.2	Conteúdo de cobre e vanádio para o conjunto de amostras estudado. CTS: amostras depositadas com aquecimento do porta-substrato; STS: amostras depositadas sem aquecimento intencional do porta-substrato.	62
Figura 3.3	Esquema de um microscópio de força atômica.	63

Figura 3.4	Espectros característicos do óxido de cobre II, com a formação do satélite de shake-up, e do cobre metálico.	65
Figura 3.5	Espectro XANES das amostras padrões Cu^0 , Cu_2O e CuO .	71
Figura 3.6	Espectro XANES da amostra padrão V_2O_5 .	72
Figura 3.7	Curva característica de descarga de materiais amorfos e cristalinos em uma medida galvanostática.	75
Figura 4.1	Análises RBS realizadas nos filmes de óxido de cobre (a) com aquecimento do substrato (CuCT) e (b) sem aquecimento do substrato (CuST).	81
Figura 4.2	Difração de raios-X para o filme CuST. O filme estava depositado sobre vidro.	81
Figura 4.3	Linha espectral C 1s para os filmes (a) CuST e (b) CuCT. Os filmes estavam depositados sobre ITO.	83
Figura 4.4	Linha espectral O 1s para os filmes (a)CuST (b) CuCT .	84
Figura 4.5	Linha espectral Cu 2p para os filmes (a) <i>CuST</i> (b) <i>CuCT</i> .	85
Figura 4.6	Imagens AFM de $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ dos filmes (a) CuST e (b) CuCT. As amostras foram depositadas sobre ITO.	87
Figura 4.7	Curvas de potencial versus composição e capacidade de carga e descarga ao longo dos ciclos para os filmes CuCTa (com prolongado OCV), CuCT-(b, c) (sem prolongado OCV). A superfície de CuCTc recebeu um jato de argônio antes da medida.	90
Figura 4.8	Curvas de potencial versus composição para os filmes CuST(a, b).	92
Figura 4.9	Curva de capacidade descarga ao longo dos ciclos para os filmes CuO-ST (a; b).	95
Figura 4.10	Curvas de potencial versus composição e capacidade versus número de ciclos para filmes CuO depositadas usando o sistema de sputtering r. f.. As medidas foram realizadas logo após a deposição.	97
Figura 4.11	Espectros e simulações RBS para os filmes de óxido de vanádio depositadas com (VCT) e sem temperatura (VST).	99

Figura 4.12	Difratograma de raios-X para os filmes de óxido de vanádio VCT e VST. Os substratos utilizados foram o vidro e o ITO.	100
Figura 4.13	Perfil das medidas cronopotenciométricas dos filmes VCT e VST.	101
Figura 4.14	Evolução da capacidade ao longo dos ciclos de carga/descarga. Filmes VCT e VST.	102
Figura 4.15	Espectros e ajustes RBS para os filmes VC2, VC3 e VC4.	104
Figura 4.16	Difratograma de raios-X dos filmes VC2, VC3 e VC4. Os filmes estavam depositados sobre vidro.	105
Figura 4.17	Espectros XPS das linhas Cu 2p. Filmes VC2 e VC3.	106
Figura 4.18	Espectro XANES para os filmes bronzes VC2 e VC3. Absorção na borda K do cobre.	107
Figura 4.19	Linhas espectrais V 2p e O 1s dos filmes VC2 e VC3.	107
Figura 4.20	Espectros XANES da borda K do vanádio para os filmes VC2 e VC3.	109
Figura 4.21	Espectros XPS da linha Cu 2p. Filme VC4.	111
Figura 4.22	Linha espectral V 2p e O 1s do filme VC4.	112
Figura 4.23	Curva potencial versus composição para os filmes VC2, VC3 e VC4.	113
Figura 4.24	Ciclos de carga e descarga das amostras VC2, VC3 e VC4 e V ₂ O ₅ .	114
Figura 4.25	Perda relativa de capacidade em relação à capacidade de descarga inicial para os filmes VC2, VC3 e VST.	115
Figura 4.26	Espectros e ajustes das curvas RBS para os filmes VC6 e VC8.	117
Figura 4.27	Difratograma de raios-X dos filmes VC6 e VC8. Filmes depositados sobre vidro.	118
Figura 4.28	Espectro XPS da linha Cu 2p para a amostra VC6. A figura inserida apresenta a simulação da linha Cu 2p _{3/2} .	118
Figura 4.29	Espectro e ajuste das linhas V 2p e O 1s das amostras VC6.	119
Figura 4.30	Espectros XANES da borda K do vanádio (esquerda) e do cobre (direita) para os filmes VC6 e VC8.	121
Figura 4.31	Curva potencial versus composição para os filmes VC6 e VC8.	122
Figura 4.32	Ciclos de carga e descarga para os filmes VC6 e VC8. Os círculos cheios representam a capacidade de descarga e as vazias as de carga.	123

Figura 4.33	Espectros RBS e ajustes das curvas para os filmes VC2T, VC4T e VC6T.	125
Figura 4.34	Difratograma de raios-X dos filmes VC2T, VC4T e VC6T.	126
Figura 4.35	Espectro XPS e ajuste das linhas Cu 2p para o filme VC2T.	127
Figura 4.36	Espectro e ajuste das linhas V 2p e O 1s para o filme VC2T.	128
Figura 4.37	Espectros e ajustes das linhas Cu 2p para os filmes VC4T e VC6T.	130
Figura 4.38	Espectros e ajustes O 1s e V 2p para os filmes VC2T, VC4T e VC6T.	131
Figura 4.39	Curva potencial versus composição para os filmes VC4T e VC6T.	132
Figura 4.40	Capacidade de descarga em função dos ciclos de descarga para os filmes VC2T, VC4T, VC6T e VCT.	134
Figura 4.41	Esboço do primeiro ciclo de carga e descarga do filme VC6T. Os pontos identificam a região de inserção de lítio onde foram realizadas as medidas XANES.	135
Figura 4.42	Espectros XANES da borda K do cobre. Em (a) compara-se a amostra depositada com a amostra padrão do óxido de cobre II. Em (b) é apresentada a evolução do espectro com o aumento da quantidade de lítio no composto.	136
Figura 4.43	Espectros XANES da borda K do vanádio. Em (a) compara-se a amostra depositada com a amostra padrão do pentóxido de vanádio. Em (b) é apresentada a evolução do espectro com o aumento da quantidade de lítio inserida.	137
Figura 4.44	Espectros XANES da borda K do cobre (a) e do vanádio (b) para a amostra VC6T após o 130º ciclo de carga (estado de carga).	139
Figura 4.45	Espectros RBS e ajustes das curvas para os filmes CV60, CV80, CV100.	141
Figura 4.46	Difratograma de raios-X dos filmes CV60, CV80 e CV100. Os filmes foram depositadas sobre vidro.	143
Figura 4.47	Espectro XANES para a borda K do cobre (esquerda) e do vanádio (direita). Filmes CV60, CV80 e CV100.	144

Figura 4.48	Curva de potencial versus composição para os filmes CV60, CV80 e CV100.	145
Figura 4.49	Capacidade de carga em função dos ciclos de carga e descarga para os filmes CuST, CV60, CV80 e CV100.	146
Figura 5.1	Espectro de filmes depositados durante o desenvolvimento da tese.	154

LISTA DE TABELAS

		Página
Tabela 1.1	Dados físicos e eletroquímicos para anodos em baterias recarregáveis de lítio.	4
Tabela 1.2	Resultados de testes feitos com microbaterias de lítio com configuração Li/LiPON/catodo. Todas as medidas foram realizadas com densidade de corrente igual a $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$.	15
Tabela 3.1	Parâmetros da aquisição de dados dos espectros XANES. Limites de energia, energias dos passos e o tempo em cada passo.	70
Tabela 4.1	Parâmetros de deposição dos filmes de óxido de cobre. Os filmes estavam depositados sobre ITO.	80
Tabela 4.2	Posição e FWHM (largura de banda a meia altura) da linha C 1s para os filmes de óxidos de cobre CuCT e CuST.	82
Tabela 4.3	Posição, área e FWHM das linhas O 1s para os filmes CuCT e CuST.	84
Tabela 4.4	Posição, área e FWHM da linha Cu 2p para as amostras depositadas com e sem temperatura.	86
Tabela 4.5	Características das medidas cronopotenciométricas realizadas nas amostras de óxidos de cobre depositadas com e sem temperatura. Todas as medidas foram realizadas com densidade de corrente $j = 2\mu\text{A}/\text{cm}^2$. A janela de potencial foi 3,1- 1,0 V vs. Li.	88
Tabela 4.6	Características dos filmes de óxido de cobre depositados.	98
Tabela 4.7	Parâmetros de deposição dos filmes de óxido de vanádio.	98
Tabela 4.8	Características dos filmes de óxido de vanádio depositados.	102
Tabela 4.9	Parâmetros de deposição dos filmes VC4, VC3 e VC2.	103
Tabela 4.10	Localização dos picos e FWHM para os filmes O 1s, Cu $2p_{3/2}$ e V $2p_{3/2}$ para as amostras VC2 e VC3.	105
Tabela 4.11	Localização dos picos e FWHM para as linhas O 1s, Cu $2p_{3/2}$ e V $2p_{3/2}$ para o filme VC4.	110

Tabela 4.12	Características dos filmes VC2, VC3 e VC4..	115
Tabela 4.13	Parâmetros de deposição dos filmes VC6 e VC8.	116
Tabela 4.14	Características das amostras VC6 e VC8.	116
Tabela 4.15	Localização dos picos e FWHM para as linhas O1s, Cu2p e V2p da amostra VC6.	117
Tabela 4.16	Características dos filmes de óxido complexo depositados.	123
Tabela 4.17	Parâmetros de deposição dos filmes VC2T, VC4T e VC6T.	124
Tabela 4.18	Características de deposição dos filmes VC2T, VC4T e VC6T.	124
Tabela 4.19	Localização dos picos e FWHM para as linhas O 1s, Cu 2p e V 2p para as amostras VC2T, VC4T e VC6T.	129
Tabela 4.20	Características dos filmes de óxido complexo depositados.	138
Tabela 4.21	Parâmetros de deposição dos filmes CV60, CV80 e CV100.	140
Tabela 4.22	Resultado das análises RBS realizadas nos filmes CV60, CV80 e CV100.	140
Tabela 4.23	Características dos filmes óxidos CV60, CV80 e CV100.	146

Capítulo 1

1. INTRODUÇÃO GERAL

1.1 Baterias de lítio

A pesquisa em baterias de lítio foi iniciada na década de 50, e as primeiras baterias foram comercializadas no final da década de 60 e início da década de 70, com os sistemas primários Li//SO₂, Li//MnO₂, Li//CuO, Li//CF_x e Li//P2VPIn [1]. O desenvolvimento e pesquisa em baterias secundárias de lítio vêm sendo realizados desde meados da década de 70 com sistemas Li//TiS₂. A primeira bateria recarregável de lítio foi comercializada pela Moli Energy Ltda utilizando uma configuração Li//MoS₂ [1].

A pesquisa em baterias investiga desde o desenvolvimento de novos materiais e entendimento dos processos de transferência de carga entre o íon lítio e a estrutura hospedeira,

até a análise de desempenho das celas eletroquímicas. Para aplicações comerciais busca-se em geral sistemas que possam fornecer alta capacidade de energia a baixo custo. Baterias podem ser consideradas, em relação aos combustíveis fósseis, sistemas com baixo impacto ambiental devido à ausência de emissões gasosas. No entanto, a incineração ou descarte de baterias, principalmente de celulares, têm gerado problemas ambientais devido a liberação de substâncias tóxicas e metais pesados [1-3].

Os componentes primários de uma bateria são o anodo, o catodo e o eletrólito. Uma breve discussão das características de cada um dos componentes será realizada focando o uso de cada um deles em baterias de lítio.

A estrutura e a composição do anodo classificam as baterias recarregáveis baseadas em lítio como baterias de lítio, baterias de íon-lítio, ou baterias de lítio livre.

As baterias de lítio são as baterias nas quais o anodo é lítio metálico. O uso do lítio metálico encontra restrições devido a sua alta reatividade, capaz de provocar a limitação do tempo de vida da célula, e os riscos de acidentes, se a bateria não é selada adequadamente [1]. Um outro problema encontrado no uso de lítio metálico são as formações dendríticas que surgem na superfície do lítio metálico devido a constante eletrodeposição de lítio nos processos de carga [4]. Essas formações têm como maior consequência curtos-circuitos no dispositivo. As baterias de íon-lítio (*rocking-chair*) caracterizam-se por não usar o lítio metálico como anodo, mas sim um composto de intercalação. Baterias de lítio-livre são baterias nas quais o anodo é formado “in situ”. A bateria é fabricada no estado descarregado, com o material catódico intercalado com lítio. Ao ser carregada, o lítio irá eletrodepositar-se na forma de lítio metálico no lado oposto, formando o anodo. Essas baterias podem armazenar muito mais energia que a de íon-lítio [5].

Originalmente, os materiais mais promissores à substituição do lítio foram as ligas de lítio-carbono e lítio-alumínio [4]. Entre essas ligas, as que usam carbono ganharam mais destaque, por apresentarem menos problemas com fissuras e pressões mecânicas provocadas pelo aumento do volume (9,4 %, em relação ao material de partida) [4]. Nas ligas de alumínio este aumento chega a ser de 96,8% [4]. O uso das ligas de carbono também é encorajado pelo custo, disponibilidade e desempenho. A utilização de liga LiC permite valores de potenciais mais próximos aos do lítio metálico [4, 6]. Atualmente muitos outros compostos são propostos como anodo, tais como o óxido de metal de transição LiWO_2 [7].

O lítio metálico apresenta características bastante vantajosas em relação aos vários anodos existentes. A tabela 1.1 [7, 8] apresenta uma comparação do lítio com outros elementos e compostos com potencial uso como anodo.

O zinco foi incluído nesta tabela pois é um dos anodos mais usados em baterias primárias alcalinas (baterias alcalinas de dióxido de manganês, óxido de prata, óxido de mercúrio e metal-ar) [9], devido a sua alta capacidade teórica, 820 mAh/g e baixa polarização, que torna possível utilizar de 85 a 95% dessa capacidade [7]. Entretanto, essas características são superadas pelo lítio metálico que apresenta um baixo peso equivalente e alto potencial redox, que tem como consequência a alta capacidade específica (3,86 Ah/kg ou 7,23 Ah/cm³) e a alta voltagem da célula, além da baixa autodescarga e polarização, alta densidade de energia (até 250 Wh/Kg ou 500 Wh/dm³) e operação em larga faixa de temperatura (entre -40 e 60 °C) [7, 9, 10]. Além disso, o lítio metálico é, dentre os metais alcalinos, o menos reativo e com melhor estabilidade mecânica e eletroquímica [7].

Na tabela 1.1, também se observa que o alumínio, quanto à alteração no estado de oxidação, apresenta vantagens em relação ao lítio. No entanto, o alumínio tem pobre

comportamento eletroquímico [7]. O anodo LiWO_2 apresenta boas características para o uso como anodo, mas não apresenta a mesma capacidade do lítio metálico.

Tabela 1.1: Dados físicos e eletroquímicos para anodos em baterias recarregáveis de lítio.

Anodo / Reação	Massa molar (g/mol)	Potencial padrão (V)	Alteração no estado de oxidação	Densidade (g/cm^3)	Capacidade teórica	
					Ah/g	Ah/cm ³
$\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + \text{e}^-$	6,94	- 3,05	1	0,54	3,86	2,08
$\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{+2} + 2\text{e}^-$	65,4	- 0,76	2	7,1	0,82	5,82
$\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{+3} + 3\text{e}^-$	26,9	- 1,7	3	2,7	2,98	8,05
$\text{LiC}_6 \rightarrow \text{Li}^+ + \text{e}^- + 6\text{C}$	79,0	0 - 0,5	1	2,24	0,34	0,76
$\text{LiAl} \rightarrow \text{Li}^+ + \text{e}^- + \text{Al}$	33,9	0,3	1	1,75	0,79	0,14
$\text{LiWO}_2 \rightarrow \text{Li}^+ + \text{e}^- + \text{WO}_2$	222,8	0,3 - 1,4	1	11,3	0,12	1,36

Quanto aos eletrólitos, os sólidos têm destaque entre os condutores iônicos devido a sua vida útil, capacidade de operar em altas temperaturas e de tornar possível a miniaturização das baterias. Além disso, eletrólitos sólidos evitam problemas com vazamentos e formação de gases. As classes de materiais possíveis a essa aplicação são os compostos poliméricos e cerâmicos (cristalinos ou amorfos) [9]. Entretanto os eletrólitos orgânicos líquidos (não-aquosos) são bastante utilizados nas pesquisas devido a sua praticidade. Líquidos iônicos e géis de líquidos iônicos despontam como uma alternativa promissora à substituição dos solventes orgânicos [11]. Em contra-posição aos solventes orgânicos, os líquidos iônicos não são voláteis ou inflamáveis.

Os catodos nas baterias secundárias baseadas em lítio são geralmente compostos de intercalação. Esses compostos se caracterizam por sua capacidade de permitir a entrada e saída

dos íons de lítio sem modificações estruturais, e ainda permitir que eles se movam entre os sítios da estrutura. Calcogenetos e óxidos de metais de transição são os principais compostos utilizados devido a possibilidade desses elementos estabilizarem-se em diversos estados de oxidação, e portanto terem a capacidade de neutralizar a carga do íon de lítio quando esse é inserido em sua estrutura [12]. Os óxidos de metais de transição, no entanto, são mais adequados para utilização como catodos em baterias por possuírem o topo da banda de valência $O^{-2} (2p^6)$ em energia mais baixa que o $S^{-2}(3p^6)$, o que permite a obtenção de mais alto potencial de circuito aberto (open circuit voltage, OCV) [13]. As ligações dos metais nos óxidos de transição (MOT) ocorrem em orbitais d, cujas configurações d^n , d^{n+1} e d^{n-1} possuem pequenas diferenças de energia, o que torna mais fácil a alteração do estado de oxidação e a transferência de elétrons do sistema externo. Por outro lado, justamente essa possibilidade de variar o estado de oxidação sem grandes alterações nos valores de energia prejudica fortemente a reprodutibilidade de formação do material óxido de metal de transição [14].

O processo de intercalação ocorre da seguinte forma: para cada cátion de lítio que entra na estrutura, um elétron do circuito externo é inserido na banda d vazia, ou semipreenchida, do metal de transição. Isto ocorre porque a banda p do oxigênio está totalmente preenchida e a banda s formada pelos orbitais mais externos do lítio possui energia acima dos níveis de energia do metal de transição. Os íons lítio que penetram no composto ocupam, preferencialmente, sítios octaédricos ou tetraédricos distanciados ao máximo dos elementos metálicos. Íons de tamanhos maiores podem ocupar sítios trigonais prismáticos. Na estrutura, os sítios dos MOT podem se organizar uni, bi ou tridimensionalmente. Os compostos Li_xMoO_2 , V_2O_5 e $Cu_2V_2O_7$ são exemplos de estruturas com túneis uni-, bi- e tridimensionais, respectivamente [12, 15].

Vários parâmetros são usados para analisar o desempenho dos catodos. Abaixo comentamos os mais importantes [2]:

➤ *Capacidade de carga gravimétrica (Ah/Kg)*. Grandeza que define a quantidade de carga fornecida por 1 Kg do material em uma hora. A capacidade de carga gravimétrica de uma bateria de lítio depende principalmente da massa do catodo, já que o anodo (lítio metálico) apresenta uma massa pequena. Logo, tanto nas pesquisas em microbaterias como em baterias, o catodo tornou-se o elemento mais visado. Na literatura especializada, verifica-se que existem aproximadamente dois artigos indexados com tema relacionado a catodos para cada artigo relacionado a anodo. Em relação ao eletrólito esta média é de aproximadamente três para um [16].

➤ *Capacidade de carga volumétrica (Ah/dm³)*. É a quantidade de carga fornecida por 1 dm³ do material em uma hora. É um parâmetro importante quando o volume ocupado pelo dispositivo é relevante, como por exemplo, em equipamentos portáteis. Neste caso materiais mais densos são mais importantes do que materiais mais leves.

➤ *Potencial de cela*. O potencial de cela é determinado pelos dois eletrodos da bateria, e a obtenção de altas diferenças de potencial é fundamental para uma alta densidade de energia gravimétrica ou volumétrica (Razão entre a energia liberada (Wh) e o seu volume (Wh/dm³) ou peso (Wh/Kg)).

➤ *Coefficiente de difusão*. O coeficiente de difusão é o fator de proporcionalidade entre o fluxo das espécies e o gradiente de concentração das espécies. Um alto coeficiente de difusão do íon no catodo permite que altas densidades de corrente sejam utilizadas.

➤ *Condutividade (Iônica e eletrônica)*. A condutividade eletrônica é fundamental para aplicações em alta potência e para minimização da perda de energia através da dissipação de

calor. A baixa condutividade eletrônica pode ser compensada pelo uso de uma alta área superficial ou de eletrodos finos. A condutividade iônica do eletrodo é requerida para a rápida migração e difusão iônica durante as reações de carga e descarga.

➤ *Estabilidade química com o eletrólito.* A estabilidade química entre o eletrodo e o eletrólito é fundamental para o armazenamento da célula eletroquímica. A ocorrência de reações parasitas pode provocar mudança na solubilidade do eletrodo.

➤ *Sobrecarga.* Processo em que uma corrente elétrica continua a passar pela bateria após toda sua capacidade de carga ter sido alcançada. A sobrecarga de uma célula pode provocar a destruição de toda uma bateria. Diversas estratégias de carga têm sido desenvolvidas para evitar a sobrecarga. No entanto, os mecanismos de proteção baixam a eficiência e aumentam a autodescarga do sistema.

1.2 Microbaterias

A tendência atual da miniaturização de diversos dispositivos também implicou na miniaturização de baterias de lítio. A demanda atual por equipamentos cada vez menores e as projeções futuras de desenvolvimentos de vários microsistemas são fatores que influenciam e motivam as pesquisas nessa área.

As microbaterias são dispositivos da ordem de alguns micrômetros de espessura (alcançam valores menores que $3\mu\text{m}$ [17]) fabricadas utilizando as tecnologias de deposição em filmes finos. A figura 1.1 apresenta um esquema de uma microbateria [18].

Algumas vantagens das microbaterias são a resistência a choques e vibrações, a ausência de resíduos gasosos durante a operação, a baixa autodescarga, a operação em uma larga faixa de temperatura (-25 a 100°C), capacidade de realizar um grande número de ciclos de carga e descarga, possibilidade de ser fabricada em diversas formas e tamanhos, crescimento sobre qualquer tipo de substrato, baixa resistência elétrica devido à espessura das camadas, fácil deposição de metais alcalinos, boa adesão de camadas e ausência de impurezas [19, 20, 21]. Entre as desvantagens destacam-se a alta resistência elétrica entre as interfaces, que pode provocar a irreversibilidade do dispositivo, e as reações indesejáveis, tais como, mudanças de fases irreversíveis e incompatibilidade entre os componentes [21].

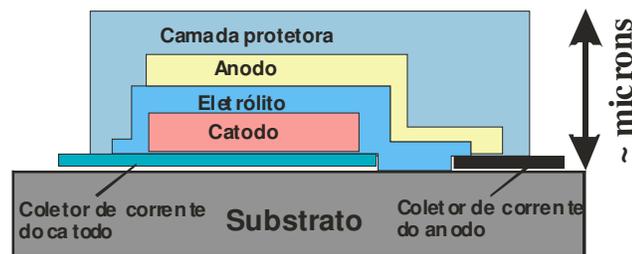


Figura 1.1: Esquema de uma microbateria.

Desde a fabricação do primeiro protótipo de microbateria de lítio até hoje, grandes avanços foram feitos no sentido de desenvolver eletrólitos estáveis em contato com o lítio e catodos que pudessem fornecer altas capacidades por um grande número de ciclos. Ao longo dos quase cinquenta anos de pesquisas, os avanços que foram sendo obtidos no desenvolvimento de novos catodos e eletrólitos, bem como os já alcançados pelas baterias de lítio, foram agregados as micro-celas eletroquímicas. Nos catodos, destaca-se a passagem das microbaterias primárias para as secundárias, e a incorporação dos compostos de intercalação nos protótipos. Nos eletrólitos o

desenvolvimento dos compostos vítreos garantiu maior estabilidade ao sistema, permitindo que milhares ciclos de carga e descarga fossem obtidos, além da possibilidade de utilizar os catodos de óxidos de metais de transição litiados, considerados os melhores. Atualmente alguns sistemas são capazes de realizar 35.000 ciclos com perdas desprezíveis de capacidade de carga.

A montagem do primeiro protótipo de baterias utilizando tecnologias para deposição de filmes data do final da década 60 (século XX), e foi realizada por Charles Liang e colaboradores [22]. O desenvolvimento dessa bateria em filmes finos foi proposto com a intenção de diminuir a resistividade e o produto da descarga do eletrólito utilizado (LiI). O catodo foi iodeto de prata (30 μm de espessura), produzido através de uma mistura com água, pulverizado sobre uma superfície de prata e sinterizado a temperaturas de 200, 600 e 200 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente, em um forno de três zonas. O eletrólito LiI foi depositado por um sistema de evaporação térmica em vácuo, o qual também foi utilizado para depositar o lítio metálico (anodo). Foi então formada uma bateria do estado sólido Li/LiI/AgI com 49 μm de espessura e uma área de 2,36 cm^2 . O potencial de circuito aberto foi de 2,1 V e a reação de descarga é descrita por



A cela foi testada utilizando cargas de 100, 47 e 25 $\text{K}\Omega$, e para todas as cargas apresentou uma capacidade próxima a 400 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$.

Poucos desenvolvimentos na área de microbaterias foram realizados na década de 70. Em geral os trabalhos se limitaram a realizar modificações na cela de Liang (Li/LiI/AgI). B. Chenaux e G. Feuillade em vários trabalhos desenvolveram diferentes métodos para depositar o eletrólito, conseguindo reduzir a espessura dos filmes de LiI de 5 μm para 1 μm [23-25].

Na década de 80 as pesquisas em microbaterias foram marcadas pelo desenvolvimento e aplicação de vidros condutores iônicos e vidros condutores mistos [26, 27]. As dimensões

reduzidas do eletrólito permitiam que materiais com baixa condutividade iônica fossem utilizados (a condutividade de eletrólitos líquidos é de 10^{-3} S/cm, e a dos eletrólitos vítreos 10^{-6} S/cm). O atrativo destes compostos era a fácil preparação utilizando as técnicas de deposição da microeletrônica. Além disso, havia a possibilidade de utilizá-lo junto a materiais catódicos vítreos, que devido a mesma natureza do eletrólito, permitia a minimização da resistência à transferência de cargas na interface [27]. Dois tipos de compostos vítreos foram utilizados, os óxidos e os sulfetos, com condutividades iônicas da ordem de 10^{-7} e 10^{-3} S/cm, respectivamente. Um exemplo de microbateria usando eletrólitos sulfeto e catodo vítreos foi a obtida por R. Creus e colaboradores [27]. Possuía a configuração $\text{Li/Li}_2\text{S-SiS}_2(-\text{P}_2\text{S}_5)/\text{V}_2\text{O}_5\text{-TeO}_2$. Os filmes foram obtidos por evaporação térmica em vácuo. A espessura do catodo estava entre 0,5 e 2 μm . O potencial de circuito aberto (OCV) fornecido pela célula foi $\sim 2,8$ V e o potencial médio de descarga foi 1 V com uma densidade de corrente (j) igual a $1,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. A substituição parcial de silício por fósforo nessas celas permitiu uma melhor estabilidade do eletrólito com o lítio metálico. O sistema apresentou potenciais médios de 2 V ($j = 1,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) e quase dobrou a capacidade de carga alcançada, $0,75 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ em relação aos sistemas que utilizavam silício no eletrólito. A reatividade do lítio metálico foi e ainda é um dos grandes problemas enfrentados para o desenvolvimento dos eletrólitos em microbaterias de lítio.

Ainda na década de 80, novos materiais catódicos também foram usados nas microbaterias. Em 1981, o bismuto foi proposto formando uma cela com configuração Li/Li/Bi [28]. O bismuto permitia a acomodação dos íons de lítio em sua estrutura sem fortes modificações estruturais. O sistema foi fabricado por evaporação a vácuo e apresentava um OCV de 0,83 V. Testes foram realizados com densidade de corrente entre 10 e $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ e se limitaram a 10 ciclos de carga e descarga. Em 1983 uma nova configuração foi testada por

Levasseur e colaboradores [29], na qual o catodo era feito por pastilhas prensadas de TiS_2 . O eletrólito era um óxido vítreo de lítio e boro, ambos depositados por evaporação térmica. A cela apresentava a configuração $\text{Li/Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2/\text{TiS}_2$ e uma pobre reversibilidade devido à orientação dos grãos perpendicular ao movimento dos íons. Esse problema foi solucionado por Kanehori e colaboradores [26, 30] fabricando os filmes através da técnica CVD com aquecimento do substrato. A estrutura teve sua direção cristalográfica [001] colocada em paralelo ao substrato. O potencial médio da cela foi 2V e a capacidade de descarga alcançada foi de $100 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$. A depender da corrente e do potencial de descarga usados, de 100 a 1000 ciclos de carga e descarga puderam ser realizados. Em condições semelhantes de descarga, as microbaterias de Kanehori apresentavam 1/10 da capacidade das de Liang (Li/LiI/AgI), aproximadamente 40 e $400 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$, respectivamente. No entanto, o sistema de Kanehori já era uma microbateria secundária muito mais promissora para uso nos sistemas microeletrônicos. Assim, os compostos de intercalação se tornaram os compostos catódicos mais visados para o desenvolvimento da microbaterias, como já o eram nas baterias de lítio.

Outros sistemas utilizando catodos TiS_2 foram desenvolvidos. Destaca-se o desenvolvido por Jones e Akridge para a companhia de baterias Eveready em meados da década de 90 [31-33]. Os filmes foram depositados pela técnica *magnetron sputtering* r.f. e evaporação. Microbaterias com configurações $\text{Li}/6\text{LiI-4Li}_3\text{PO}_4\text{-P}_2\text{S}_2/\text{TiS}_2$ e espessuras de $10 \mu\text{m}$ foram obtidas. O eletrólito apresentava um condutividade iônica de $2 \times 10^{-5} \text{ S}/\text{cm}$, mas devido a camada de passivação protetora, uma ordem de grandeza era diminuída na condutividade. O OCV estava entre 2,4 e 2,5 V. As descargas foram realizadas entre potenciais de 2,8-1,4 V. Essas microbaterias foram capazes de realizar a $j = 300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ mais de 1.000 ciclos com eficiência maior que 90%. Cargas

e descargas realizadas a $j = 100 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ permitiram mais de 10.000 ciclos com eficiência acima 90 % e de 21.000 com eficiência acima de 80%.

Selenetos também foram usados como eletrodos catódicos, com destaque ao trabalho de C. Julien e colaboradores [34, 35]. Os filmes foram depositados por evaporação flash em uma configuração $\text{Li}/\text{B}_2\text{O}_3\text{-}0,8\text{Li}_2\text{O}$ ($4 \mu\text{m} - 5 \times 10^{-9} \text{ S}/\text{cm}$)/ InSe ($5 \mu\text{m}$). O sistema apresentou um OCV de 2,2 V e um potencial médio de 1,45 V. Descargas realizadas com uma densidade de corrente de $j = 0,2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ forneceram capacidades de $30 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$.

Os eletrólitos poliméricos foram introduzidos nas microbaterias por M. Gauthier e colaboradores [36] usando um óxido de polietileno, PEO. O uso desses óxidos poliméricos limitava o uso das microbaterias a temperatura acima de 40°C . O sistema era $\text{Li}(100 \mu\text{m})/\text{PEO}-5\text{M LiClO}_4(100\text{-}160 \mu\text{m})/\text{TiS}_2$. A “popularização” maior dos compostos poliméricos ocorreram a partir do início da década de 90 [37-39]. Segundo Souquet e Duclot [40], há dois tipos de filme poliméricos para o uso como eletrólitos em microbaterias. Um inativo, feito de poliolefinas, tais como o polipropileno (PP) e o polietileno (PE), cuja função é ser separador e armazenador de uma mistura de solvente de líquidos orgânicos (ex. carbonato de propileno) e sais de lítio (LiPF_6). Seus poros são da ordem de $1 \mu\text{m}$ de espessura, e sua espessura da ordem de $100 \mu\text{m}$. Sua condutividade depende da tortuosidade dos poros e a perda em condutividade é de pelo menos uma ordem de grandeza em relação ao eletrólito líquido. O segundo tipo é ativo, como os poli(óxido de etileno) (POE) e poli(óxido de propileno) (POP), e age como separador e solvente de sais de lítio (ex. LiCF_3SO_3). O movimento iônico envolve o deslocamento das cadeias de macromoléculas, portanto sua operação deve ocorrer em temperaturas acima da temperatura de transição vítrea do polímero. Sua condutividade não excede a $10^{-5} \text{ S}/\text{cm}$ a temperatura ambiente. Existem ainda os eletrólitos plásticos híbridos, que estão entre esses dois tipos de eletrólitos, e

nos quais o transporte iônico ocorre simultaneamente na fase líquida e na fase polimérica. Os eletrólitos podem ser géis formados por polímeros e soluções orgânicas de sais de lítio ou eletrólitos poliméricos plásticos.

Microbaterias com eletrólitos e eletrodos poliméricos foram testadas por M. Liu e colaboradores [37] com configuração $\text{Li}/(\text{PEO})_8\text{LiN}(\text{SOCF}_3)_2/\text{ESPR}$ (ESPR – Eletrodo sólidos de Polimerização redox). Como ESPR foi utilizado o dimercapto tiadiazol. A microbateria $\text{Li}/(\text{PEO})_8\text{LiN}(\text{SOCF}_3)_2/\text{ESPR}$ apresentava o dobro da densidade teórica de energia do Li/TiS_2 , 990 Wh/Kg e 560 Wh/Kg, respectivamente. Testes foram realizados utilizando os dois sistemas $\text{Li}/(\text{PEO})_8\text{LiN}(\text{SOCF}_3)_2/\text{TiS}_2$ e $\text{Li}/(\text{PEO})_8\text{LiN}(\text{SOCF}_3)_2/\text{ESPR}$ com uma densidade de corrente de $500 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ e temperatura de 90°C . O sistema com EPRS alcançou quase 80 % da sua capacidade teórica enquanto que o sistema com o TiS_2 alcançou pouco mais de 20%. No entanto, o comportamento destas baterias era muito dependente da temperatura e apresentava uma perda de eficiência bastante grande à medida que a temperatura baixava. A capacidade da microbateria foi medida na temperatura de 50°C , e seu valor ficou próximo a 40 % da capacidade teórica. O potencial de circuito aberto dessa bateria foi 3,2 V.

Baterias de filmes finos usando eletrólitos poliméricos também foram testados usando cerâmicas condutoras como catodos, $\text{Li}/\text{PAN-EC-PC-LiClO}_4/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (PAN é a sigla de poliácrlonitrila) [41]. A cerâmica $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ possui alta condutividade eletrônica, uma estrutura lamelar aberta e alta capacidade de inserção de cargas. O eletrólito PAN-EC-PC-LiClO_4 apresenta alta condutividade iônica à temperatura ambiente. As dimensões da microbateria eram 10, 20 e 10 μm de espessura para o catodo, eletrólito e anodo, respectivamente. As análises foram realizadas entre os potenciais de 3,6-1,8 V. A corrente utilizada foi de $40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, a capacidade de descarga e o potencial médio observado foi 120 μAh e 2V. Mais de 200 ciclos foram

realizados e as principais dificuldades com essa bateria foram a baixa difusão dos íons entre as interfaces dos eletrodos.

Na década de 90 o número de pesquisas nessa área cresceu abruptamente, envolvendo inovações em eletrólitos, vítreos e poliméricos, e em diversos compostos de intercalação [42-48]. Inovações como as fabricações de baterias de íon-lítio (“rocking-chair”) [43, 49] e lítio-livre [50, 51] também foram realizadas.

A construção de baterias na configuração “rocking-chair” diferencia-se das baterias de lítio em relação ao composto do anodo, o qual é um composto de intercalação para as baterias de íon-lítio. Um microbateria de íon-lítio foi fabricada por S-H Lee e colaboradores [49] com uma configuração $\text{Li}_8\text{V}_2\text{O}_5$ (0,3 μm)/LiPON (1 μm)/ V_2O_5 (0,1 μm). O dispositivo tinha uma área ativa de 15 cm^2 . Testes galvanostáticos foram realizados à densidade de corrente de 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ entre potenciais de 3 e 1 V. A capacidade de descarga foi 3,3 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$. O sistema se manteve estável por mais de 5800 ciclos, com apenas 7% de perda de capacidade. As baterias de lítio-livre se caracterizam por serem construídas no estado de descarga e terem o anodo (lítio metálico) formado no primeiro processo de carga (in situ). W. C. West [51] montou uma bateria de lítio-livre com uma configuração Ni(coletor)/LiPON/ LiCoO_2 (0,25 μm). Essa cela apresentou um potencial médio de 3,9 V e uma capacidade de 10 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ descarregada em uma densidade de corrente igual a 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Um dos grandes avanços obtidos até hoje na fabricação de microbaterias de lítio foi o desenvolvimento do eletrólito LiPON, apresentado à comunidade científica em 1993 [52, 53]. O LiPON (Lítio-Fósforo-Oxigênio-Nitrogênio) é um eletrólito vítreo depositado pela técnica sputtering de um alvo Li_3PO_4 , em ambiente de gás nitrogênio. O LiPON atualmente é o eletrólito com melhores características para o uso em microbaterias de lítio, apresenta uma condutividade

iônica média de $2,3 \times 10^{-6}$ S/cm a 25°C e uma resistividade eletrônica acima de 10^{14} $\Omega\text{-cm}$, o que torna desprezível a auto-descarga. O eletrólito é estável entre -26 e 140°C , e devido a imobilidade dos outros átomos na estrutura (fósforo, nitrogênio e oxigênio) o número de transferência do lítio é igual a 1. Sua estabilidade mecânica também evita a formação de dendritas nos ciclos de carga. Uma outra vantagem do LiPON é a estabilidade da sua janela de potencial eletroquímico de 0 a $5,5$ V vs. Li, permitindo o uso de compostos litiados no catodo. Apenas em 2003 os avanços na área do desenvolvimento de eletrólitos poliméricos permitiram a obtenção de polímeros capazes de atuar em potenciais acima de 5V [54]. Atualmente o LiPON é a preferência entre os eletrólitos conhecidos e é responsável pelos mais altos desempenhos de capacidade, taxas de descarga e estabilidade das microbaterias [55]. Exemplos de sistemas eletroquímicos usando o LiPON são apresentados na tabela 1.2.

Tabela 1.2: Resultados de testes feitos com microbaterias de lítio com configuração Li/LiPON/catodo. Todas as medidas foram realizadas com densidade de corrente $j = 10\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Catodo	Espessura do catodo (μm)	Espessura do dispositivo (μm)	ΔE (V)	OCV (V)	Carga ($\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$)	Capacidade ($\mu\text{Ah}/\text{cm}^2\text{-}\mu\text{m}$)	Ref.
V_2O_5 ^a	0,13	4,13	3,5-1,5	3,5	13,2	101,5	[42]
LiNiO_2 ^b	1,13	6 - 8	4,2-2,2	2,2	41,7	36,8	[56]
LiMn_2O_4 ^c	0,3	4,3	4,5-3,8	4,5	9,5	31,7	[42]
LiCoO_2 ^d	1,8	~ 6	4,2-3,0	2,9	9,5	41,3	[57]

^aA amostra perdeu 0,1% da sua capacidade por ciclo. ^bA amostra perdeu 0,07% da sua capacidade por ciclo. ^cA amostra perdeu 0,06 da sua capacidade por ciclo. ^daproximadamente 30.000 ciclos foram obtidos e perda de capacidade foi 0,0001 % por ciclo.

As primeiras tentativas de integração de microbaterias para fabricação em microescala foram publicadas no início desta década [58, 59], e despertaram o interesse de um número maior de empresas visando aplicações em dispositivos médicos implantados, circuitos integrados CMOS, etiquetas identificadoras por r. f., entre outros [58]. A figura 1.2 apresenta uma microbateria em forma de D fabricada sobre um módulo multi-chip, e uma cela com 1cm² de área ativa [58].

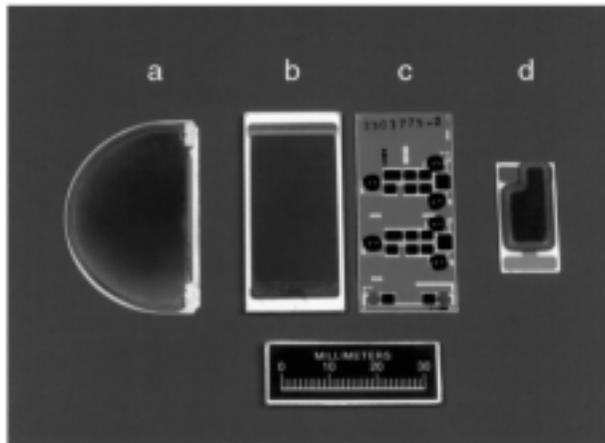


Figura 1.2: Integração de uma microbateria na parte de trás de um microchip [58].

Imagens de uma microbateria de lítio livre, formada de LiCoO_2 e LiPON, depositada sobre substrato flexíveis são mostradas na figura 1.3 [60]. As espessuras variam de 5 a 25 microns.

Entre as aplicações possíveis para microbaterias estão as fontes de potência para nanotecnologia — dispositivos MEMS, fontes de potência para pulsos, cartões inteligentes, fornecimento de potência para memórias, identificadores de radio-freqüência, entre outros [58]. Ressalta-se, entretanto, que microbaterias fornecem potências de microwatts que não seriam

capazes de manter um processador Pentium IV funcionando por um ou dois segundos. Desde 2003 várias empresas têm surgido apresentando soluções e idéias para emprego de microbaterias em diferentes dispositivos, demonstrando que não tardará para essa tecnologia tornar-se uma realidade comercial [18, 60, 61].

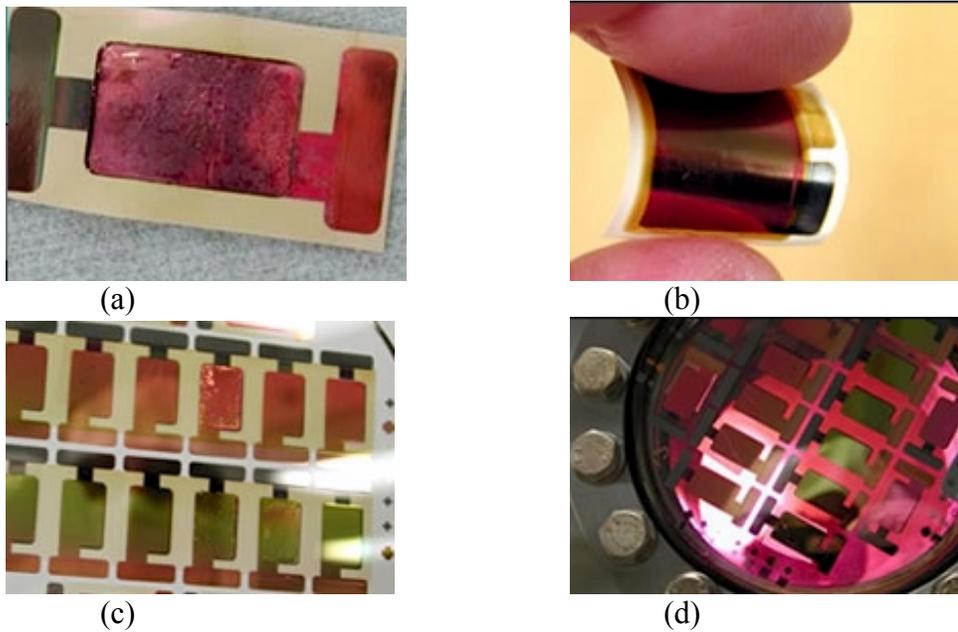


Figura 1.3: (a) Unidade de microbateria (cela unitária) depositada sobre substrato flexível. (b) Idem, com sensação de escala. (c) Microbateria composta de várias unidades. (d) Microbateria durante o processo de fabricação. [60]

1.3 Objetivos

Esta tese tem como objetivo o estudo de co-depósitos Cu-V-O, na forma de filmes finos, depositado por sputtering. Foram investigadas condições de deposição para a obtenção de filmes finos, amorfos e policristalinos, com composições que variaram desde o pentóxido de vanádio, com a inserção de cobre em sua matriz, até a obtenção do óxido de cobre (CuO), passando pela inserção de vanádio em sua matriz. Foi de interesse investigar a inserção eletroquímica de lítio nesses materiais, de modo a correlacionar a estrutura cristalina, composição e morfologia dos filmes depositados com a capacidade de carga, níveis de potencial e cinética do processo de intercalação.

A motivação do estudo foram as pesquisas realizadas no sistema Cu-V-O na forma de pó, uma vez que pouca ou nenhuma informação havia sobre filmes, principalmente depositados via técnica sputtering. Materiais como bronze de vanádio ($\text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5$) e vanadatos (CuV_2O_6) apresentavam bons resultados como catodos para microbaterias. Os bronzes, em geral, diminuía a perda de capacidade observada no pentóxido de vanádio, e o vanadato apresentava uma capacidade superior à apresentada pelo V_2O_5 .

A tese está estruturada da seguinte forma: no capítulo 2 é feita uma revisão de literatura dos materiais pesquisados, quanto à estrutura e comportamento eletroquímico. No capítulo 3 são apresentadas as técnicas de obtenção e caracterização das amostras. No capítulo 4 são apresentados os resultados e discussão, organizados segundo o tipo de amostra obtida. A conclusão está no capítulo 5.

1.4 Referências

- [1] C. Julien. Design considerations for lithium batteries. *Materials for Lithium-ion Batteries*. Editado por C. Julien and Z. Stoyanov, Nato Science Partnership, Bulgária, 1999.
- [2] J. Desilvestro, O. Haas. Metal-oxide cathode materials for electrochemical energy-storage. – a review. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 137, (1), pp. C5-C22, 1990.
- [3] http://www.ambientebrasil.com.br/composer.php3?base=residuos/index.php3&conteudo=.residuos/artigos/trat_lixo.html 20-12-05
- [4] D. Rahner, S. Machill, H. Schlorb, K. Siury, M. Kloss. Intercalation materials for lithium rechargeable batteries. *Solid State Ionics*, v. 86-8, (2), pp. 891-896, 1996.
- [5] B. J. Neudecker, N. J. Dudney, J. B. Bates. Lithium-free" thin-film battery with in situ plated Li anode. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 147, (2), pp. 517-523, 2000.
- [6] H. Varela, F. Huguenin, M. Malta, R. M. Torresi. Materiais para catodos de baterias secundárias de lítio. *Química Nova*, v. 25, (2), pp. 287-299, 2002.
- [7] D. Linden. *Handbook of Batteries*. McGraw-Hill, USA, 2ª ed., 1995, pp. 12.2; 14.4; 36.5-36.9.
- [8] M. Winter, J.O. Besenhard. Electrochemical Intercalation of lithium into carbonaceous materials. *Lithium Ion Batteries (fundamentals and performance)* editado por M. Wakihara, O. Yamamoto. Wiley-VCH e Kodansha. Tokyo, Japan, 1998.
- [9] C. A. Vincent, B. Scrossati. *Modern Batteries, An Introduction to Electrochemical Power Sources*. John Wiley & Sons Inc. 2ª ed.. pp. 100-107, 1997.
- [10] J. O. Besenhard, M. Winter. Insertion reactions in advanced electrochemical energy storage. *Pure & Appl. Chem.*, v. 70, (3), pp. 603-608, 1998.

-
- [11] G. E. Blomgren. Liquid electrolytes for lithium and lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, v. 119-121, pp. 326-329, 2003.
- [12] W. R. Mckinnon. Insertion electrodes I: Atomic and electronic structure of the hosts and their insertion compounds. *Solid State Electrochemistry*. Editado por P. G. Bruce, University of St Andrews, Scotland, pp. 163-198, 1997.
- [13] J.B. Goodenough. General Concepts. *Lithium Ion Batteries (fundamentals and performance)* editado por M. Wakihara, O. Yamamoto. Wiley-VCH e Kodansha. Tokyo, Japan, 1998.
- [14] P. A. Cox. *Transition Metal Oxides, An introduction to their electronic structure and properties*. Oxford University, 2^a ed., Inglaterra, 1995.
- [15] Y. Sakurai, H. Ohtsuka, J-I Yamaki. Rechargeable Copper Vanadate Cathodes for Lithium Cell. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 135, (1), pp. 32-36, 1988.
- [16] www.webofscience.com.br 02/08/2005 18:00h
- [17] M. Balkanski. Solid-state microbatteries for electronics in the 21st century. *Solar Energy Materials And Solar Cells*, v. 62, (1-2), pp. 21-35, 2000.
- [18] <http://www.oakridgemicro.com/>
- [19] J. B. Bates, G. R. Gruzalski, N. J. Dudney, C. F. Luck, X. H. Yu, S. D. Jones. Rechargeable Thin Film Lithium Microbatteries. *Solid State Technology*,. v. 36, (7), pp. 59-64, 1993.
- [20] <http://www.ssd.ornl.gov/Programs/BatteryWeb/Features.html> 24/09/2003 às 14:30
- [21] R. Yazami. Electrode materials based on carbon and graphite intercalation compounds in liquid and polymeric electrolytes. *Lithium batteries : new materials, developments, and perspectives*. Editado por G. Pistoia, Elsevier, Holanda, 1994.

-
- [22] C. C. Liang, J. Epstein, G. H. Boyle. A high-voltage, solid-state battery system. 2. Fabrication of thin-film cells. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 116, (10), pp. 1452-1454, 1969.
- [23] G. Feuillade, *Patente Francesa N. 2102479*, 1970.
- [24] B. Chenaux E G. Feuillade, *Patente Francesa N. 2118360*, 1970.
- [25] B. Chenaux E G. Feuillade, *Patente Francesa N. 2128102*, 1971.
- [26] K. Miyauchi, K. Kanehori, K. Matsumoto, T. Kudo. Thin-film solid electrolyte and its application to secondary lithium cell. *Solid State Ionics*, v. 9-10, (2), pp. 1445-1448, 1983.
- [27] R. Creus, J. Sarradin, R. Astier, A. Pradel, M. Ribes. The use of ionic and mixed conductive glasses in microbatteries. *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology*, v. 3, (1-2), pp. 109-112, 1989.
- [28] De J. R. Rea E A. Davis Patente Americana N. 4 299 890, 1981 Por A. Levasseur, M. Menetrier, R. Dormoy, G. Meunier. *Solid-State Microbatteries Materials Science And Engineering B-Solid State Materials For Advanced Technology*, v. 3, (1-2), pp. 5-12, 1989.
- [29] A. Levasseur, M. Kbal, P. Hagenmuller, G. Couturier, Y. Danto. Elaboration and characterization of lithium conducting thin-film glasses. *Solid State Ionics*, v. 9-10, (2), 1439-1444, 1983.
- [30] K. Miyachiu, K. Matsumoto, K. Kanehori, T. Kudo. New amorphous thin-films of lithium ion conductive solid electrolyte. *Solid State Ionics*, v. 9-10, (2), pp. 1469-1472, 1983.
- [31] S. D. Jones, J. R. Akridge. A Thin-Film Solid-State Microbattery. *Journal of Power Sources*, v. 44, (1-3), pp. 505-513, 1993.

-
- [32] S. D. Jones, J. R. Akridge. Development and Performance of a rechargeable thin-film solid-state microbattery. *Journal of Power Sources*, v. 54, pp. 63-67, 1993.
- [33] S. D. Jones, J. R. Akridge. A microfabricated solid-state secondary li battery. *Solid State Ionics*, v. 86-8, (2), pp. 1291-1294, 1996.
- [34] C. Julien, I. Samaras, M. Tsakiri, P. Dzwonkowski, M. Balkanski. Lithium insertion In-Se films and applications in microbatteries. *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology*, v. 3, (1-2), pp. 25-29, 1989.
- [35] C. Julien, A. Khelfa, N. Benramdane, J. P. Guesdon, P. Dzwonkowski, I. Samaras, M. Balkanski. Lithium insertion in indium selenide films - application to microbatteries. *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology*, v. 23, (2), pp. 105-115, 1994.
- [36] M. Gauthier, D. Fautex, G. Vassort, A. Bélarga, M. Duval, P. Ricouse, J-M. Ghabagno, D. Muller, P. Rigona, M.B. Armand, D. Deroo. Assessment of polymer-electrolyte batteries for ev and ambient-temperature applications, *Journal of the Electrochemical Society*, v. 132, (6), pp. 1333-1340, 1985.
- [37] M. L. Liu, S. J. Visco, L. C. Dejonghe. Novel solid redox polymerization electrodes - all-solid-state, thin-film, rechargeable lithium batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 138, (7), pp. 1891-1895, 1991.
- [38] B. Scrosati. Conducting polymers - new frontiers and perspectives. *Materials science and engineering b-solid state materials for advanced technology*, v. 12, (4), pp. 369-373 , 1992.

-
- [39] T. Gustafsson, J. O. Thomas, R. Koksang, G. C. Farrington. The polymer battery as an environment for in situ x-ray-diffraction studies of solid-state electrochemical processes. *Electrochimica Acta*, v. 37, (9), pp. 1639-1643, 1992.
- [40] J. L. Souquet, M. Duclot. Thin film lithium batteries. *Solid State Ionics*, v. 148, (3-4), pp. 375-379, 2002.
- [41] X. J. Huang, L. Q. Chen, J. Schoonman. All-solid-state lithium microbatteries. *Journal of Power Sources*, v. 44, (1-3), pp. 487-492, 1993.
- [42] J. B. Bates, N. J. Dudney, D. C. Lubben, G. R. Gruzalski, B. S. Kwak, X. H. Yu, R. A. Zuhr. Thin-film rechargeable lithium batteries. *Journal of Power Sources*, v. 54, (1), pp. 58-62, 1995.
- [43] T. Brousse, P. Fragnaud, R. Marchand, D. M. Schleich, O. Bohnke, K. West. All oxide solid-state lithium-ion cells. *Journal of Power Sources*, v. 68, (2), pp. 412-415, 1997.
- [44] R. P. Raffaele, J. D. Harris, D. Hehemann, D. Scheiman, G. Rybicki, A. F. Hepp. A facile route to thin-film solid state lithium microelectronic batteries. *Journal of Power Sources*, v. 89, (1), pp. 52-55, 2000.
- [45] B. Y. Huang, C.C. Cook, S. Mui, P. P. Soo, D. H. Staelin, A. M. Mayes, D. R. Sadoway. High energy density, thin-film, rechargeable lithium batteries for marine field operations. *Journal of Power Sources*, v. 97-8, pp. 674-676, 2001.
- [46] S. J. Lee, H. K. Balk, S. M. Lee. An all-solid-state thin film battery using LISIPON electrolyte and Si-V negative electrode films. *Electrochemistry Communications*, v. 5, (1), pp. 32-35, 2003.

-
- [47] N. Kuwata, J. Kawamura, K. Toribami, T. Hattori, N. Sata. Thin-film lithium-ion battery with amorphous solid electrolyte fabricated by pulsed laser deposition. *Electrochemistry Communications*, v. 6, (4), pp. 417-421, 2004.
- [48] A. Eftekhari. Fabrication of all-solid-state thin-film secondary cells using hexacyanometallate-based electrode materials. *Journal of Power Sources*, v. 132, (1-2), pp. 291-295, 2004.
- [49] S. H. Lee, P. Liu, C. E. Tracy, D. K. Benson. All-solid-state rocking chair lithium battery on a flexible Al substrate. *Electrochemical and Solid State Letters*, v. 2, (9), pp. 425-427, 1999.
- [50] B. J. Neudecker, N. J. Dudney, J. B. Bates, 'Lithium free' thin film battery with in-situ plated Li anode. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 147, (2), pp. 517-523, 2000.
- [51] W. C. West, J. F. Whitacre, V. White, B. V. Ratnakumar. Fabrication and testing of all solid-state microscale lithium batteries for microspacecraft applications. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, v. 12, (1), pp. 58-62, 2002.
- [52] J. B. Bates, N. J. Dudney, G. R. Gruzaslki, R. A. Zuhr, A. Choudhury, C. F. Luck, J. D. Robertson. Fabrication and characterization of amorphous Lithium electrolyte Thin-film and rechargeable thin-film batteries. *Journal of Power Sources*, v. 43, (1-3), pp. 103-110, 1993.
- [53] X. Yu, J. B. Bates, G. E. Jellison, F. X. Hart. A Stable Thin-Film Lithium Electrolyte: Lithium Phosphorus Oxynitride *Journal of The Electrochemical Society*, v. 144, (2), 1977.
- [54] Y. Kobayashi, H. Miyashiro, K. Takei, H. Shigemura, M. Tabuchi, H. Kageyama, T. Iwahori. 5 V class all-solid-state composite lithium battery with Li_3PO_4 coated $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$. *Journal of the Electrochemical Society*. v. 150, (12), pp. A1577-A1582, 2003.

-
- [55] J. B. Bates, N. J. Dudney, B. J. Neudecker, F. X. Hart, H. P. Jun, S. A. Hackney. Preferred Orientation of Polycrystalline LiCoO_2 Films. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 147, (1), pp. 59-70, 2000.
- [56] H. K. Kim, T. Y. Seong, Y. S. Yoon. Fabrication of a thin film battery using a rapid-thermal-annealed LiNiO_2 cathode. *Electrochemical and Solid State Letters*, v. 5, (11), pp. A252-A255, 2002.
- [57] B. Wang, J. B. Bates, F. X. Hart, B. C. Sales, R. A. Zuhr, J. D. Robertson. **Characterization of Thin-Film Rechargeable Lithium Batteries with Lithium Cobalt Oxide Cathodes.** *Journal of the Electrochemical Society*, v. 143, (10), pp. 3203-3213, 1996.
- [58] J. B. Bates, N. J. Dudney, B. Neudecker, A. Ueda, C. D. Evans. Thin-film lithium and lithium-ion batteries. *Solid State Ionics*, v. 135, (1-4), pp. 33-45, 2000.
- [59] W. C. West, J. F. Whitacre, E. J. Brandon, B. V. Ratnakumar. Lithium micro-battery development at the Jet Propulsion Laboratory. *IEEE Aerospace and Electronic Systems Magazine*, v. 16, (8), pp. 31-33, 2001.
- [60] <http://www.cymbet.com>
- [61] <http://www.infinitepowersolutions.com/home.htm>

Capítulo 2

2. MATERIAIS ESTUDADOS

2.1. Óxidos de vanádio

Por ser estável em diversos estados de oxidação (+2 à +5), o vanádio é capaz de formar vários óxidos. Os óxidos VO, V₂O₃, VO₂ e V₂O₅ são exemplos de compostos nos quais o vanádio apresenta estado de oxidação simples. O vanádio também pode formar óxidos com estados de oxidação mistos com formulas gerais V_nO_{2n+1}, V_nO_{2n-1} (homóloga a série de fases de Magneli [1]) e V_nO_{2n-2} (fases de Wadsley [2]). O exemplo de um óxido da fase de Magneli é o composto V₆O₁₃ no qual o vanádio apresenta os estados de oxidação +4 e +5.

O uso mais comum do óxido de vanádio, em particular o pentóxido de vanádio (V_2O_5), é como catalisador na indústria química, como por exemplo, em reações de oxidação seletiva de hidrocarbonetos [3]. Outra aplicação para os pentóxidos de vanádio, de interesse do presente trabalho, é como cátodo em baterias de lítio [4].

Além do V_2O_5 , muitos outros óxidos de vanádio apresentam capacidade de intercalar íons de lítio reversivelmente e, portanto, podem ser utilizados em cátodos de células eletroquímicas. Entre eles, o V_6O_{13} é o que apresenta a melhor resposta eletroquímica, quanto a capacidade e desempenho, ao longo dos ciclos de carga e descarga [5, 6]. Desta forma, a tendência do desenvolvimento de pesquisas em óxidos de vanádio é direcionada ao estudo dos óxidos V_2O_5 e V_6O_{13} . Devido aos objetivos deste trabalho, a descrição dos óxidos de vanádio será restrita ao V_2O_5 .

A rede cristalina do pentóxido de vanádio tem simetria ortorrômbica, onde o átomo de vanádio encontra-se coordenado por cinco átomos de oxigênio no centro de uma pirâmide quadrada [7]. Algumas vezes o pentóxido de vanádio é descrito como um octaedro irregular tendo o vanádio ocupando o seu centro (fig. 2.1a) [8]. Nessa descrição, um dos átomos de oxigênio, chamado "vanadyl" (O12), localizado em um dos vértices na direção do eixo c (001), teria uma fraca ligação com o átomo de vanádio. Para este trabalho, será adotada a descrição de J. Galy [9] que relata que a distância entre o átomo de vanádio e o oxigênio "vanadyl" é muito longa para existir qualquer ligação entre eles e, portanto a estrutura deve ser descrita tomando-se por base uma pirâmide quadrada (Vanádio com coordenação 5). J. Galy [9] descreve o pentóxido de vanádio como uma estrutura lamelar simples (fig. 2.1b), onde cada lamela é formada por pirâmides quadradas que se agrupam duas a duas compartilhando cantos. Essas duplas se unem através do compartilhamento de arestas, estando os ápices das pirâmides apontados

alternativamente para cima e para baixo (fig. 2.1b). Essa disposição faz a estrutura se comportar como pirâmides de cantos compartilhados, duas a duas, formando cadeias em zig-zag (fig. 2.1c). As cadeias em zig-zag se estendem ao longo da direção **a** que compartilham os cantos com outras cadeias ao longo da direção **b** para formar as lamelas.

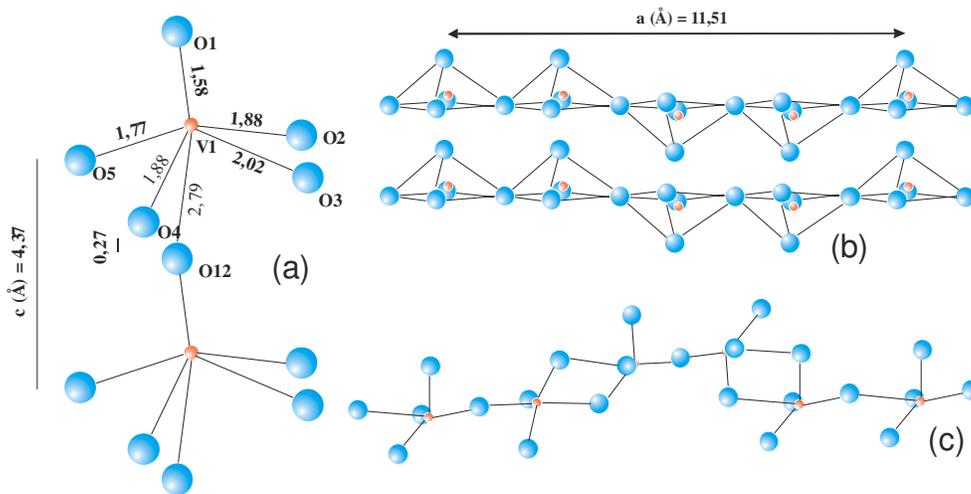


Figura 2.1: Estrutura do vanádio descrita através das (a) Pirâmides quadradas, (b) Lamelas e (c) cadeias em zig-zag. Os parâmetros de rede também estão representados na figura.

O átomo de vanádio devido a forte ligação covalente que estabelece com o oxigênio da ponta da pirâmide (O1) é empurrado para fora da base da pirâmide (fig 2.1a). Essa ligação por sua vez afasta o vanádio do oxigênio da direção oposta (O12), criando uma distância interatômica que afasta a possibilidade de ligação atômica entre V1-O12. A proximidade entre os oxigênios da base da pirâmide O2, O3, O4 e O5 e o do ápice da pirâmide adjacente O12 provoca uma repulsão entre eles afastando levemente a camada em 0,27 Å e provocando uma inclinação da ligação V1-O1. A distância entre os oxigênios se estabiliza a 3,003 Å onde as forças de Van der Waals atuam

[9]. O resultado final é a formação de uma estrutura lamelar, com túneis capazes de permitir uma fácil inserção e extração de íons de lítio [10].

O pentóxido de vanádio é estudado como cátodo de baterias desde o final da década de 70. Características como alta densidade de energia, fácil obtenção, alta capacidade de descarga (3,0 Li^+ por V_2O_5), baixa auto-descarga e sítios intersticiais que propiciam a difusividade dos íons de lítio, tornam o V_2O_5 um dos compostos mais estudados como cátodos de microbaterias [10-12]. A figura 2.2 apresenta uma ilustração da inserção de lítio nesta estrutura, através de uma representação microscópica de uma microbateria contendo o lítio metálico (anodo), e as estruturas do LiPON (eletrólito) e do V_2O_5 (catodo). Um íon de lítio é transferido do eletrólito para o catodo, alojando-se entre as lamelas da estrutura hospedeira (V_2O_5). Para fazer o balanceamento de cargas, um elétron do circuito externo (R) transfere-se para o catodo. O circuito externo, para compensar a carga perdida, recebe um elétron do anodo, que por sua vez transfere um íon de lítio para o eletrólito, neutralizando o sistema.

Quando a estrutura é amorfa ($\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$) os canais ficam aleatoriamente distribuídos. A consequência é o aumento da resistência ao fluxo de íons de lítio devido à falta de canais direcionados [10]. Esta resistência de polarização, abordada por Bates e colaboradores, é associada ao baixo coeficiente de difusão no material, da ordem de 10^{-15} - 10^{-12} cm^2/s [11].

Embora o V_2O_5 apresente boas características para utilização como catodo em baterias ou microbaterias, a capacidade de inserir e extrair íons de lítio é diminuída continuamente ao longo dos ciclos de carga e descarga devido ao aprisionamento dos íons de lítio na estrutura, principalmente nos pentóxidos com estrutura cristalina [10, 12-14]. Nos óxidos cristalinos ($\text{c-V}_2\text{O}_5$), a perda de desempenho está associada à ordem de longo alcance característica dos compostos cristalinos. Assim, o aprisionamento de um lítio na cela unitária de um $\text{c-V}_2\text{O}_5$, afetará

as vizinhanças dessa cela, e poderá induzir novos aprisionamentos afetando consideravelmente os canais necessários a difusão dos íons de lítio.

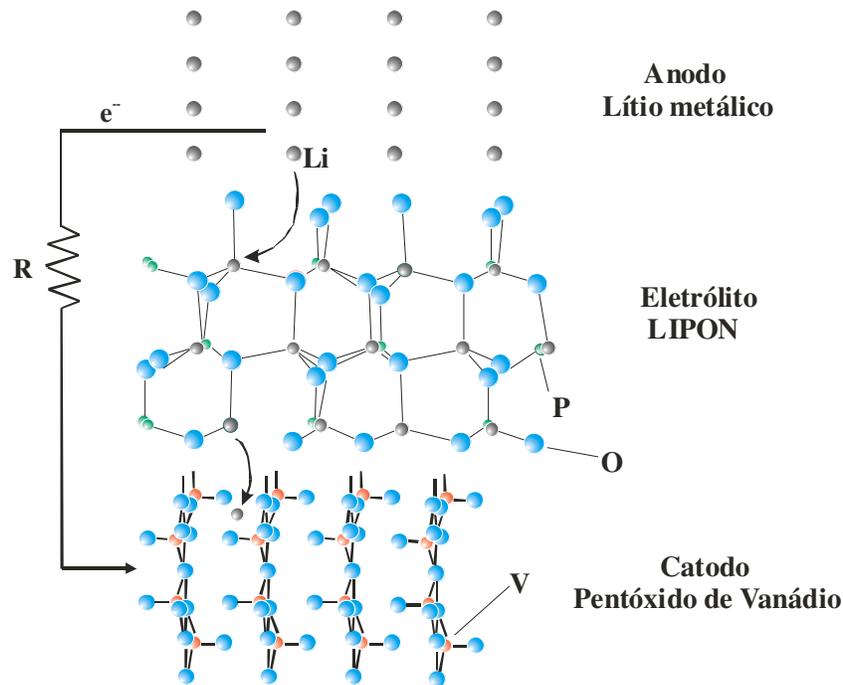


Figura 2.2: Célula Li/LIPON/ V_2O_5 [10].

Nos compostos amorfos ($a-V_2O_5$), a intercalação de lítio comporta-se como uma reação localizada, devido à ausência de ordem de longo alcance. A consequência é que as alterações estruturais indesejáveis são muito mais prejudiciais em sólido cristalino. Um resultado evidente da diferença entre as duas estruturas foi publicado por Sakurai e colaboradores [13] durante o estudo do cátodo $a-V_2O_5(-P_2O_5)$ (*bulk*). Nele o pentóxido de vanádio cristalino perde quase 80% do valor inicial próximo ao ciclo 300, enquanto o amorfo perde menos que 10%. Um melhor desempenho dos cátodos amorfos de V_2O_5 em relação aos cristalinos também foi verificado por

Ji-Guang Zhang e colaboradores [14] com estudos de filmes depositados por PLD (Pulsed Laser Deposition). Esses resultados motivam as pesquisas em pentóxido de vanádio amorfo.

Os motivos da perda de eficiência na intercalação de íons de lítio do α - V_2O_5 foram estudados por dois grupos de pesquisas, liderados por J. B. Bates [10] e H-K. Kim [12]. Ambos estudaram microbaterias Li/LiPON/ V_2O_5 . Bates verificou que a cela eletroquímica fabricada tinha uma resistência eletrônica de 5,1 K Ω após alguns ciclos de carga e descarga, mas que após o ciclo 500 a resistência apresentada era de 12 K Ω . Associando esse resultado com a perda contínua na capacidade de intercalar os íons lítios, Bates sugeriu que essa perda teria origem nas tensões estruturais (esforços localizados), geradas pela intercalação e de-intercalação dos íons de lítio. Esses esforços seriam capazes de provocar mudanças nas ligações estruturais, e o conseqüentemente o armadilhamento dos íons de lítios nessas regiões. Esses armadilhamentos imobilizam os íons de lítio bloqueando os canais de difusão pelos quais outros íons se deslocariam. H-K. Kim e colaboradores estudaram as microestruturas dos pentóxidos de vanádio amorfos em microbaterias, e verificaram que com o decorrer dos ciclos formações nanocristalinas aparecem na matriz amorfa do V_2O_5 após o ciclo 450. H-K. Kim sugeriu que as formações nanocristalinas seriam responsáveis pela degradação da capacidade. Logo, a partir do resultado de ambos os pesquisadores pode ser sugerido que as regiões de formações nanocristalinas são regiões de armadilhamentos de íons de lítio.

O processo de intercalação de íons de lítio no α - V_2O_5 envolve várias transformações de fases, as quais alteram as coordenações do lítio na estrutura. Logo no início da intercalação a fase α - $Li_xV_2O_5$ é formada. Essa fase apresenta pouca alteração em relação à fase ortorrômbica inicial do pentóxido de vanádio. Os íons lítio são inseridos entre as lamelas do V_2O_5 em sítios

prismáticos trigonais (fig. 2.3a). O limite da existência da fase é em $x = 0,1$. Acima desse valor a estrutura começa a passar por uma transformação $\alpha \rightarrow \epsilon$ que se completa em $x = 0,35$. A fase ϵ - $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ tem existência na composição com $0,35 \leq x \leq 0,70$. Na fase ϵ íons lítio continuam ocupando sítios prismáticos trigonais, mas agora a atração exercida pelos íons lítio nos oxigênios provoca uma deformação da estrutura que culmina no crescimento do parâmetro c , justamente devido ao crescimento do número de íons lítio entre camadas. Um encolhimento no parâmetro a também é observado. Essa mudança é atribuída ao “enrugamento” das lamelas devido a atração do oxigênio pelos íons de lítio [6, 9].

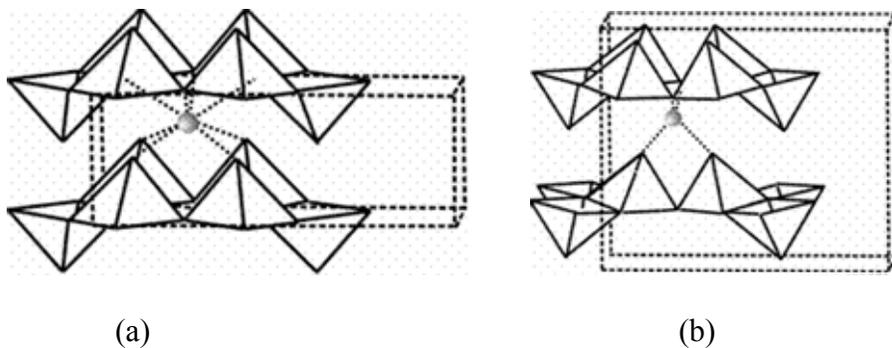


Figura 2.3: Sítios de ocupação dos lítios na fase (a) α -, ϵ - (prismas trigonais) e (b) δ - $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ (sítios tetraédricos).

Quando o $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ possui $0,90 \leq x \leq 1$, o composto encontra-se na fase δ . Nessa fase devido à necessidade de mais espaço para acomodar os íons lítio, as lamelas $[\text{V}_2\text{O}_5]_n$ são deslocadas alternadamente ao longo de $[001]$ por $c/2$. Os íons lítio agora são inseridos em sítios tetraédricos (fig. 2.3b). Uma outra característica é o maior “enrugamento” da estrutura e a duplicação do parâmetro c . Para $x \geq 1$ a estrutura passa por transformações irreversíveis e as

pirâmides quadradas se organizam alternadamente para cima e para baixo, formando a fase γ - $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$. Nessa fase, o lítio encontra-se octaédricamente coordenado pelo oxigênio. A última fase formada é ω - $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$. A fase ω começa a ser formada quando $x > 2$ e completa-se quando a composição $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ é alcançada. Essa fase possui estrutura semelhante ao NaCl e exibe uma boa reversibilidade em relação aos processos de inserção e extração de lítios [6, 9, 15].

A inserção de um íon lítio por unidade de V_2O_5 fornece uma capacidade específica (teórica) de 147 mAh/g. Considerando a densidade teórica do pentóxido de vanádio ($3,35 \text{ g/cm}^3$), a capacidade volumétrica corresponde a $49 \text{ } \mu\text{Ah/cm}^2\text{-}\mu\text{m}$. A curva potencial versus número de íons intercalados no c- V_2O_5 é apresentada na figura 2.4. Os patamares representam as regiões de transformações de fase da estrutura discutidas acima. O potencial inicial do c- V_2O_5 é aproximadamente 3,6 V vs. Li, e a inserção de 3 íons lítio na estrutura provoca uma mudança de potencial para 1,5 V vs. Li.

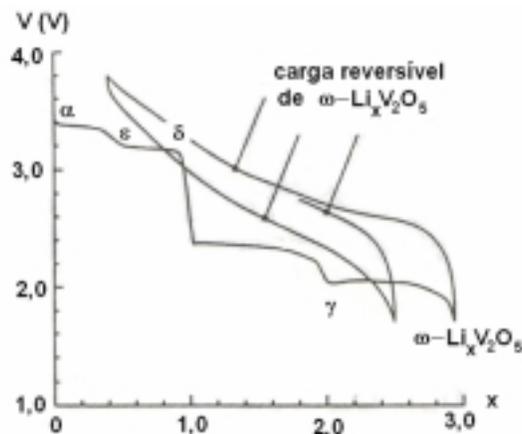


Figura 2.4: Potencial versus número de íons lítio intercalados no c- V_2O_5 [6].

As transformações de fase que ocorrem até a inserção de 1 íon lítio são completamente reversíveis com a extração. No entanto a inserção de 3 íons lítio provoca uma transformação irreversível da fase ω - $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ (estrutura tetragonal). Nessa fase a estrutura continua comportando-se como um composto de intercalação, mas em relação aos 3 íons lítio inseridos apenas 2,8 íons de lítios podem ser extraídos. Com a alteração da fase o perfil da curva muda, se torna monotônico e semelhante a dos processos de inserção e extração via formação de uma solução sólida. O potencial da cela carregada também se altera para 4,0 V vs. Li.

2.2. Óxido de cobre

Os óxidos de cobre são utilizados como agente fungicida e antimicrobiano para sementes, como matizes em vidros, esmaltes e porcelanas, e como tintas anti-sujeira [16, 17]. Na área de pesquisa os óxidos de cobre têm destaque em compostos supercondutores de alta T_c [18, 19]. Na área de baterias de lítio, Poizot e colaboradores [20] demonstraram a capacidade do óxido de cobre em inserir e extrair íons de lítio reversivelmente, muito embora não possuísse sítios capazes de fazê-lo comportar-se como um composto de intercalação.

Os óxidos de cobre, em geral, são encontrados em duas diferentes composições, o óxido cúprico (Cu_2O), que possui estrutura cúbica, e o óxido cuproso (CuO), que possui estrutura monoclinica. A formação de óxidos de estados de oxidação mistos, como o Cu_3O_2 , também já foi registrada [21, 22]. O estado de oxidação +3, no cobre, também foi encontrada em ligações Cu-O em óxidos supercondutores, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [23].

Na composição Cu_2O , os íons oxigênio ocupam o centro e os vértices de uma cela unitária cúbica, os átomos de cobre ocupando quatro dos oito interstícios tetraedrais [18]. Na estrutura os íons de cobre têm dois oxigênios vizinhos, enquanto o oxigênio é coordenado tetraédricamente pelo cobre (fig. 2.5a). Na composição CuO , os átomos de cobre estão no centro de um retângulo contorcido de oxigênio em uma coordenação co-planar, e o oxigênio está no centro de um tetraedro distorcido (fig. 2.5b) [19].

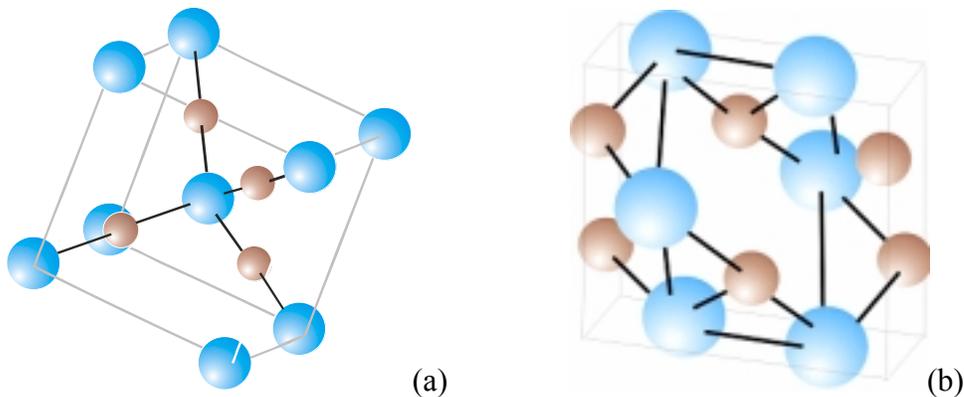


Figura 2.5: Representação das estruturas (a) cúbica, Cu_2O , e (b) monoclinica, CuO , dos óxidos de cobre. A esfera maior representa o oxigênio.

A estrutura do CuO é formada com a configuração eletrônica $3d^9$ para o íon cobre e é considerado um semiconductor com defeitos tipo p (falta de oxigênio) com uma largura de banda de 1,4 eV e ordenamento antiferromagnético [24, 25]. O CuO possui uma densidade de $6,3 \text{ g/cm}^3$ [26], e apresenta uma resistividade de $500 \text{ } \Omega\text{cm}$ (temperatura ambiente) [27]. Em filmes finos em geral essas propriedades são alteradas. Em relação a condutividade elétrica, estudos realizados por V. F Drobny e D. L. Pulfrey [25] utilizando técnicas de deposição sputtering reativo, dc e rf, encontraram um resistividade entre 0,1 e $100 \text{ } \Omega\text{cm}$ para o CuO entre temperaturas de -150 a

20°C. Muito embora eles não soubessem explicar o motivo da baixa resistividade sugeriram a possibilidade de estar relacionada ao material não estequiométrico ou a condução no contorno de grão. Eles também demonstraram que a pressão parcial de oxigênio afeta o valor da condutividade e que os filmes preparados em r. f. apresentam melhor condutividade. O valor da condutividade medida por V. F Drobny e D. L. Pulfrey para filmes de CuO está de acordo com a condutividade obtida por E. M. Alkoya e P. J. Kellya [28].

Um outro uso para os óxidos de cobre é como cátodo em baterias primárias de lítio. Sua aplicação encontra justificativa na alta capacidade específica apresentada. Células de Li/CuO possuem densidade de energia de 300 Wh/Kg e 600 Wh/dm³ e uma capacidade teórica de 4,26 Ah/cm³ (426 μAh/cm²-μm) e 670 mAh/g. A célula tem um potencial de circuito aberto de 2,25 V e opera entre 1,2-1,5V vs Li [29, 30]. O óxido de cobre apresenta alta estabilidade nos eletrólitos orgânicos dada sua baixa solubilidade [31]. Este comportamento lhe garante uma baixa auto-descarga, menor que 1% por ano a temperatura ambiente, podendo, portanto ser armazenado por longos períodos [29, 31].

O óxido de cobre também pode ser utilizado em baterias a altas temperaturas. Ritchie e Mullins [32] usando eletrólitos de sais fundidos e anodo composto por fluoreto, cloreto e brometo de lítio, em temperaturas entre 530-600°C, testaram catodos de CuO a uma corrente constante de 100 mA/cm² obtendo uma capacidade específica de descarga de 277,8 mAh/g. A curva de descarga apresenta dois patamares em altas temperaturas. Em temperatura ambiente é observado apenas um patamar [29].

As reações eletroquímicas do óxido de cobre são de difícil entendimento devido aos vários mecanismos de redução possíveis. Ikeda e Narukawa [33] identificaram, através da

difração de raios-X, a existência cada vez maior de cobre metálico à medida que o cátodo era descarregado. Baseado também em microanálises, concluíram que o processo de redução que ocorria no cátodo de cobre seria representado pela equação,



Essa é a mais simples das reações sugeridas para o CuO.

O estudo de Matsuda e colaboradores [34] identificou a presença do óxido Cu₂O em valores que também aumentavam gradativamente com a descarga. O cobre metálico aumentava em detrimento da diminuição do Cu₂O. Foi sugerido que o processo ocorre em duas etapas, segundo as equações,



Bates e Jumel [35] através das evidências analíticas da existência do óxido de cobre I e do óxido de lítio, propuseram que a descarga deveria ter início com a reação da equação (1), sendo a (2) a menos provável. Então eles sugerem que logo após a formação do cobre metálico tem início à reação₂



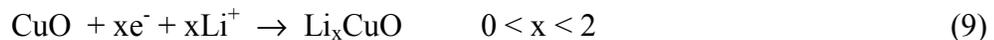
Bates e Jumel afirmam que também seriam possíveis as equações abaixo,





Por fim, os autores concluíram que o cátodo CuO totalmente descarregado deve conter apenas Li₂O e Cu.

Em artigo escrito por Novák [36], fica evidente a dificuldade que se tem para identificar estes mecanismos. O autor discorda quanto ao processo inicial da inserção dos íons de lítio no CuO, e sugere em seu trabalho que o processo ocorre por uma intercalação dos íons de lítio no reticulado do óxido de cobre. Sua idéia é baseada no comportamento distinto dos íons de Li⁺ e Na⁺ em experimentos eletroquímicos semelhantes. A observação de uma queda ôhmica maior e uma lenta inserção dos íons de Na⁺ em curvas de carga e descarga o induziu a idéia de difusão iônica. A falta de similaridade entre as curvas de descarga e a redução do átomo de cobre nas curvas voltamétricas do CuO e Cu₂O, levou-o a concluir que ao invés da equação 2, o sistema deveria seguir o seguinte processo de intercalação:



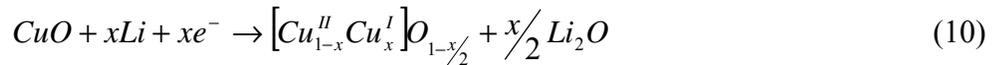
Sugere, ainda, que é a intercalação que irá desintegrar o material, seguindo-se então todas as possíveis reações já comentadas, para formar Cu, Li₂O e Li₂O₂.

Novák [36] encerra a discussão comentando que a não existência de sítios intersticiais para a inserção do íons lítio é um fator que não contribui para o processo de intercalação, no entanto, como em outros compostos da literatura (Mn₃O₄ e Fe₃O₄), os íons de Cu⁺ podem ter sido deslocados para outras regiões do cristal (sítios tetraédricos).

Podhajecky e Scrosati [37] produziram CuO por diferentes métodos para verificar a dependência desse óxido com a morfologia. Eles observaram que a estrutura do CuO não permite uma rápida difusão dos íons de lítio. Por consequência, o processo inicialmente é governado pela superfície que intercala os íons, segundo a equação 9, até a exaustão. Como Novák, eles aceitam que existe um processo de intercalação, no entanto limitado a superfície, e que após a exaustão as reações das equações 1, 2 e 8 iniciam. A intercalação continua ocorrendo, mas através dos íons lítio que difundem para outras regiões do óxido de cobre. Os dois processos, de intercalação e transformação estrutural, seriam responsáveis pela formação de dois patamares geralmente encontrados durante às reações eletroquímicas, principalmente em altas temperaturas. O primeiro processo tem potenciais entre 2,3 e 1,3 V vs. Li, e o segundo em torno de 1,3 V vs. Li. Em seu trabalho, Podhajecky e Scrosati apresentam claras mudanças nos perfis das curvas cronopotenciométricas com a mudança na forma de obtenção das amostras, especificamente na altura dos patamares e na capacidade de inserção. Podhajecky e Scrosati [37] também realizaram voltametrias cíclicas nesses filmes por 300 ciclos, utilizando apenas 0,32 % da capacidade teórica do CuO, sem perda na capacidade de inserção dos íons de lítio.

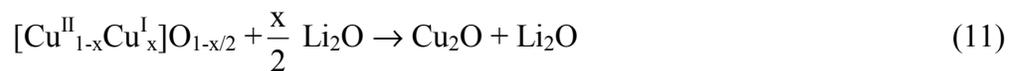
Recentemente o grupo de J-M Tarascon tem conseguido (através de análises de medidas de transmissão eletrônica e raios-X em diferentes etapas da inserção e extração) grandes avanços para elucidar as reações de inserção e extração de íons lítios em óxidos de cobre, e em diversos artigos propôs um conjunto de mecanismos mais sólidos. O grupo também demonstrou a viabilidade de utilização destes compostos como eletrodos em baterias recarregáveis de lítio. Em um de seus principais trabalhos para o óxido de cobre, Débart e colaboradores [38] dividiram os processos de inserção em CuO em quatro etapas. A primeira é caracterizada por “ Li_xCuO ” $0 \leq x$

$\leq 0,4$ com um patamar em 2,1 V vs. Li. Nessa etapa o processo de inserção em CuO é caracterizado por uma curva em forma de S que reage com até $0,4 \text{ Li}^+$. A curva está relacionada a um processo de formação de uma solução sólida, provocada pela inserção dos íons de lítio, e é acompanhada de uma forte tensão na estrutura. A tensão induz a criação de vacâncias de oxigênio e a redução dos íons cobre +2 para +1, segundo a reação,



A formação do óxido de lítio ocorreria na superfície das partículas e seria consequência da saída do oxigênio da estrutura. Muito embora tenham sido criadas vacâncias de oxigênio, a estrutura CuO ainda é preservada.

A segunda etapa “ Li_xCuO ” $0,4 \leq x \leq 0,8$, patamar em 1,6 V vs. Li, é associada a um processo de transformação de fase. Devido a forte tensão, provocada pela inserção de lítios, o número de vacâncias de oxigênio continua crescendo, provocando o colapso da estrutura e a formação da estrutura Cu_2O . O processo pode ser descrito pela reação,



A terceira parte do processo “ Li_xCuO ” $0,8 \leq x \leq 2$ apresenta patamar em 1,3 V vs. Li. Nessa etapa o óxido de cobre é totalmente reduzido e observa-se a presença de Cu e Li_2O . A equação mais adequada para esse processo é citada em um outro trabalho do grupo [39], relacionado a reduções do Cu_2O em Cu e Li_2O . O potencial de redução encontrado está localizado em 1,4 V vs. Li. No entanto, a equação (12) é bastante representativa para o processo,



Por fim, a etapa 4, Li_xCuO $2 \leq x \leq 4$ (potencial entre 1,3 e 0 V vs. Li) é caracterizada por ser uma inserção extra de íons lítio na estrutura. Barbara Laik e colaboradores [39], através de estudos com microbalança de quartzo, propuseram que a capacidade extra pode estar relacionada a efeitos capacitivos ou degradações das moléculas do solvente no eletrólito. A degradação permitiria a redução e o movimento de radicais livres dentro do eletrólito. Esse movimento é seguido por recombinação e polimerização desses radicais. A formação dessa camada orgânica, a qual é considerada uma interface sólida eletrolítica (SEI- Solid Electrolyte Interphase, traduzida como interface sólida eletrolítica, ISE), foi observada em outros trabalhos do grupo [38, 40]. Eles identificaram que essa camada é formada ao redor da partícula de partida, que foi reduzida para cobre metálico e óxido de lítio, durante o processo de descarga, mas que se dissolve entre 0 e 1,5 V vs. Li no ciclo de carga sendo, portanto, um processo reversível. A extensão do último processo de descarga ($2 \leq x \leq 4$) é atribuída à atividade catalítica do cobre formado, bem como ao tamanho das partículas de partida. O processo de redução do óxido de cobre é acompanhado por uma completa transformação do composto inicial. Essa transformação ocorre à custa da subdivisão das partículas iniciais, que ao final do processo de descarga encontra-se na forma de nanogrãos [40].

A subdivisão das partículas é colocada como um fator fundamental para a melhor reversibilidade do processo. Eles propõem existir um tamanho ideal de partícula para ser subdivida e alcançar um melhor desempenho do eletrodo.

Durante o processo de extração dos íons de lítio todo óxido de lítio é consumido, o óxido de cobre é recuperado, nas estruturas CuO e Cu_2O , e uma certa quantidade do cobre metálico ainda permanece [38].

Grugeon e colaboradores [40] afirmam que o óxido de lítio, bem como o óxido de cobre, não teria condições termodinâmicas de apresentar um comportamento reversível, e que processo redox apenas é possível graças a um conjunto de fatores próprios da superfície do material e da sua interface com o eletrólito. Um ponto crucial, como mencionado acima, seriam as formações dos nanogrãos de cobre. O outro teria explicação no comportamento catalítico do cobre, e a formação da camada parecida com a ISE. Como nas reações em química orgânica, o cobre (agindo como catalisador) ativaria as moléculas do solvente. Essa, por sua vez, facilitaria o processo de transferência de carga, tornando possível o processo de oxidação.

Muito embora o grupo de Tarascon tenha dado passos fundamentais no entendimento dos processos eletroquímicos e estruturais que ocorrem nos óxidos de cobre, o grande número de reações possíveis para esses compostos deixa dúvidas quanto à possibilidade delas ocorrerem de uma forma única. Possivelmente características estruturais, morfológicas e superficiais são fundamentais no mecanismo das possíveis reações, principalmente em filmes, cujas contribuições na literatura são inexistentes.

2.3. Bronzes de Vanádio

Os bronzes, com fórmula geral M_xTO_y , são compostos que possuem átomos metálicos M inseridos em uma estrutura TO_y . Os átomos M são ionizados na estrutura de modo que seus elétrons são introduzidos nos orbitais d dos átomos T. Em consequência, os átomos T passam para estados mais baixos de oxidação [41]. Em geral os bronzes são obtidos em compostos

dotados de sítio intersticiais. Quando esses compostos (TO_y) são formados na presença dos átomos (M), a estrutura tende a se reorganizar e formar uma nova fase M_xTO_y capaz de abrigar os átomos M em canais ou túneis (formação das estruturas abertas) [42].

Os elétrons introduzidos na matriz TO_y podem apresentar dois comportamentos: ou fiquem localizados, resultando em semicondutores, ou de-localizados, resultando em condutores. Logo, uma das primeiras propriedades afetadas devido à incorporação dos elementos M em um matriz TO_y é a condutividade, que aumenta com o aumento da quantidade do metal no composto. Um decréscimo da energia de ativação do composto também é observado [41]. A dependência da estrutura com a composição faz os bronzes apresentarem mudanças em suas propriedade elétricas, tornando-os aptos a aplicações em displays eletrocromicos, sensores de pH e cátodos em baterias [9, 41].

Bronzes de pentóxido de vanádio são conhecidos por apresentarem várias estruturas e diversas fases em uma mesma matriz $M_xV_2O_5$. A estrutura lamelar do pentóxido de vanádio e o próprio tamanho do íon vanádio permitem que os metais inseridos possam ocupar diversos tipos de sítios (cúbicos, octaédricos, piramidais quadrados, prismáticos trigonais e prismáticos romboédricos). A ocupação desses sítios e a formação da fase dependerão do tamanho e da quantidade do elemento M inserido [9, 41, 43, 44].

As estruturas dos bronzes de vanádio podem ser formadas por lamelas simples [V_2O_5] (ex. α - $M_xV_2O_5$ para $x \leq 0.1$, α' - $Na_xV_2O_5$, γ -, ϵ - e δ - $Li_xV_2O_5$), lamelas duplas (ex. δ - $Ag_xV_2O_5$), misturas de lamelas duplas e zig-zag (ex. τ - $Na_{0,70}V_2O_5$) e redes tri-dimensionais (ex. β' - $Li_xV_2O_5$) [9].

Bronzes formados por lamelas simples são obtidos apenas com a incorporação de metais alcalinos e alcalinos terrosos com baixo raio iônico, como Li, Na, Mg e Ca. Apenas a fase α - $M_xV_2O_5$, com $x \leq 0,1$, é possível para qualquer elemento [9]. Essas estruturas foram relatadas anteriormente na seção referente ao óxido de vanádio. Com o aumento do tamanho do íon M, a matriz V_2O_5 sofre distorções que não permitem que espaços adjacentes entre duas camadas sejam ocupados simultaneamente. Essa organização da estrutura faz com que duas camadas adjacentes se aproximem e formem camadas duplas através de deslizamentos das pirâmides quadradas $[VO_5]$. Três formas de deslizamentos são possíveis. Um deles provoca a formação de uma dupla camada em zig-zag, que ocorrendo com um outro deslizamento origina fases como τ - $Na_{0,70}V_2O_5$. As redes tridimensionais, também formada pelos deslizamentos, exibem túneis paralelos a $[010]$, os quais são preenchidos pelos metais M [9].

Os bronzes de vanádio $Cu_xV_2O_5$ podem ser encontrados em 3 fases distintas: α — $0 < x \leq 0,02$, ortorrômbica; β — $0,26 \leq x \leq 0,64$, monoclinica; ϵ — $0,85 \leq x \leq 1$, monoclinica [44].

A estrutura α é comum à estrutura α - $Li_xV_2O_5$ abordada anteriormente (seção 2.1). A estrutura β - $M_xV_2O_5$ foi determinada por A. D. Wadsley [42]. Na direção x, a estrutura β (figura 2.6) é formada por octaedros distorcidos (três), no qual o átomo de vanádio ocupa a posição central, unidos aos pares. Os pares estão unidos pelas bordas e compartilham também as bordas para formar cadeias em zig-zag. Nessa organização os átomos de vanádio estão sobre o plano paralelo a (010) e separados por $b/2$. As cadeias de octaedros são unidas ao longo do eixo z pelos cantos a cada dois pares de estruturas octaédricas. Ao longo do eixo y, a fase β fica unida através das pirâmides e de pares de bipirâmides trigonais invertidas e unidas pela borda. As bipirâmides também se estendem ao longo do eixo-x e aos octaedros pelas bordas.

A disposição desses átomos permite a obtenção de uma estrutura aberta, ou túnel, capaz de alojar os átomos M em duas filas. Nessas filas eles estão coordenados por oito átomos, sendo seis átomos de oxigênio formando um prisma trigonal, um outro oxigênio no centro de uma das faces do prisma, e um outro metal M em uma outra face do prisma. Em um mesmo túnel, no plano y-z, os átomos M só podem ocupar essas posições alternadamente. Os sítios são ocupados aleatoriamente na estrutura, e estão completamente ocupados quando $x = 0,33$. Entretanto, em alguns sistemas, formados por pequenos cátions ($M = \text{Cu}, \text{Li}, \text{Ag}$ e Na), sítios alternativos são possíveis e o valor de x (em $\text{M}_x\text{V}_2\text{O}_5$) pode ser maior que 0,33. Nos bronzes de vanádio-cobre esses novos sítios podem permitir uma composição até $\text{Cu}_{0,64}\text{V}_2\text{O}_5$ [45].

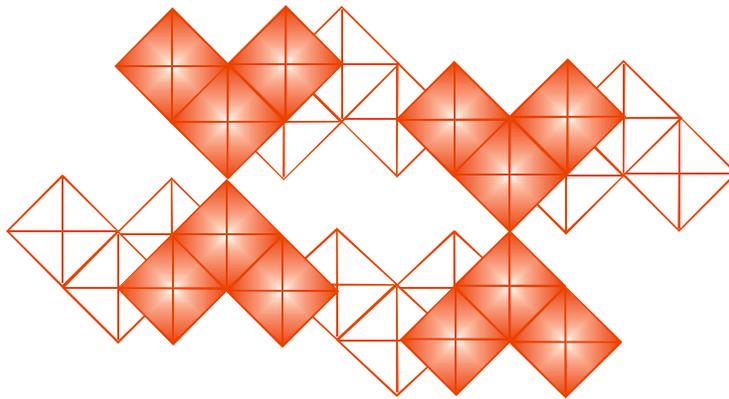


Figura 2.6: Fase β - $\text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5$

No bronze $\text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5$ os sítios alternativos são os tetraédricos, deslocados de $\pm b/2$ dos sítios de coordenação oito. A ocupação desses sítios é possível devido a uma menor repulsão eletrostática entre os íons de cobre e uma maior atração entre os íons de cobre e o oxigênio em coordenações tetraédricas. Outro motivo é a maior distância entre os átomos Cu em um mesmo

túnel que possibilitaria a ocupação simultânea dos sítios intersticiais (conseqüentemente a possibilidade de um valor x igual a 0,64) [45]. A estrutura β - $\text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5$ é relacionada a estrutura β' - $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ com diferentes organizações do metal dentro do tetraedro [45], tanto que a estrutura muitas vezes é tratada por β' - $\text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5$ [46].

A fase ϵ - $\text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5$ (fig. 2.7) também pode ser descrita através de octaedros distorcidos com o vanádio ocupando a posição central. Os octaedros se agrupam em grupos de quatro compartilhando arestas ($b = 0$). No agrupamento os octaedros permanecem em pares e organizados como uma fila em zig-zag. Novamente através de um compartilhamento de arestas os quatro octaedros se unem a outros quatro deslocados de $b/2$. Estes se agrupam em outros quatro novamente em $b = 0$, e assim, formam duplas camadas paralelas ao plano a - b . Os átomos de cobre estão inseridos entre essas camadas em dois sítios diferentes, um do tipo octaédrico e outro de coordenação quatro num formato de um paralelogramo deformado. Os octaedros se estendem ao longo do eixo y através do compartilhamento de arestas [47].

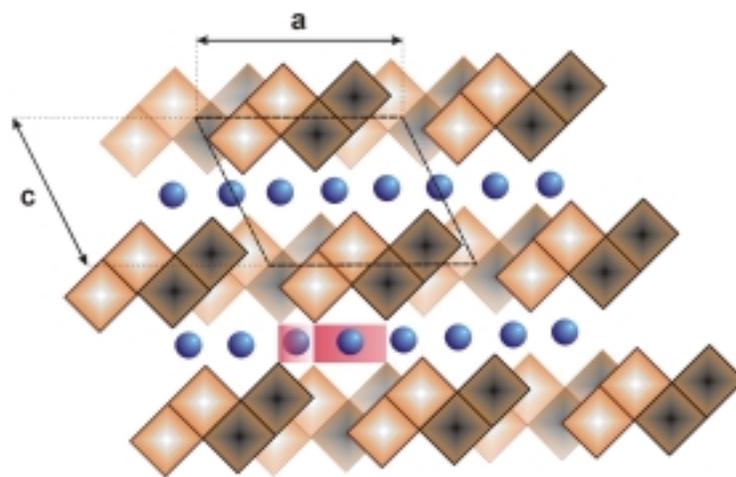


Figura 2.7: Fase ϵ - $\text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5$

A fase β - $\text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5$, assim como as fases β e β' - $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$, inicialmente foram consideradas como fases que apresentam grandes deficiências em oxigênio. T. Mori e colaboradores [48] consideram como bronzes compostos com fórmula geral β - $\text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_{5-y}$, e deficiência de oxigênio na faixa $0 \leq y \leq 0,2$. No entanto, Y. Kanke e colaboradores [46] perceberam que não se tratava de uma deficiência mas sim de uma nova série de bronzes de vanádio com o lítio e o cobre. Essa nova família seria reconhecida pela composição $(\text{Li}, \text{Cu})_x\text{V}_{6n}\text{O}_{15n-m}$, onde $n \geq m$, (como $\text{Cu}_x\text{V}_9\text{O}_{22}$ e $\text{Cu}_x\text{V}_{12}\text{O}_{29}$) [46, 49]. Esses bronzes se diferenciam das estruturas dos bronzes β - $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$, definidos por Wadsley [42], por apresentarem diferentes túneis, e conseqüentemente diferentes sítios intersticiais para a inserção dos íons de lítio (Figura 2.8) [46].

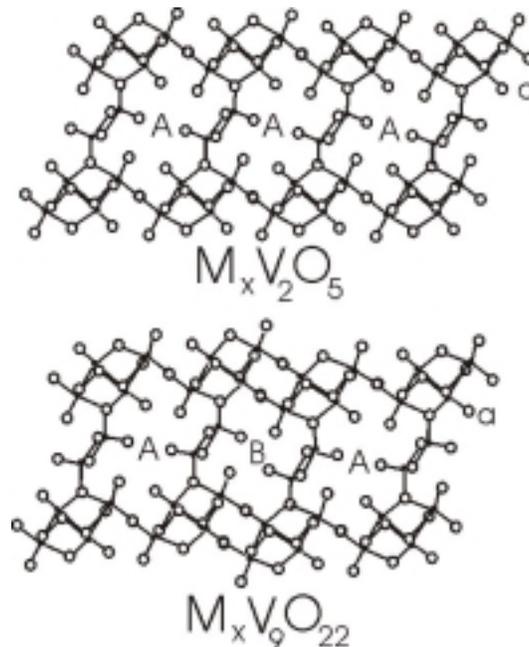


Figura 2.8: Disposição dos túneis nas fases $M_x\text{V}_2\text{O}_5$ e $M_x\text{V}_{6n}\text{O}_{15n-m}$, onde $n \geq m$ ($\text{Cu}_x\text{V}_9\text{O}_{22}$). Na fase $M_x\text{V}_{6n}\text{O}_{15n-m}$ é encontrado um túnel a mais do que na fase $M_x\text{V}_2\text{O}_5$.

Uma outra série de bronzes de vanádio cobre $M_xV_{2n}O_{4n+3}$ foi sugerido por J. Galy and Lavaud [50], após a determinação da estrutura $Cu_{2.33}V_4O_{11}$. A estrutura dessa nova série de bronzes caracteriza-se pela estrutura lamelar $(V_4O_{11})_n$ contendo átomos de cobre em dois diferentes estados de oxidação, Cu^+ e Cu^{2+} , localizado entre as camadas.

Essas variações de fases apresentadas pelos bronzes de vanádio à medida que se altera a quantidade do metal M na estrutura TO_y tem como consequência mudanças nas propriedades elétricas e eletroquímicas do material. Recentemente, vários bronzes de vanádio tem sido estudados objetivando analisar seu desempenho como cátodos de baterias de lítio (“bulk” ou filmes finos), com destaque aos bronzes de composição $M_xV_2O_5$, com M = Ni, Co, Cu, Mn, Ag e Pt [51-53]. Várias técnicas são utilizadas na obtenção dos bronzes; as mais utilizadas são as técnicas de síntese xerogéis e co-sputtering. Em geral o desempenho dos bronzes é melhor do que do pentóxido de vanádio.

O principal argumento utilizado para o uso de bronzes de vanádio é a melhoria da condutividade elétrica do material, e conseqüentemente a melhoria da difusividade dos íons de lítio. Em um estudo sobre filmes xerogéis de bronzes de vanádio utilizando cobre ou prata, F. Coustier e colaboradores [54] demonstraram que a condutividade elétrica aumentava em até três ordens de grandeza com o acréscimo do metal M. O coeficiente de difusão teve seu valor aumentado em dez vezes. No entanto, no trabalho de F. Coustier [54] embora o bronze de vanádio-prata apresentasse uma melhor condutividade, foi o bronze de vanádio-cobre que apresentou melhor desempenho em relação aos ciclos galvanostáticos. Esse resultado significa que a melhoria de desempenho não está relacionado apenas a melhoria de condutividade, mas também a capacidade de redução e oxidação dos íons metálicos, visto que os íons de cobre em $Cu_xV_2O_5$ são eletroquimicamente ativos nos processo de inserção e extração de lítio [51].

Trabalhos que utilizam filmes (Ag, Cu e Pt)-V₂O₅ depositados via técnica co-sputtering [52, 53, 55] demonstram que filmes de pentóxido de vanádio degradam mais rapidamente que os bronzes. Alguns bronzes conseguiram atingir quatrocentos ciclos de carga/descarga com a capacidade de próxima a do valor inicial. Filmes de Ag_xV₂O₅ apresentaram ainda um acréscimo de 50% em relação à carga inicial do V₂O₅.

2.4. Óxidos Complexos

Além dos bronzes (Cu_xV₂O₅), os óxidos complexos (n(CuO)·V₂O₅), também apresentam a capacidade de reduzir os íons de cobre e vanádio durante os processos de inserção de íons lítio na estrutura. Esses óxidos foram bastante estudados em meados da década de 90 por M. Eguchi e colaboradores [56-59]. Várias composições foram estudadas, entre elas CuV₂O₆ (n = 1), α, β-Cu₂V₂O₇ (n = 1), Cu₅V₂O₁₀ (n = 5) e Cu₁₁V₂O₂₆ (n = 11/3). O objetivo dos trabalhos foi identificar a redução das espécies durante a intercalação de íons de lítio. Análises de difração de raios-X e ressonância paramagnética eletrônica (EPR) foram usadas para os estudos. Nestes compostos em geral, o cobre ou está coordenado por cinco oxigênios formando bipirâmides trigonais (CuO₅) ou por seis, formando octaedros (CuO₆). Essas formações compartilham arestas e faces ao longo de um plano e são cruzados por grupos VO₄, VO₅ e/ou VO₆ que ligam essas cadeias. Nos óxidos complexos o vanádio possui o estado de oxidação +5 e o cobre +2.

Os autores relatam, para todos os óxidos complexos estudados, que os processos de inserção eletroquímica dos íons de lítio iniciavam com a redução dos íons de cobre (Cu²⁺), em

preferência aos íons de vanádio (V^{5+}). A extensão das reduções (número de íons de lítio inseridos por molécula) dependia da estrutura de cada óxido formado.

Análises galvanostáticas foram realizadas em óxidos $Cu_5V_2O_{10}$ [58]. O óxido apresentou um potencial inicial entre 3,3 e 3,4 V vs. Li e foi descarregado até o potencial de 1,5 V vs. Li. A curva galvanostática apresentou uma alta queda ôhmica característica de filmes com baixa condutividade eletrônica. A curva galvanostática apresentou também dois patamares de redução, o primeiro em 2,5 V vs. Li, cuja extensão dependia da densidade da corrente utilizada, e o segundo patamar em 2,3 V vs. Li.

2.5 Óxidos mistos

As composições e estado de oxidação das amostras que não se encaixaram em nenhuma das classes de óxido de cobre e vanádio conhecidas (ex. bronzes e vanadatos) foram consideradas no âmbito deste trabalho como óxidos mistos, $Cu_xV_yO_z$.

2.6 Referências

[1] A. Z. Moshfegh, A. Ignatiev. Formation and characterization of thin film vanadium oxides: Auger electron spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, X-ray diffraction, scanning electron microscopy, and optical reflectance studies. *Thin Solid Films*, v. 198, (1-2), pp. 251-268, 1991.

-
- [2] S. Surnev, M.G. Ramsey, F.P. Netzer. Vanadium oxide surface studies. *Progress in Surface Science*, v. 73, 94-8), pp. 117–165, 2003.
- [3] C. B. Rodella. *Preparação e caracterização de V₂O₅ suportados em TiO₂*. Faculdade de Ciência e Engenharia de Materiais, USP/São Carlos, 2001, 136 p. Tese de doutorado.
- [4] <http://www.panasonic.com/industrial/battery/oem/chem/lith/vana.htm>.
- [5] D. W. Murphy, P. A. Christian, F. J. Disalvo, J. N. Carides and J. V. Waszczak. Lithium Incorporation by V₆O₁₃ and related Vanadium (+4, +5) Oxide Cathode Materials. *Journal of Electrochemical Society*, v. 128, (10), pp. 2053-2060, 1981.
- [6] M. S. Whittingham. The relationship between structure and cell properties of cathode for Lithium batteries. *Lithium Ion Batteries: fundamentals and performance*. Editado por M. Wakihara and O. Yamamoto. Wiley-VCH, pp. 49-66, 1998.
- [7] C. R. Aita, M. L. Kao. Low-temperature oxidation of nonstoichiometric deposited vanadium pentoxide . *Journal of Vacuum Science & Technology A*, v. 5, (4), pp. 2714-2717, 1987.
- [8] A. Talledo, C. G. Granqvist. Electrochromic vanadium-pentoxide-based films: Structural, electrochemical, and optical properties. *Journal of Applied Physics*, v. 77, (9), pp. 4655-4666, 1995.
- [9] J. Galy. Vanadium pentoxide and vanadium-oxide bronzes structural chemistry of single (s) and double (d) layer M_xV₂O₅ phases. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 100, (2), pp. 229-245, 1992.
- [10] J. B. Bates, G. R. Gruzalski, N. J. Dudney, C. F. Luck, X. H. Yu. Rechargeable Thin Film Lithium Microbatteries. *Solid State Technology*, v. 36, (7), pp. 59-64, 1993.

-
- [11] J. B. Bates, N. J. Dudney, D. C. Lubben, G. R. Gruzalski, B. S. Kwak, X. -H. Yu, R. A. Zuhr. Thin-film rechargeable lithium batteries. *Journal of Power Sources*, v. 54, (1), pp. 58-62, 1995.
- [12] H-K. Kim, T-Y. Seong, Y. S. Yoon. Structural study of amorphous vanadium oxides films for thin film microbattery. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, v. 21, (2), pp. 754-759, 2003.
- [13] Y. Sakurai, S. Okada, J. Yamaki, T. Okada. Electrochemical behavior of amorphous V₂O₅(-P₂O₅) cathodes for lithium secondary batteries. *Journal of Power Sources*, v. 20, (3-4), pp. 173-177, 1987.
- [14] J-G Zhang, M. McGraw, J. Turner, D. Ginley. Charging capacity and cycling stability of VO_x films prepared by pulsed laser deposition. *Journal of Electrochemical Society*, v. 144, (5), pp. 1630-1634, 1997.
- [15] C. Julien, G. A. Nazri. *Solid-State Batteries, Materials design and optimization*. Kluwer Academic Publishers, USA, 1994.
- [16] http://www.copper.org/applications/compounds/other_compounds.html, dez./2006.
- [17] <http://www.nanoinvestornews.com/modules.php?name=News&file=article&sid=1880>
- [18] P. A. Cox, V. E. Henrich. *The surface science of metal oxides*. Cambridge University Press, USA, 1994.
- [19] S. Asbrink, A. Waskouska. CuO: X-ray single-crystal structure determination at 196 K and room temperature. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 3, pp. 8173-8180, 1991.

-
- [20] P. Poizot, S. Laurelle, S. Grugeon, L. Dupont, J-M. Tarascon. Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries. *Nature*, v. 407, (6803), pp. 496-499, 2000.
- [21] M. Lenglet, K. Kartouni, J. Machefer, J. M. Claude, P. Steinmetz, E. Beauprez, J. Heinrich, M. Celati. Low temperature oxidation of copper: The formation of CuO. *Materials Research Bulletin*, v. 30, (4), pp. 393-403, 1995.
- [22] D. E. Mencer, M. A. Hossain, J. R. Parga e D. L. Cocke. Cu₃O₂ evidence from linear sweep voltammetry data. *Journal of Materials Science letters*, v. 21, (2), pp. 125-127, 2002.
- [23] P. A. Cox. *Transition Metal Oxides, An introduction to their electronic structure and properties*. Oxford University, 2^a ed., Inglaterra, 1995.
- [24] J. Ghijsen, L. H. Tjeng, J. Van Elp, H. Eskes, M. T. Czyzyk. Electronic Structure of Cu₂O and CuO. *Physical Review B*, v. 38, (16), pp. 11322-11330, 1988.
- [25] V. F. Drobny, D. L. Pulfrey. Properties of reactively- sputtered copper oxide thin films. *Thin Solid Films*, v. 61, (1), pp. 89-98, 1979.
- [26] www.webelements.com 2003/2004/2006.
- [27] S. Tanaka, Y. Sawai, A. Chiba. Electrical properties and microstructure of CuO ceramics containing small amounts of alkaline earth elements. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 24, pp. 289–293, 2004.
- [28] E. M. Alkoya, P. J. Kellya. The structure and properties of copper oxide and copper aluminium oxide coatings prepared by pulsed magnetron sputtering of powder targets. *Vacuum*, v. 79, pp. 221-230, 2005.

-
- [29] C. A. Vincent, B. Scrossati. *Modern Batteries, An Introduction to Electrochemical Power Sources*. John Wiley & Sons Inc. 2^a ed.. pp. 100-107, 1997.
- [30] D. Linden. *Handbook of Batteries*. McGraw-Hill, USA, 2^a ed., 1995, pp. 36.5-9.
- [31] N. Eda, T. Fujii, H. Koshima, A. Morita, H. Ogawa. Effects of an additive material, CuFeS₂, on Li/CuO battery performance. *Journal of Power Sources*, v. 20, (1-2), pp. 119-126, 1987.
- [32] A. G. Ritchie, A. P. Mullins. Copper oxide as a high temperature battery cathode material. *Journal of Power Sources*, v. 51, (3), pp. 403-407, 1994.
- [33] H. Ikeda, S. Narukawa. Behavior of various cathode materials for non-aqueous lithium cells. *Journal of Power Sources*, v. 9, (3-4), pp. 329-334, 1983.
- [34] Y. Matsuda, K. Teraji, Y. Takasu. *Denki Kagaku*, v. 44, (5), pp. 363-364, 1976.
- [35] R. Bates, Y. Jumel. Lithium-cupric oxide cells. *Lithium Batteries*. Editado por J. Gabano, Academic Press, USA, 1983.
- [36] P. Novák. CuO cathode in lithium Cells - II. Reduction mechanism of CuO. *Electrochimica Acta*, v. 30, (12), pp. 1687-1692, 1985.
- [37] P. Podhajecky, B. Scrosati. Copper oxide cathodes for lithium organic electrolyte batteries. *Journal of Power Sources*, v. 16, (4), pp. 309-317, 1985.
- [38] A. Débart, L. Dupont, P. Poizot, J-B. Leriche, J. M. Tarascon. A Transmission Electron Microscopy Study of the Reactivity Mechanism of Tailor-Made CuO Particles toward Lithium. *Journal of Electrochemical Society*, v. 148, (11), pp. A1266-A1274, 2001.
- [39] B. Laik, P. Poizot, J-M. Tarascon. The Electrochemical Quartz Crystal Microbalance as a Means for Studying the Reactivity of Cu₂O toward Lithium. *Journal of Electrochemical Society*, v. 149, (3), pp. A251-A255, 2002.

-
- [40] S. Grugeon, S. Laruelle, R. Herrera-Urbina, L. Dupont, P. Poizot, J-M. Tarascon . Particle Size Effects on the Electrochemical Performance of Copper Oxides toward Lithium. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 148, (4), pp. A285-A292, 2001.
- [41] K. J. Rao, P.A. Ramakrishnan, R. Gadgkar. Microwave preparation of oxide bronzes. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 148, (1), 100-107, 1999.
- [42] A. D. Wadsley. The Crystal Structure of $\text{Na}_{2-x}\text{V}_6\text{O}_{15}$. *Acta Crystallographic*, v. 8,(11), 695-701 (1955).
- [43] A. Hardy, J. Galy, A. Casalot e M. Pouchard. Sur les bronzes de vanadium de formule $\text{M}_x\text{V}_2\text{O}_5$. *Bulletin de la Societe Chimique de France*, (4): 1056-1062, 1965.
- [44] A. Casalot, A. Deschanvres, P. Hagenmuller, B. Raveau. Sur une nouvelle famille de bronzes oxygenes de vanadium de formule $\text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5$. *Bulletin de La Societe Chimique de france*, (6): 1730-1731, 1965.
- [45] J. Galy, J. Darriet, A. Casalot, J. B. Goodenough. Structure of the $\text{M}_x\text{V}_2\text{O}_5$ - β and $\text{M}_x\text{V}_{2-y}\text{T}_y\text{O}_5$ - β phases. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 1, pp. 339-348, 1970.
- [46] Y. Kanke, E. Takayama-Muromachi, K. Kato. Phase equilibrium of the system CuV_2O_5 - V_2O_4 - V_2O_5 . *Journal of Solid State Chemistry*, v. 83, (1), pp. 69-77, 1989.
- [47] J. Galy, J. D. Lavaud, A. Casalot e P. Hagenmuller Les Bronzes Oxygénés de Vanadium de Formule $\text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5$: I. Structure Cristalline dès Phases $\text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5$. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 2, pp. 531-543 (1970).
- [48] T. Mori, A. Kobayashi, Y. Sasaki, K. Oshima, M. Suzuki, H. Kobayashi. Metallic conductivity of quasi-one-dimensional conductor copper vanadium bronze. *Solid State Communications*, v. 39, (12), pp. 1311-1314, 1981.

-
- [49] E. Takayama-Muromachi, K. Kato. Phase equilibrium of the LiV_2O_5 - V_2O_4 - V_2O_5 System at 923 K: A series of lithium vanadium bronzes, $\text{Li}_x\text{V}_{6n}\text{O}_{15n-m}$. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 71, (1), pp. 274-277, 1987.
- [50] J. Galy, D. Lavaud. Structure cristalline du bronze de vanadium $\text{Cu}_x\text{V}_4\text{O}_{11}$. *Acta Crystallographica Section B*, v. 27, pp. 1005, 1971.
- [51] M. Inagaki, K. Omori, T. Tsumura, A. Shimizu. Lithium insertion into $\text{M}^{+2}\text{V}_2\text{O}_5$ bronzes (M= Ni, Mn, Co, Cu). *Solid State Ionics*, v. 86-88, pp. 849-851, 1996.
- [52] H-K. Kim, T-Y. Seong, Y. S. Yoon. Effect of platinum co-sputtering on characteristics of amorphous vanadium oxide films. *Journal of Power Sources*, v. 112, (1), pp. 67-75, 2002.
- [53] J. M. Lee, H-S Hwang, W-I. Cho, B-W Cho e K. Y. Kim. Effect of Silver co-sputtering on amorphous V_2O_5 thin-films for microbatteries. *Journal of Power Sources*, v. 136, (1), pp. 122-131, 2004.
- [54] F. Coustier, J. Hill, B. B. Oweans, S. Passerini, W. H. Smyrl. Doped Vanadium oxides as host materials for lithium intercalation. *Journal of Electrochemical Society*, v. 146, (4), pp. 1355-1360, 1999.
- [55] S.C. Nam, Y.C. Lim, H.Y. Park, E.J. Jeon, Y. S. Yoon, W.I. Cho Wi, B.W. Cho, K.S. Yun. The effects of Cu-doping in V_2O_5 thin film cathode for microbattery. *Korean Journal of Chemical Engineering*, v. 18, (5), pp. 673-678, 2001.
- [56] Mika Eguchi, Takeshi Yokoyama, Takashi Miura, Tomiya Kishi. Lithiation characteristic of $\text{Cu}_{11}\text{V}_6\text{O}_{26}$. *Solid State Ionics*, v. 74, pp. 269-274, 1994.
- [57] Mika Eguchi, Takeshi Yokoyama, Takashi Miura, Tomiya Kishi. Lithiation characteristic of $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$. *Solid State Ionics*, v. 68, pp. 159-164, 1994.

[58] Mika Eguchi, Ayako KomamuraTakeshi, Takashi Miura, Tomiya Kishi. Lithiation characteristic of $\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$. *Electrochimica Acta*, v. 41, (6), pp. 857-861, 1996.

[59] Mika Eguchi, Takuji Iwamoto, Takashi Miura, Tomiya Kishi Lithiation. Characteristic of α - CuV_2O_6 . *Solid State Ionics*, v. 89, pp. 109-116, 1996.

Capítulo 3

3. Metodologia Experimental

3.1 Deposição dos filmes

Neste trabalho, os filmes de óxidos contendo cobre e vanádio foram depositados através da técnica de co-deposição.

O equipamento é um sistema de sputtering Balzers BAE 250T equipado com um conjunto para sputtering d. c. e um para r. f., ambos magnétron. A fonte d. c. é um modelo MDX-500, e a fonte r. f. é composta de um gerador RFX-600 e um Tuner ATX-600 (Advanced-Energy). A câmara possui entrada para o gás oxigênio, permitindo que a deposição reativa fosse realizada. O gás utilizado para a pulverização dos alvos foi o argônio. O fluxo de ambos os pares foi

controlado por um fluxômetro Edwards 1605. O sistema tinha um controlador de temperatura que permitia deposições em diferentes condições térmicas. O aquecimento é produzido por efeito Joule, e a resistência estava na parte superior da câmara em contato com o porta-substrato, permitindo que este alcançasse temperaturas próximas a 400 °C. Duas bombas de vácuo, uma mecânica e outra turbo molecular, são utilizadas no sistema, e pressões abaixo de 1×10^{-6} mbar são alcançadas. A pressão de deposição na câmara está diretamente relacionada com o fluxo de argônio e/ou oxigênio utilizados, e com as taxas de pulverização dos alvos. Um esquema da câmara é mostrado na figura 3.1. A distância alvo-amostra (sputtering r.f.) foi ajustada em 13 cm. O porta-substrato tinha 24 cm de diâmetro, e a inclinação da haste do alvo d. c. foi mantida em 13° em todas deposições. Devido ao parafuso necessário a fixação do porta-substrato na parte superior da câmara, o substrato foi deslocado de 4 cm à direita do seu centro, ficando logo acima da haste do alvo controlado pelo sistema magnétron sputtering-r. f.

Os filmes foram depositados em substratos diversos para as diferentes técnicas de caracterização utilizadas. As deposições foram realizadas sobre carbono e silício para análises de RBS, vidro e filmes de ITO (Indium Tin Oxide) para análises de XRD e filmes de ITO para as análises de XPS, eletroquímicas e de XANES.

Dois alvos metálicos (vanádio e cobre) foram utilizados para a deposição dos filmes. O alvo de vanádio foi sempre utilizado no sistema magnétron sputtering-r.f.. O alvo de cobre foi usado tanto no sistema magnétron-r.f. quanto d.c.. Depositou-se filmes de óxidos puros (CuO e V_2O_5) e de óxidos contendo cobre e vanádio ($Cu_xV_yO_z$), mantendo o substrato sem aquecimento intencional ou aquecido à temperatura de 370 °C.

Para a deposição de filmes de óxido de vanádio nas condições em que havia aquecimento do porta-substrato (CTS), foi utilizada uma potência de 100 W, e para deposição de óxido de

vanádio sem aquecimento no porta-substrato (STS), uma potência de 250 W foi aplicada ao alvo. Os fluxos de argônio e oxigênio também foram diferentes em diferentes temperaturas: 55,0 e 5,0 sccm (standard cubic centimeter) para CTS, respectivamente, e 45,0 e 2,5 sccm para STS.

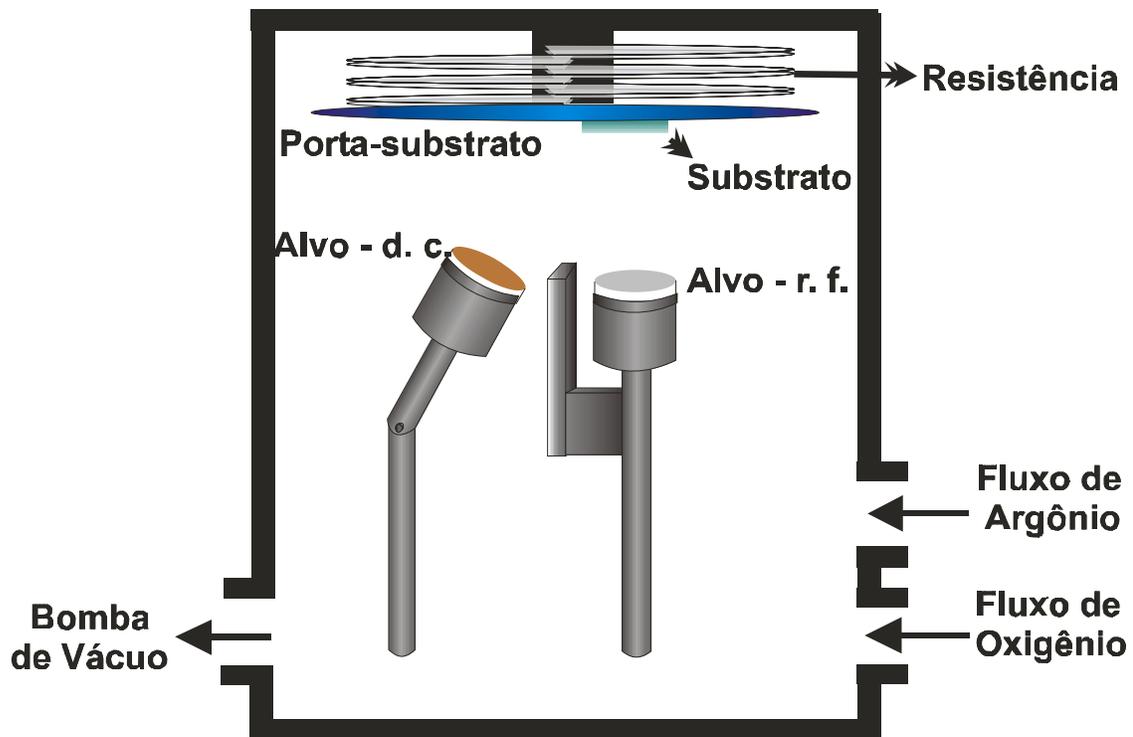


Figura 3.1: Esquema da câmara de deposição.

Na deposição do filme de óxido de cobre no sistema sputtering-dc, o argônio e oxigênio foram utilizados com fluxos de 55,0 e 5,0 sccm, respectivamente, nas duas diferentes condições de temperatura de substrato. Uma potência de 4 W foi aplicada no alvo de cobre. Ainda para deposição do filme de óxido de cobre, mas no sistema magnetron sputtering-rf, os fluxos de argônio e oxigênio foram 55,0 e 4,5 sccm, respectivamente. No sistema r.f. apenas foram

depositados filmes de óxido de cobre temperatura ambiente. Os parâmetros de deposição dos óxidos puros foram o ponto de partida para a deposição dos óxidos $Cu_xV_yO_z$.

Os parâmetros utilizados na deposição dos filmes óxido de cobre-vanádio foram escolhidos após um conjunto de testes. Para o óxido de vanádio a potência no sistema r. f. e os fluxos foram variados até que os filmes apresentassem uma cor laranja. Para o CuO as análises RBS foram fundamentais.

A figura 3.2 apresenta o conjunto de amostras estudadas. As amostras denominadas VC* pertencem às séries com proposta original de se obter filmes de óxido com predominância de vanádio e adições de cobre. Estes filmes foram depositados utilizando o alvo de vanádio no sistema r.f.. Os parâmetros para suas deposições tiveram como referência os da deposição dos óxidos puros de vanádio, nas condições CTS e STS. A potência d. c. (alvo de cobre), nessas deposições, variou em 2, 3, 4, 6 e 8 W nas duas condições de temperatura (exceto em 3 e 8 W, depositado apenas em condição STS).

As amostras denominadas CV* pertencem às séries com proposta original de se obter filmes de óxido com predominância de cobre, e pequenas adições de vanádio. Para estas séries, o sistema d.c. foi mantido nas condições de deposição do óxido de cobre puro, sem aquecimento intencional do substrato, e a potência no sistema r.f. foi ajustada (alvo de vanádio) nos valores 100, 80 e 60 W.

As espessuras dos filmes foram medidas em um perfilômetro, Alpha-Step 200 da Tencor Instruments, e, em geral, estavam entre 100 e 200 nm.

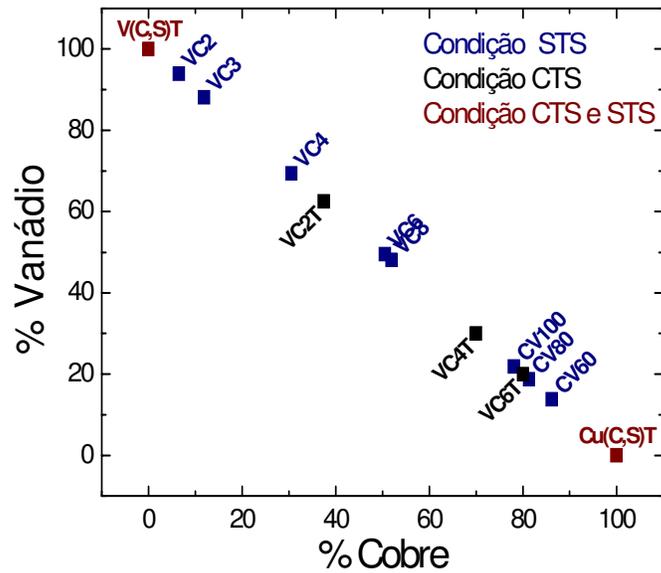


Figura 3.2: Conteúdo de cobre e vanádio para o conjunto de amostras estudado. CTS: amostras depositadas com aquecimento do porta-substrato; STS: amostras depositadas sem aquecimento intencional do porta-substrato.

3.2 Microscopia de Força Atômica (AFM)

As medidas de AFM foram utilizadas para analisar a topografia das amostras de óxido de cobre puro. As medidas de AFM são, fundamentalmente, medidas de deflexões de um suporte (com comprimentos que variam de 100 a 200 μm), em cuja extremidade encontra-se uma sonda. As deflexões são provocadas pelas forças que agem entre a sonda e amostra, e a obtenção de informações relacionadas a estas forças e a distância sonda/amostra, através de uma varredura linear, torna possível compor uma imagem da superfície da amostra.

O AFM é composto basicamente por um suporte (ou *cantilever*), geralmente em forma de “V”, com uma sonda (*tip*) na extremidade. Esta sonda é colocada próxima à amostra. Um laser é direcionado para atingir as costas do *cantilever*, na parte oposta ao *tip*, que reflete em direção a um detector de posição (Figura 3.3). Na região de contato o suporte possui uma baixa constante elástica.

As medidas foram realizadas no Laboratório de Nanoestruturas e Interfaces do IFGW/UNICAMP, utilizando um microscópio Topometrix TMX 2000 SPM, operando no regime de contato. As análises foram realizadas pelo software TopoMetrix SPMLab 4.0.

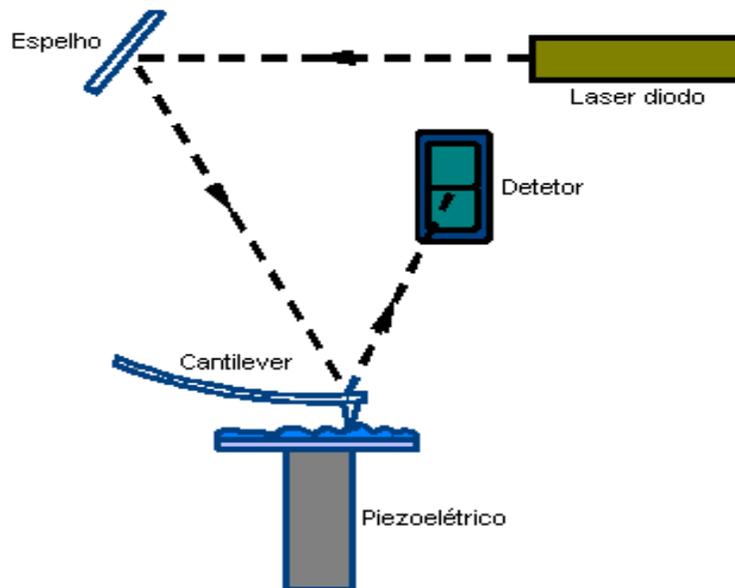


Figura 3.3: Esquema de um microscópio de força atômica.

3.3 Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS)

A técnica de XPS consiste no uso de uma fonte de raios-X para excitar elétrons dos níveis eletrônicos do caroço provocando a emissão de um fotoelétron (efeito fotoelétrico). Conhecendo-se a energia da radiação emitida e medindo-se a energia do fóton ejetado, pode-se obter o valor da energia de ligação do elétron. A possibilidade de se gerar raios-X intensos, e com energias específicas, e a existência de analisadores com boa capacidade de resolver o espectro, torna essa técnica bastante útil na análise estrutural e química de superfície [1].

Os ajustes dos picos dos espectros obtidos foram realizados através do software Origin Peak Fitting, usando-se uma função Voigt (convolução das funções Lorentziana e gaussiana). Todas análises foram realizadas considerando que o oxigênio estava sempre presente nos compostos com ligações O^{2-} .

As linhas Cu2p dos óxidos de cobre em geral apresentam valores de energia entre 932 e 934 eV, e as do cobre metálico, geralmente abaixo de 933 eV [2, 3]. A linha Cu2p_{3/2} das espécies Cu⁺ são mais estreitas que as relativas às espécies Cu⁺², que apresentam uma largura maior de banda a meia altura (Full Width at Half Maximum, FWHM) (figura 3.4) [3]. J. Ghijsen e colaboradores [2] encontraram uma FWHM para o CuO próxima a 3,4 eV. Energias de linha Cu2p acima de 934 eV podem ser associada a hidróxidos de cobre, Cu(OH)₂ [2], como encontrado por T. L. Barr [4] (934,7 eV).

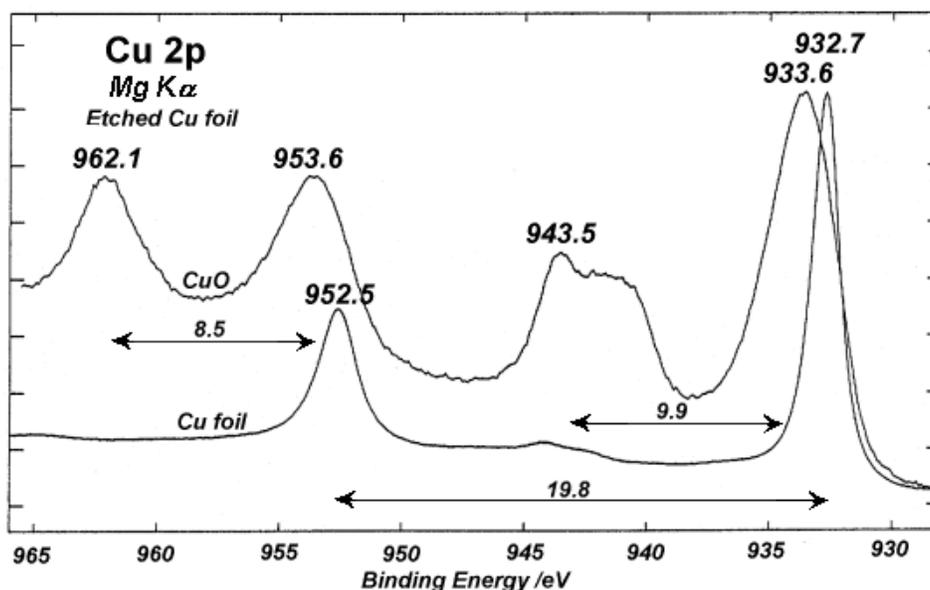


Figura 3.4: Espectros característicos do óxido de cobre II, com a formação do satélite de shake-up, e do cobre metálico [3].

A linha Cu2p, no CuO, apresenta a formação de satélite de shake-up, característico de estruturas eletrônicas com configuração d^9 no estado fundamental, tais como as espécies Cu^{2+} (Figura 3.4, em 943,5 eV). O satélite de shake-up é um efeito de banda e é resultante de duas possíveis formas de blindagens após a excitação do fotoelétron. Com a excitação, os estados de energia são atraídos mais fortemente para o núcleo (aumentando sua energia de ligação) levando a banda 3d para baixo do nível de Fermi. Por efeito de blindagem, um elétron da banda de condução irá ocupar um estado de oxidação. Assim, como a estrutura possui estados desocupados tanto na banda 3d como 4s, o elétron da banda de condução poderá ocupar um ou outro estado de valência. Assim se na contração das bandas, a blindagem é realizada pela banda 3d, o elétron 4s passa a comporta-se como d, de tal forma que a configuração eletrônica torna-se do tipo d^{10} . Por outro lado, se a blindagem é feita pelos elétrons na banda 4s, e a banda d permanece com a

configuração do estado inicial $3d^9$. Assim, como a energia dos elétrons do caroço depende da energia dos estados da banda de valência, duas diferentes energias de ligação poderão ser observadas para o fotoelétron banda 2p. Uma relacionada ao estado $3d^9$, formando pico principal, e outra relacionada ao estado do tipo $3d^{10}$, responsável pela formação do satélite de shake-up [3, 5, 6].

Quanto ao estado de oxidação do vanádio, em geral as energias da linha $V2p_{3/2}$ que se encontram acima de 516,2 eV estão associadas a íons de vanádio com estado de oxidação +5, enquanto que as linhas associadas a V^{+4} são encontradas com energia abaixo de 515,6 eV [3]. A região entre essas duas energias está associada aos óxidos com estados de oxidação mistos. A FWHM também se altera com a mudança de estado de oxidação dos compostos de vanádio. Em geral, a largura das linhas espectrais tende a crescer do sistema $3d^0$ (V_2O_5) para o sistema $3d^1$ (VO_2) [7]. Para amostras V_2O_5 , Mendialdua e colaboradores [8] encontraram para $V2p_{3/2}$ valores de energia e FWHM iguais a 517,0 e 1,4 eV, enquanto para VO_2 , 515,6 e 4,0 eV. Benmoussa e colaboradores [9] caracterizaram filmes de óxido de vanádio obtidos via técnica sputtering-rf, e identificaram energias de ligação de 517,1 e 515,6 eV, e FWHM de 1,89 e 3,1 eV, para V_2O_5 e VO_2 , respectivamente.

As medidas de XPS foram utilizadas nas amostras desta tese com o objetivo de identificar os estados de oxidação do cobre e do vanádio nos óxidos depositados. As medidas foram realizadas em um analisador hemisférico VSW-HA100 operado em modo de transmissão fixa (44 eV), o qual leva a largura de linha de 1,6 eV para a linha $Au4f_{7/2}$. A radiação usada na excitação foi $Al(K\alpha)$, 1486,6 eV. A pressão na câmara foi sempre menor que 2×10^{-8} mbar. Os efeitos devido ao carregamento foram corrigidos pelo deslocamento linear do espectro, de modo que a

linha C1s tivesse uma energia de ligação de 284,6 eV. As análises foram feitas no Laboratório de Física de Superfícies do DFA/IFGW/UNICAMP.

3.4 Espectroscopia de retro-espalhamento de Rutherford (RBS)

A análise RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry) permite identificar e quantificar qualquer elemento da tabela periódica, exceto o H e He, em materiais, utilizando um feixe iônico, em geral H^+ , He^+ e He^{+2} , monoenergético. Os feixes da ordem de alguns MeV têm uma profundidade limitada a alguns μm no material.

Ao atingir a amostra, os íons interagem com os átomos que a compõem, transferindo energia ao átomo estacionário e sendo então retro-espalhados. Fazendo a detecção e quantificação da perda da energia do íon é possível determinar o átomo do material em estudo. A perda da energia do íon incidente depende da razão das massas da partícula incidente e da amostra. Considerando uma colisão elástica, em que não há perda de energia interna, as leis de conservação de energia e momento linear permitem encontrar uma relação entre a energia do íon antes e depois de atingir o alvo.

As medidas RBS realizadas nessa tese utilizaram um acelerador eletrostático tipo Pelletron-tandem, modelo 5SDH, com "stripper" gasoso (N_2) para troca de carga do feixe, construído pela NEC (National Electrostatic Corporation). Um feixe de íons de He^{++} à pressão de trabalho de $2,0 \cdot 10^{-5}$ Torr era acelerado em direção a amostra com energia 2,2 MeV. A estação de análise consistia de uma câmara de espalhamento, com 43 cm de diâmetro interno e 15 cm de

altura que permite análises por espalhamento elástico. Os espectros RBS foram obtidos no Laboratório de Análise de Materiais por feixes iônicos (LAMFI/USP).

3.5 Difração de raios-X

A difração de raios-X é a mais difundida técnica de caracterização de materiais devido à vasta literatura existente, à simplicidade experimental e à capacidade em resolver a estrutura dos materiais. Os raios-X são produzidos pelo bombardeamento de um material alvo com elétrons altamente energéticos. Estes elétrons são desacelerados no alvo e radiação contínua (Bremsstrahlung) é emitida. A aplicação de altas voltagens no tubo de difração faz com que os elétrons da camada mais interna dos átomos do alvo sejam excitados, a relaxação do átomo produz a radiação característica (K_{α} , K_{β} , L_{α} , etc.), cuja intensidade destaca-se em relação ao espectro contínuo. A radiação característica incidindo em uma amostra fornece um espectro que é uma função do espaço recíproco (transformada de Fourier do espaço real). A função permite quantificar as distâncias $d(hkl)$, cujos valores h , k , l são múltiplos inteiros do que se chama conjunto de vetores da rede recíproca, $\mathbf{G} = h\mathbf{A} + k\mathbf{B} + l\mathbf{C}$. Esses vetores \mathbf{A} , \mathbf{B} e \mathbf{C} relacionam-se com os vetores do espaço real \mathbf{a} , \mathbf{b} e \mathbf{c} (parâmetros de rede) através da relação: $Aa = Bb = cC = 1$, podendo então fornecer informações estruturais de uma amostra.

As medidas de difração de raios-X foram obtidas em dois difratômetros com diferentes geometrias: theta-2theta e incidência rasante. Para incidência rasante foi utilizado um difratômetro X'Pert PRO MRD Philips usando-se radiação de CuK-alpha, e na óptica do feixe

difratado um colimador de placas paralelas (fenda Soller) de 0,27° e monocromador secundário de grafite. O equipamento com geometria theta-2theta utilizado foi um Difrátômetro Philips, com Radiação de CuK-alpha e também monocromador de grafite para feixe difratado. As análises foram feitas no Laboratório de Difração de raios-X do DFA/IFGW/UNICAMP.

3.6 Espectroscopia de absorção de raios-X — XANES

A técnica de espectroscopia de absorção de raios-X (XAS) é baseada no fenômeno de absorção da radiação pela matéria, o qual pode se dar por três processos: produção de fotoelétrons, espalhamento Compton e produção de pares [10]. A intensidade **I** de um feixe de raios-X transmitido através de uma folha fina, de espessura **d**, é dada por

$$I = I_0 e^{-\mu(E)d}$$

Onde **I₀** é a intensidade do feixe de raios-X incidente e **μ(E)** é uma medida do coeficiente de absorção em função da energia de radiação incidente. Portanto, o logaritmo da razão **I/I₀** fornece o espectro de absorção de raios-X do material [10].

O espectro XAS pode ser separado em duas regiões, XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) e EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure). A região do espectro XANES se estende da região do limiar de absorção até o espectro de absorção de estrutura fina (EXAFS), em geral 50 eV acima da borda de absorção [11]. Nessa região de menor energia do espectro XAS, os fotoelétrons espalhados apresentam maior interação com o átomo. Sua ejeção ocorre a algumas dezenas de eV acima da energia de Fermi, favorecendo um regime de múltiplos

espalhamentos do elétron, dando-lhe a sensibilidade ao arranjo espacial dos átomos da vizinhança. A análise dessa região do espectro é sensível as mudanças na distribuição de cargas ao redor do átomo, podendo portanto fornecer informações sobre o estado de oxidação e a densidade de estados desocupados referente ao átomo foto-absorvedor [10, 11].

Os experimentos foram realizados na linha XAS do LNLS (Laboratório Nacional de Luz Síncrotron), com energia de fótons variando de 8900 a 9100 eV (borda K do cobre) e 5380 a 5600 eV (borda K do vanádio). Os espectros das amostras depositadas foram obtidos pelo modo de fluorescência, enquanto os das amostras padrões foram obtidas pelo modo de transmissão. Os limites de energia, as energias dos passos e o tempo em cada passo são apresentados tabela 3.1.

Tabela 3.1: Parâmetros da aquisição de dados dos espectros XANES. Limites de energia, energias dos passos e o tempo em cada passo.

Energia inicial (eV)	Energia final (eV)	Passo (eV)	Tempo (s)
Borda K do cobre			
8900	8975	2	2
8975	9030	0,5	3
9030	9100	2	3
Borda K do vanádio			
5380	5460	2	2
5460	5480	0,5	2
5480	5600	2	2

A cada duas ou três medidas, uma amostra de referência (cobre ou vanádio metálico) era medida com o objetivo de corrigir o deslocamento do espectro em energia na etapa de análise.

Além da correção da energia, os espectros foram normalizados segundo os procedimentos adotados por J. Wong e colaboradores [12].

Para facilitar as análises do cobre nos filmes depositados, três amostras padrões foram medidas, Cu^0 , Cu_2O e CuO . Os espectros são mostrados na figura 3.5. O espectro do cobre com estado de oxidação +2 é caracterizado por um ombro localizado a 8986,2 eV e um intensa banda em 8996,7 eV, atribuído as transições eletrônicas de 1s para 4p. O espectro Cu^+ apresenta um banda pré-borda em 8982,2 eV característica das transições dipolares permitidas de 1s para 4p. O cobre metálico é identificado pela borda em 9001,8 eV. Esses resultados observados nos espectros padrões estão de acordo com os dados obtidos por M. C. Hsiao e colaboradores [13].

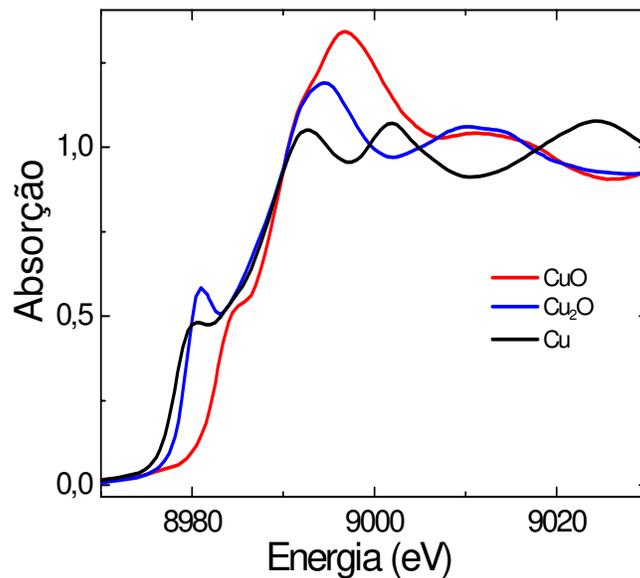


Figura 3.5: Espectro XANES das amostras padrões Cu^0 , Cu_2O e CuO .

O espectro XANES da borda K do vanádio em seus óxidos também varia perceptivelmente de um composto para outro [13]. Em todos os óxidos aparece um pico na pré-

borda (~ 5470 eV) devido às transições proibidas do estado 1s para 3d [13, 14]. À medida que o estado de oxidação do vanádio aumenta essas transições tornam-se permitida devido à redução de simetria do oxigênio (distorção do grupo VO_6), fazendo com que os orbitais 3d e 4p combinem-se mais fortemente e os orbitais 3d do vanádio e 2p do oxigênio sejam sobrepostos. Portanto, o aumento no estado de oxidação do vanádio provoca o crescimento do pré-pico e seu deslocamento para maiores valores de energia. Após o pré-pico segue um ombro suave devido às transições *shakedown* de 1s para 4p, e então um forte pico atribuído às transições dipolares permitidas de 1s para 4p. Este pico também se desloca para valores mais alto de energia com o aumento do estado de oxidação. O espectro da amostra padrão V_2O_5 é apresentado na figura 3.6. Infelizmente o passo em energia utilizado na região da borda mascarou algum dos aspectos esperados para o espectro, fato notado apenas durante a análise dos resultados.

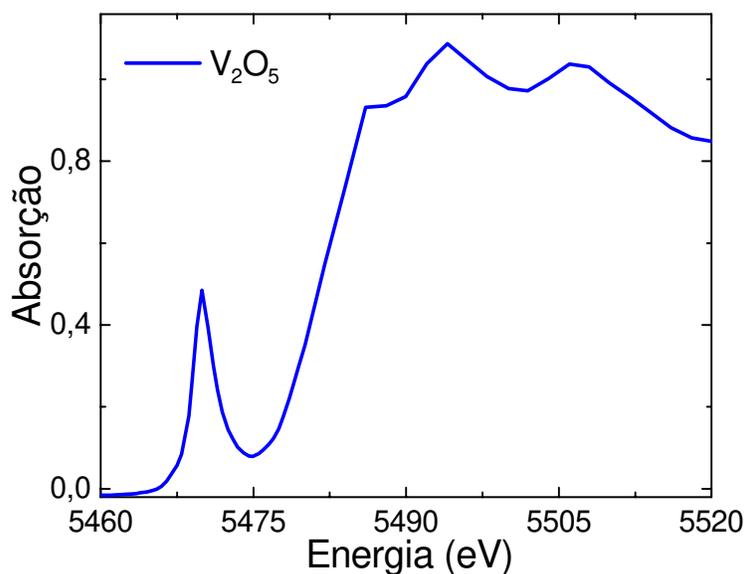


Figura 3.6: Espectro XANES da amostra padrão V_2O_5 .

3.7 Cronopotenciometria

A técnica de caracterização eletroquímica utilizada com o objetivo de analisar a capacidade de intercalação dos íons de lítio no material foi a cronopotenciometria.

Na caracterização via cronopotenciometria o eletrodo é submetido a uma corrente constante, e a evolução do potencial em função do tempo é acompanhada. Inicialmente uma corrente negativa (processo de descarga) é aplicada na amostra inserindo o íon de lítio na estrutura e reduzindo os elementos eletroativos através de uma corrente de elétrons fornecidos por um circuito externo (condição necessária para manter a eletroneutralidade da amostra). Como os processos de redução e oxidação ocorrem com a reação de lítio e elétrons, a carga inserida no material pode ser estimada, e, então a quantidade de íons de lítio inserido no material pode ser calculada.

O processo de inserção pode ser limitado configurando-se o sistema para intercalar apenas em uma determinada janela de potencial. Para os óxidos de cobre a janela de potencial foi 3,2 – 1,0 V vs. Li e para o pentóxido de vanádio 3,6 – 1,5 V vs. Li. Para os óxidos $\text{Cu}_x\text{V}_y\text{O}_z$ foi adotado como critério que, para as amostras com composição mais próximas ao CuO foi utilizado a janela de potencial 3,2 – 1,0 V vs. Li, enquanto que, para as amostras cuja referência era o V_2O_5 a janela utilizada foi 3,6 – 1,5 V vs. Li. A janela de potencial também é um recurso para evitar que sobrepotenciais provoquem a degradação do eletrólito. A inversão de polaridade da corrente (processo de carga) permite que os íons sejam extraídos do eletrodo (amostra).

A análise de sucessivos ciclos galvanostáticos (ciclos cronopotenciométricos) de uma amostra permite avaliar o desempenho das amostras como cátodo, verificando a reversibilidade

do material analisado, e estimando a vida útil do cátodo. Nas medidas realizadas neste trabalho os ciclos de carga e descarga foram realizados até que uma significativa perda de eficiência do filme óxido fosse alcançada. A capacidade de carga para catodos em microbaterias em geral é dada em relação ao volume ($\mu\text{Ah}/\text{cm}^2\text{-}\mu\text{m}$), utilizando a área ativa e a espessura da amostra.

A cronopotenciometria também pode, a depender das condições, fornecer informações qualitativas da estrutura da amostra, pois em geral a inserção dos íons de lítio em estruturas cristalinas provoca transições de fases, cuja consequência nas medidas galvanostáticas são as formações de patamares (Figura 3.7). Portanto, a formação de patamares pode indicar que a intercalação encontra-se em uma região de domínio duas fases, onde uma fase cresce em detrimento da outra (transformação de fase). Em geral, quando está relacionado a uma transição de fase, o patamar formado durante o processo de oxidação (carga) encontra-se numa região de mais alto potencial do que o patamar formado em processos de redução (descarga) [15]. Para a estrutura amorfa o potencial é suave, sem patamares ou quedas bruscas de potencial (Figura 3.7).

As medidas eletroquímicas foram realizadas dentro de uma câmara seca Lab Master 130 (Mbraun) em uma cela eletroquímica de três eletrodos: a referência (lítio metálico), o contra-eletródo (lítio metálico) e o trabalho (amostra). O eletrólito utilizado foi preparado dissolvendo-se perclorato de lítio em carbonato de propileno na concentração de 1M ($1\text{M LiClO}_4/\text{PC}$). O eletrólito era preparado dentro da câmara, a qual apresentava níveis de água e oxigênio abaixo de 1 p.p.m.. A aquisição de dados era realizada por um potenciostato/Galvanostato Bio Logic VMP de 8 canais. O software usado para a aquisição foi o VMP 5.40.

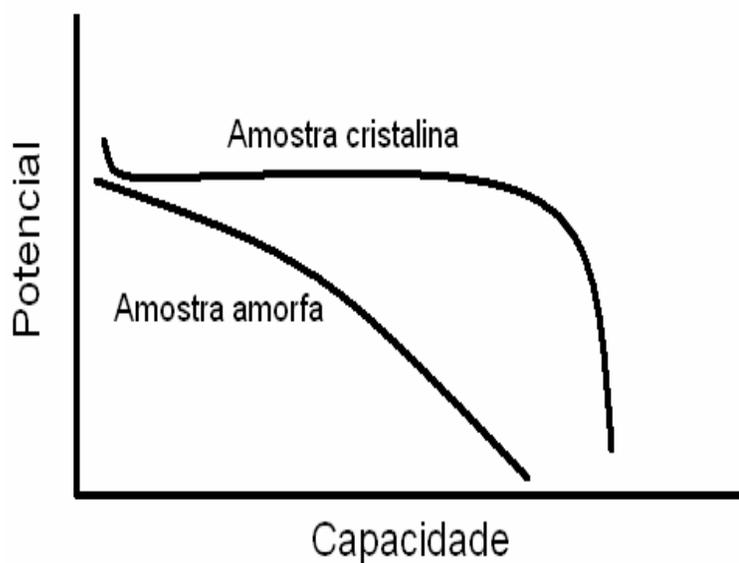


Figura 3.7: Curva característica de descarga de materiais amorfos e cristalinos em uma medida galvanostática.

Uma área de aproximadamente $0,5 \text{ cm}^2$ das amostras era exposta ao eletrólito. O substrato usado nas medidas eletroquímicas foi o ITO (Indium Tin Oxide), com resistência entre 8 e 12Ω , CG-50IN-5207 (Delta technologies).

Os procedimentos iniciais para realização da cronopotenciometria, em geral, foram os mesmos em todas as amostras. A amostra era deixada em potencial de circuito aberto (OCV) (apenas imersa no eletrólito sem aplicações de corrente ou potencial) até que o equilíbrio eletroquímico entre os eletrodos fosse alcançado, quando então as medidas eram iniciadas. As medidas seriam iniciadas após 24 h em OCV ou até que houvesse uma variação menor que $0,1 \text{ mV/h}$. O potencial de OCV para amostras de óxido de cobre e óxido de vanádio foram aproximadamente 3,2 e 3,6 V vs. Li, respectivamente.

Para os experimentos de medidas XANES com amostras intercaladas, os filmes logo após a intercalação, realizada segundo a descrição acima, eram retirados da câmara seca e lavados com etanol. Em seguida colocados dentro de pequenas bolsas, esterilizadas, e fechadas em ambiente de argônio.

3.8

Referências

-
- [1] Thomas A. Carlson. *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. Hutchingon Dowden & Ross Inc., USA, 1978.
- [2] J. Ghijsen, L.H. Tjeng, J. Van Elp, H. Eskes, J. Westerink, G.A. Sawatzky, M.T. Czyzyc. Electronic-structure of Cu₂O and CuO. *Physical Review B*, v. 38, (16), pp. 11322-11330, 1988.
- [3] www.lasurface.com
- [4] T. L. Barr Recent advances in x-ray photoelectron spectroscopy studies of oxides. *Journal of Vacuum Science & Technology A - Vacuum Surfaces and Films*, v. 9, (3), pp. 1793-1805, 1991.
- [5] A. Siervo. *Estudos de níveis de caroços dos elementos de transição do 5o período, utilizando espectroscopia de elétrons (XPS, AUGER)*. Instituto de Física Gleb Wataghin, UNICAMP/Campinas, 1998, 112 p. Dissertação de mestrado.
- [6] P. F. Barbieri. *Estudo da Estrutura Eletrônica de ligas NiCu por Espectroscopia de Elétrons Excitados por Raios-X*. Instituto de Física Gleb Wataghin, UNICAMP/Campinas, 2002, 89 p., Dissertação de mestrado.

-
- [7] R. Zimmermann, R. Claessen, F. Reinert, P. Steiner, S. Hüfner. Strong hybridization in vanadium oxides: evidence from photoemission and absorption spectroscopy. *Journal of Physics-Condensed Matter*, v. 10, (25), pp. 5697-5716, 1998.
- [8] J. Mendialdua, R. Casanova, Y. Babaux. XPS studies of V_2O_5 , V_6O_{13} , VO_2 and V_2O_3 . *Journal of Electron Spectroscopy and related phenomena*, v. 71, (3), pp. 249-261, 1995.
- [9] M Benmoussa, E. Ibnouelghazi, A. Bennouna, E. L. Ameziane. Structural, electrical and optical-properties of sputtered vanadium pentoxide thin-films. *Thin Solid Films*, v. 265, (1-2), pp. 22-28, 1995.
- [10] E. S. Ribeiro, M. S. P. Francisco, Y. Gushikem, J. E. Gonçalvez. Apostila: Princípios básicos de XAS e XPS. www.chemkeys.com. Consultado em janeiro de 2006.
- [11] P. J. Durham. Theory of XANES. *X-ray Absorption. Principles, Applications, techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*. Editado por D. C. Koningsberger & R. Prins, USA, 1988.
- [12] J. Wong, F. W. Lytle, R. P. Messmer, D. H. Maylotte. K-edge absorption of selected vanadium compounds. *Physical Review B*, v. 30, (10), pp. 5596-5610, 1984.
- [13] M. C. Hsiao, H. P. Wang, Y. W. Yang. Exafs and Xanes studies of copper in a solidified fly ash. *Environmental science & technology*, v. 35, (12), pp. 2532-2535, 2001.
- [14] S. R. Sutton, J. Karner, J. Papike, J. S. Delaney, C. Shearer, M. Newville, P. Eng, M. Rivers, M. D. Dyar. Vanadium K edge XANES of synthetic and natural basaltic glasses and application to microscale oxygen barometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 69, (9), pp. 2333-2348, 2005.

[15] W. R. Mckinnon. Insertion electrodes I: Atomic and electronic structure of the hosts and their insertion compounds. Solid State Electrochemistry. Editado por P. G. Bruce, University of St Andrews, Scotland, pp. 163-198, 1997.

Capítulo 4

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Filmes de óxido de Cobre

Os filmes de óxido de cobre foram depositados no sistema sputtering-d.c. (processo reativo), com uma potência de 4 W aplicada em um alvo de cobre. As amostras foram depositadas em condições idênticas, exceto que em uma das séries o substrato foi aquecido a 370°C. Os parâmetros de deposição são apresentados na tabela 4.1. Os filmes de óxido de cobre foram depositados sobre substratos de silício, carbono, vidro e ITO. O tempo de deposição foi de 120 minutos e as espessuras foram de 210 nm nas amostras depositadas com aquecimento intencional do substrato (CuCT) e 120 nm nas amostras depositadas sem aquecimento intencional

do substrato (CuST). Em geral, a temperatura do substrato aumenta a mobilidade das espécies e melhora a dinâmica de deposição, conseqüentemente o processo de nucleação e o crescimento do filme é acelerado [1].

Tabela 4.2. Parâmetros de deposição dos filmes de óxido de cobre. Os filmes estavam depositados sobre ITO.

Amostra	Pressão inicial (10^{-6} mbar)	Temperatura do substrato ($^{\circ}C$)	Fluxo O₂ (<i>sccm</i>)	Fluxo Ar (<i>sccm</i>)	Potência d.c. (W)	Pressão de trabalho (10^{-3} mbar)	Espessura (nm)	Taxa de deposição (nm/min)
CuCT	3,2	~ 370	5,0	55,0	4	9,4	210	1,75
CuST	2,7	—	—	—	—	—	120	0,99

As primeiras caracterizações realizadas foram de composição, através das medidas RBS. As amostras CuCT e CuST analisadas foram depositadas em substratos de carbono e silício, respectivamente. As simulações dos espectros obtidos foram realizadas através do software RUMP [2]. A figura 4.1 apresenta os espectros originais e as simulações realizadas.

A amostra CuCT apresentou composição $Cu_{1,1}O$ com densidade $3,80 \text{ g/cm}^3$, enquanto que a amostra CuST apresentou composição $Cu_{1,1}O$ com densidade $4,90 \text{ g/cm}^3$. As incertezas das medidas de composição foram menores ou iguais a 5% em todos elementos.

As caracterizações estruturais e químicas foram realizadas usando-se difração de raios-X, na geometria theta-2theta, e XPS, respectivamente. Através da difração de raios-X (figura 4.2) identificou-se a amostra CuST como cristalina e orientada preferencialmente em relação aos planos (0 0 2).

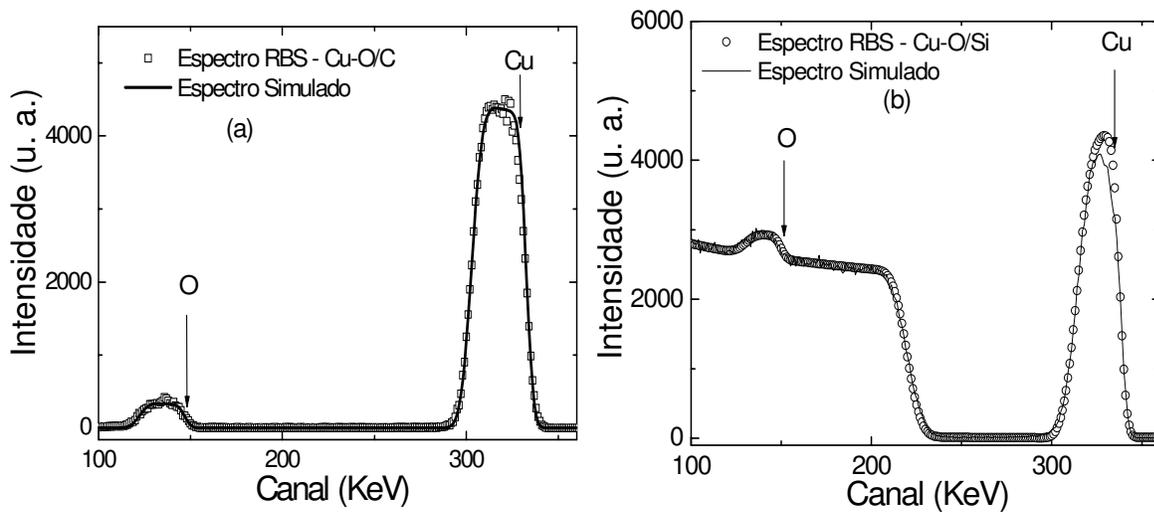


Figura 4.4: Análises RBS realizadas nos filmes de óxido de cobre (a) com aquecimento do substrato (CuCT) e (b) sem aquecimento do substrato (CuST).

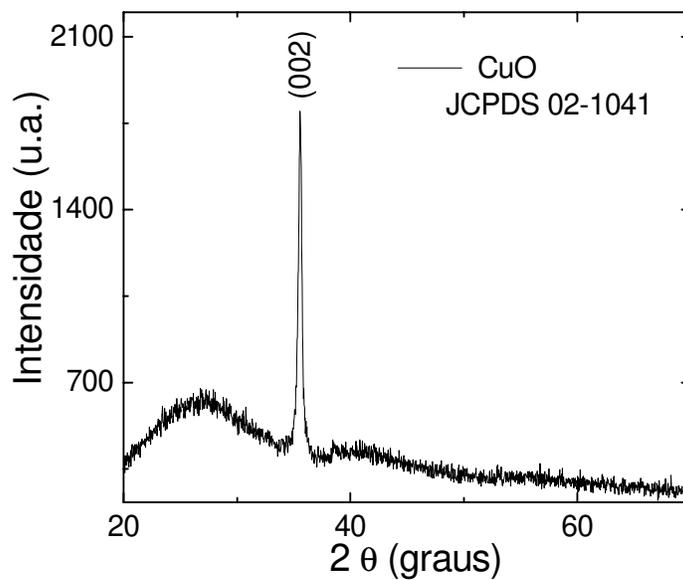


Figura 4.5: Difração de raios-X para o filme CuST. O filme estava depositado sobre vidro.

As análises dos dados de XPS relativos ao óxido de cobre não são tão simples devido à proximidade em energia dos diferentes estados de oxidação do cobre. Maroie e colaboradores [3] em estudos da superfície de ligas de cobre apontam que a distinção entre Cu_2O e Cu seria possível apenas através da observação das linhas do espectro Auger $\text{L}_3\text{M}_{45}\text{M}_{45}$. Diferenças entre os compostos CuO e Cu_2O são mais fáceis de serem observadas devido à presença do satélite de *shake-up* posicionado entre 8 e 10 eV do pico principal ($\text{Cu } 2p_{3/2}$) do CuO [4, 5]. Para melhor identificação da composição das amostras, foram realizadas simulações dos espectros XPS utilizando-se o software Origin Peak Fitting. Os ajustes foram feitos através de uma função Voigt (convolução das funções lorentziana e gaussiana).

Os espectros da linha do carbono, C 1s, apresentaram um perfil muito semelhante para ambas às amostras (figura 4.3). Dois picos são observados, um deles centrado em 285,7 eV (amostra CuST) ou 285,1 eV ((amostra CuCT) (ver tabela 4.2), correspondente à contaminantes com ligações C—C e C—H adsorvidos na superfície. O segundo pico, localizado em 288,3 eV (amostra CuST) ou 288,1 eV ((amostra CuCT), está relacionado as ligações entre o carbono e o oxigênio, e é compatível aos valores encontrados para o acetato $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ [6, 7]. A formação do acetato na superfície foi provocada pelo armazenamento dos filmes na câmara seca.

Tabela 4.2: Posição e FWHM (largura de banda a meia altura) da linha C 1s para os filmes de óxidos de cobre CuCT e CuST.

Pico	Posição (eV)	FWHM (eV)
C 1s - CuST	285,7; 288,3	1,9; 3,7
C 1s - CuCT	285,1; 288,1	1,8; 3,2

Os espectros O 1s são apresentados na figura 4.4. Os perfis apresentaram assimetrias, e suas deconvoluções permitiram observar três diferentes tipos de energia da ligação O 1s.

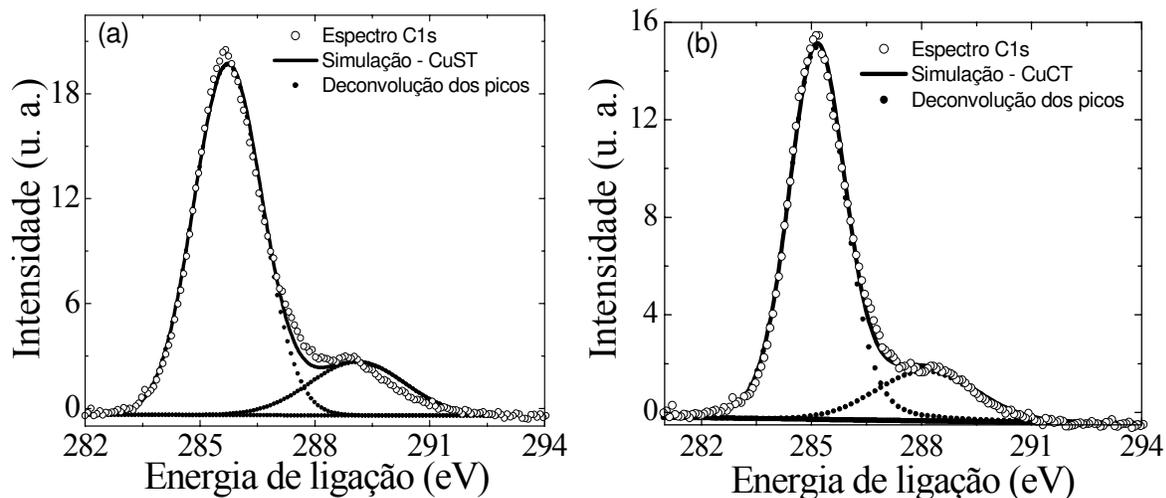


Figura 4.3: Linha espectral C 1s para os filmes (a) CuST e (b) CuCT. Os filmes estavam depositados sobre ITO.

Os picos com energia próxima a 532,9 eV foram associados às ligações com o carbono (acetato) [6, 7], e as energias com valores próximos a 529,3 eV foram relacionadas às ligações do oxigênio com o cobre, CuO [3-6]. A tabela 4.3 apresenta alguns parâmetros obtidos com os ajustes das linhas O 1s.

Os picos O 1s centrados próximos a 531 eV (Figura 4.4 e Tabela 4.3) foram associados à espécie adsorvida, Cu(OH)₂. Robert e colaboradores [8] relacionam esse pico, localizado à distância de ~1,8 eV do pico principal (O 1s), à hidróxidos de cobre e/ou oxigênio adsorvidos na superfície. No ajuste realizado foi observado que a distância ao pico principal é próxima a 1,7 eV (tabela 4.3).

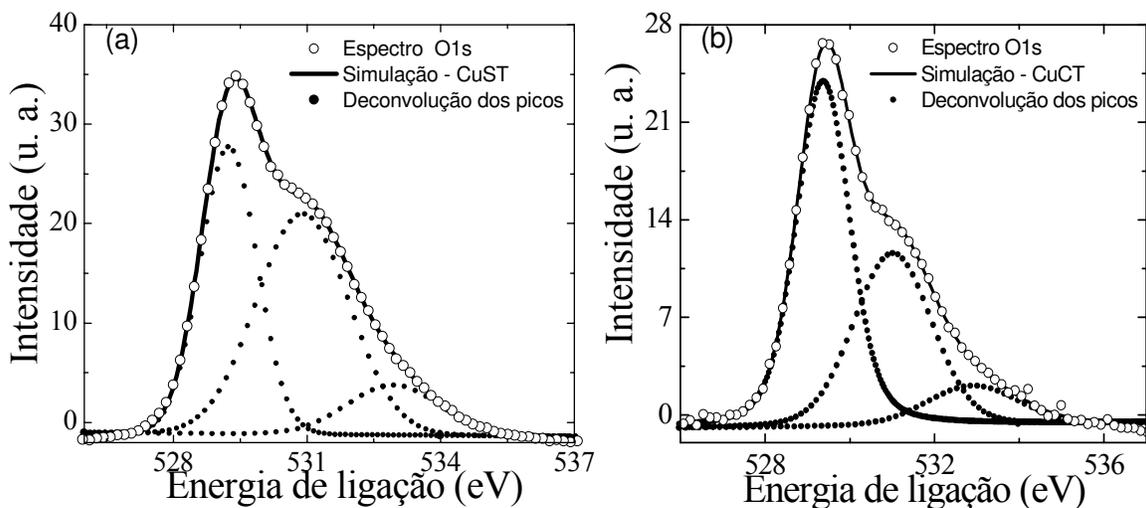


Figura 4.4: Linha espectral O 1s para os filmes (a) CuST (b) CuCT .

O espectro Cu 2p, apresentado na figura 4.5, é típico das emissões de energia dos íons Cu^{2+} , visto a presença do satélite de *shake-up* (Ver seção 3.3) entre 9 e 10 eV do pico principal (Cu 2p_{3/2}). A simulação da linha Cu 2p foi baseada na existência dos compostos anteriormente discutidos, a saber CuO, acetato e hidróxido de cobre. De fato, as energias de ligação 932,9, 934,4 e 935,8 eV se ajustaram bem ao perfil da curva, confirmando a existência dos três compostos [4-7].

Tabela 4.3: Posição, área e FWHM das linhas O 1s para os filmes CuCT e CuST.

Picos	Posição (eV)	Área (eV)	FWHM (eV)
O 1s - CuST	529,3; 531,0; 532,9	46,0; 57,5; 13,0	1,5; 2,4; 2,4
O 1s - CuCT	529,4; 531,1; 532,9	43,1; 29,2; 7,4	1,5; 2,2; 2,5

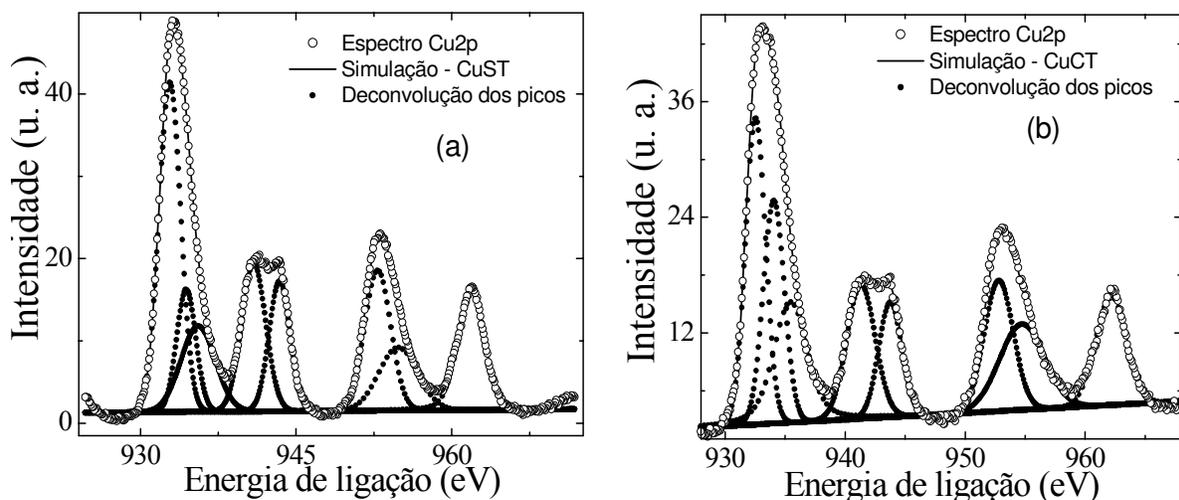


Figura 4.5: Linha espectral Cu 2p para os filmes (a) CuST (b) CuCT.

Muito embora existam acetato e hidróxido na amostra, o que resultaria na formação do satélite de *shake-up* (Cu^{+2}), a área apresentada pelo satélite não poderia estar associada apenas a estes compostos, visto que a soma dos picos do acetato e do hidróxido (figura 4.5a) não seria capaz de produzir um satélite daquela ordem de grandeza (ver tabela 4.4). Logo, o óxido de cobre II está presente na amostra. A formação do hidróxido nos filmes de óxido de cobre está relacionada à exposição da superfície ao ar.

O XPS confirma, portanto, o resultado obtido das medidas RBS, assim como o do XRD. Essas medidas identificaram uma relação entre cobre e oxigênio de aproximadamente 1,1:1, mostrando que a amostra é predominantemente CuO.

A morfologia de superfície foi estudada por AFM. A figura 4.6 apresenta as micrografias para as amostras CuCT e CuST. A figura também mostra os perfis de linhas da imagem obtida. Ambas as amostras possuem grãos distribuídos uniformemente, mas com diferentes tamanhos. A

amostra depositada em mais alta temperatura formou grãos maiores, em concordância com os estudos dos filmes de óxido de cobre feito por Gosh e colaboradores [9].

Tabela 4.4: Posição, área e FWHM da linha Cu 2p para as amostras depositadas com e sem temperatura.

Picos	Condição	Posição (eV)	Área (eV)	FWHM (eV)
Cu 2p _{3/2}	<i>CuCT</i>	932,6; 934,1; 935,5	66,9; 51,2; 49,2	2,0; 2,1; 3,3
	<i>CuST</i>	932,9; 934,4; 935,6	105,4; 43,1; 34,7	2,5; 3,9; 2,2
Satélite	<i>CuCT</i>	941,3; 943,8	41,4; 28,6	2,8; 2,3
<i>Shake-up</i>	<i>CuST</i>	940,9; 943,4	52,4; 39,6	2,7; 2,4
Cu 2p _{1/2}	<i>CuCT</i>	952,8; 954,7; 962,2	41,1; 41,5; 36,4	2,8; 4,4; 3,0
	<i>CuST</i>	952,9; 954,9; 961,9	53,9; 35,6; 49,9	3,0; 4,4; 3,0

O crescimento do tamanho de grãos com a temperatura foi descrito por Thornton baseado no modelo de zonas [10]. Os filmes depositados encontram-se na região de baixa temperatura homóloga ($T_h < 0,3$), com $T_h \sim 0,02$ (*CuST*) e $T_h \sim 0,28$ (*CuCT*). É esperado que na zona de baixa temperatura o tamanho de grão cresça à medida que se aumente a temperatura do substrato. O crescimento dos grãos é influenciado pelo aumento da mobilidade dos ad-átomos, os quais terão maior probabilidade de encontrar estruturas em formas de ilhas para aglomerar-se. Esse processo aumenta o volume das ilhas, as quais são as bases dos grãos observados na superfície [11]. O tamanho médio de grãos encontrado foi ~ 50 nm para o filme *CuST*, e ~ 127 nm para *CuCT*. A

raiz quadrática média (RMS) da rugosidade foi estimada através das micrografias em 7,5 e 16,6 nm, respectivamente.

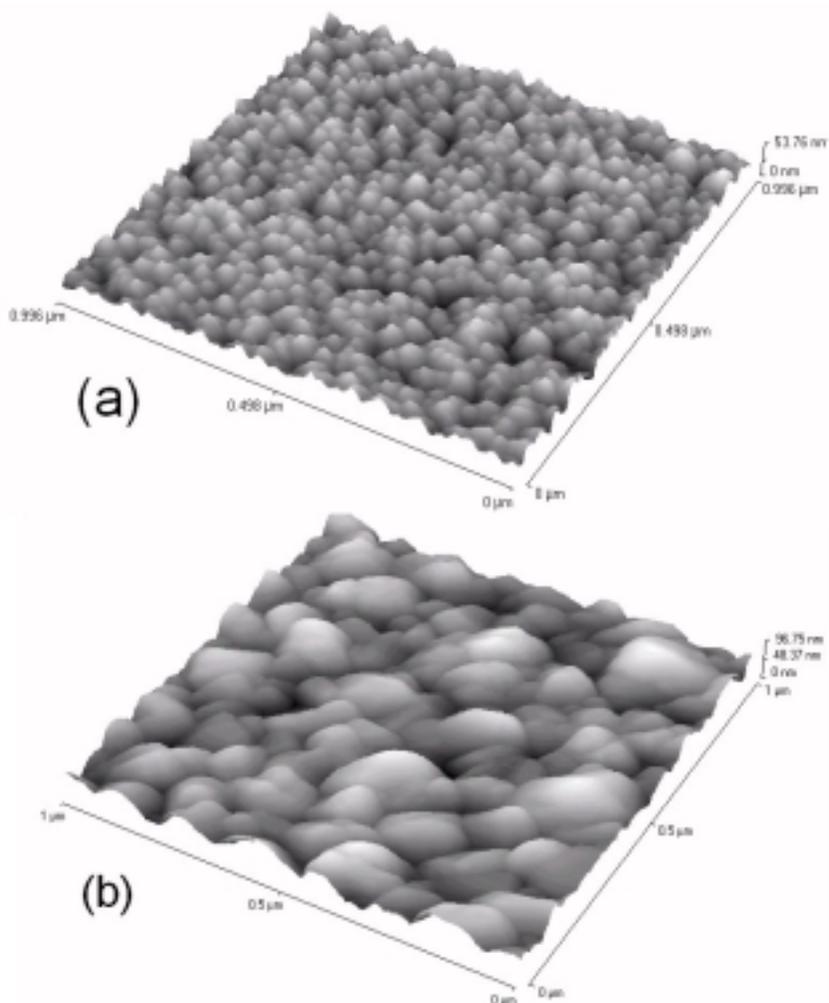


Figura 4.6: Imagens AFM de 1 μm x 1 μm dos filmes (a) CuST e (b) CuCT. As amostras foram depositadas sobre ITO.

Medidas cronopotenciométricas foram realizadas em diversas condições nas amostras de óxido de cobre. O procedimento geral foi imergir o filme no eletrólito PC/LiClO₄ e esperar que

fosse alcançado o equilíbrio eletroquímico (ver secção 3.7). Entretanto, observou-se que o comportamento eletroquímico era fortemente dependente do tempo em OCV. Uma das possíveis causas para a sensibilidade é a contaminação da superfície por espécies contidas no ar e dentro da câmara seca. É conhecido que o acetato de cobre é usado na indústria como catalisador em várias reações orgânicas [12]. Logo, o nível de contaminação e o tempo de exposição dos filmes em OCV deve ter provocado os diferentes resultados observados. Este efeito foi investigado, explorando-se também o comportamento de amostras submetidas a processo de limpeza (jato de Ar) antes da imersão. A tabela 4.5 mostra as condições dos experimentos.

Tabela 4.5: Características das medidas cronopotenciométricas realizadas nas amostras de óxidos de cobre depositadas com e sem temperatura. Todas as medidas foram realizadas com densidade de corrente $j = 2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. A janela de potencial foi 3,1- 1,0 V vs. Li.

Condições de crescimento	Amostras	Período em OCV (h)	Capacidade Inicial ($\mu\text{Ah}/\text{cm}^2\text{-}\mu\text{m}$)	Espessura (nm)
CuCT	CuCTa	16	979	118,5
	CuCTb	< 0,1	1290	67,3
	CuCTc*	< 0,1	560	92,5
CuST	CuSTa	15,8	323	237,5
	CuSTb	6,9	474	214

*Amostra submetida a um jato de argônio.

Para as amostras CuCT três diferentes testes foram realizados, os quais permitiram analisar a influência da reatividade da superfície com o eletrólito e a existência de reações parasitas. Em um deles, o óxido de cobre foi deixado em OCV, por um período de ~ 16 horas

(CuCTa), quando iniciou-se o processo de intercalação. Em outro procedimento, a inserção de lítios foi iniciada logo após a imersão do filme no eletrólito (CuCTb). O último procedimento foi a limpeza do filme com um jato de argônio seguido da imersão no eletrólito e rápido início dos processos de intercalação (CuCTc). As curvas de potencial versus composição bem como os processos de descarga ao longo dos ciclos são apresentados na figura 4.7. Em todas as curvas o potencial inicial estava entre 3,2 e 3,3 V vs. Li.

O filme CuCTa apresentou uma forte queda ôhmica (característica do óxido de cobre) até o potencial de 1,8 V vs. Li. Em seguida, a curva apresentou um patamar localizado em 1,9 V vs. Li, que corresponde a um processo eletroquímico envolvendo 5 Faradays por mol, seguido de um novo patamar em $\sim 1,45$ V vs. Li envolvendo mais 1 Faraday. Todo o processo de descarga utilizou 6,0 Faradays por mol do composto, alcançando a capacidade de $979 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2\text{-}\mu\text{m}$ (~ 2 Ah/g). A amostra CuCTb apresentou uma queda ôhmica e um patamar em $\sim 1,5$ V vs. Li que corresponde a um processo eletroquímico envolvendo 4 Faradays por mol. Todo o processo de descarga utilizou $\sim 7,5$ Faradays por mol de CuO, apresentando uma capacidade inicial de descarga próxima a $1290 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2\text{-}\mu\text{m}$. O filme submetido a um jato de argônio (CuCTc) apresentou também um patamar em 1,5 V vs. Li, no entanto o processo utilizou apenas 3,5 Faradays por mol de CuO, correspondendo a uma capacidade inicial de descarga de $560 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2\text{-}\mu\text{m}$. Uma considerável perda de capacidade ao longo dos ciclos é observada para todos os filmes, mais fortemente para CuCTa e CuCTc, 24 e $41 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2\text{-}\mu\text{m}$, respectivamente (figura 4.7).

O fato de nenhuma contaminação ter sido observada nas análises por RBS indica que diferentes comportamentos eletroquímicos discutidos acima são provenientes de contaminações

da superfície, e o tempo de exposição do contaminante ao eletrólito tem um papel fundamental nas reações eletroquímicas do óxido. A composição da superfície, portanto, seria responsável por ativar diferentes processos de redução dos filmes de CuO.

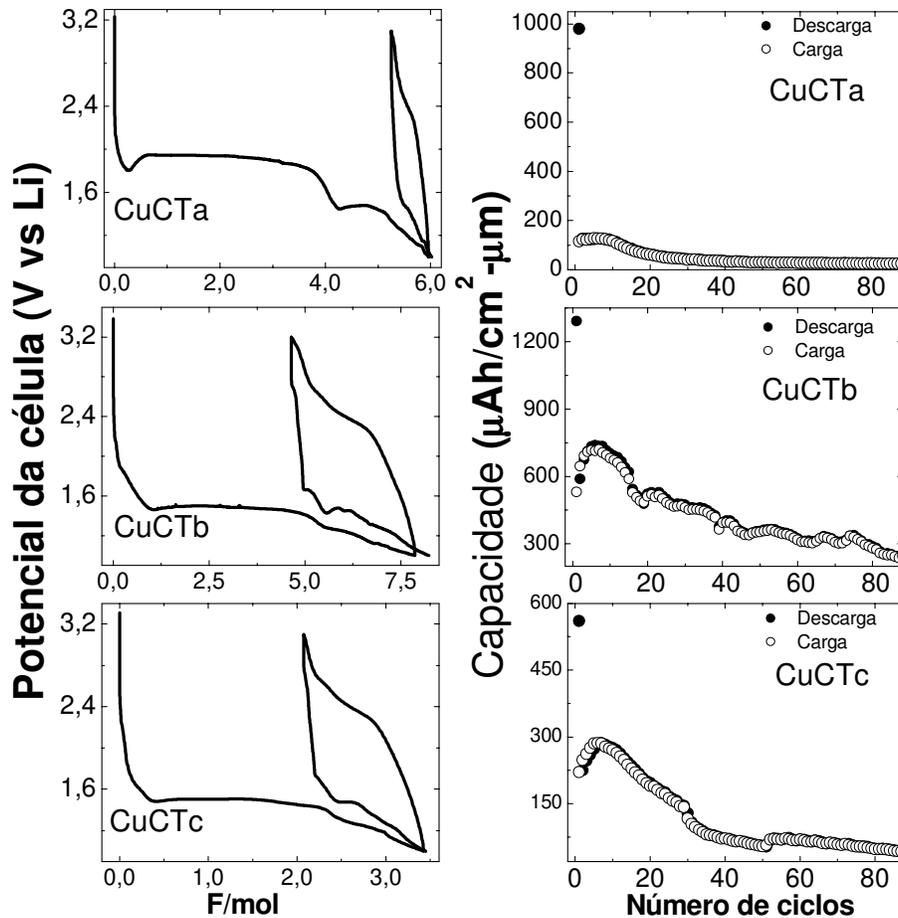


Figure 4.7: Curvas de potencial versus composição e capacidade de carga e descarga ao longo dos ciclos para os filmes CuCTa (com prolongado OCV), CuCT-(b, c) (sem prolongado OCV). A superfície de CuCTc recebeu um jato de argônio antes da medida.

A capacidade encontrada, acima da teórica (3 Faradays por mol de CuO), para os três filmes está relacionada à formação de uma interface sólida, que age como condutor iônico e portanto tem característica de eletrólito (conhecida na literatura como solid electrolyte interface, SEI e neste trabalho traduzida como interface sólida eletrolítica, ISE) [13]. A formação da ISE é dependente do material do eletrodo, das características da medida e do tipo de eletrólito. A ISE pode contribuir para os processos de oxirredução tornando-se uma camada estável, ou pode fazer com que reações irreversíveis ocorram, provocando uma perda de eficiência ao longo dos ciclos de carga e descarga. Outros trabalhos da literatura, relacionados à inserção em óxidos de cobre, também apresentaram capacidades mais alta que a teórica [7].

Os filmes depositados sem aquecimento do substrato apresentaram resultados mais estáveis. Na Figura 4.8 é mostrada a curva potencial versus composição para os filmes CuSTa e CuSTb. As únicas diferenças entre esses filmes foram o tempo em que estiveram armazenados (período entre a deposição e o início das medidas eletroquímicas), 1 e 4 meses, respectivamente, e o tempo em OCV, ~16 e 7 horas, respectivamente. As curvas são bastante parecidas, no entanto as capacidades são diferentes, outra demonstração da sensibilidade da superfície CuO.

As curvas são similares às observadas em medidas realizadas em pós CuO e Cu₂O [14]. Uma forte queda do potencial até ~ 2,5 V vs. Li é inicialmente observada, seguida por um “pseudo” patamar em 2,3 V vs. Li e dois outros em ~ 1,4V vs. Li e 1,2 V vs. Li.

Como discutido no capítulo 2 as reações eletroquímicas do óxido de cobre ainda são tema de debate devido a complexidade do sistema e os diferentes resultados obtidos para diferentes métodos de obtenção do CuO. Far-se-á agora uma análise das prováveis reações eletroquímicas ocorridas nos filmes de CuO. A discussão será centrada na amostra CuSTa, visto que essa amostra apresentou valores de capacidade em concordância com a capacidade teórica do CuO.

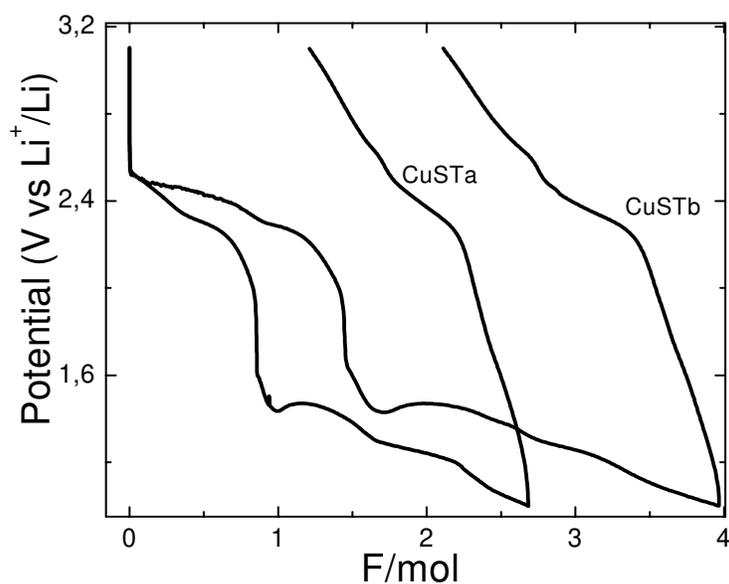


Figure 4.8: Curvas de potencial versus composição para os filmes CuST(a, b).

O patamar em 2,3 V vs. Li não é observado em medidas cronopotenciométricas do óxido de cobre, principalmente nos processos iniciais de descarga [15, 16]. No entanto para a inserção de lítio em filmes (presente trabalho), ou em pós nanoparticulados (seção 2.2), esse patamar surge freqüentemente. A redução do CuO nesse patamar ocorreu na razão 1:1 com a quantidade de íons de lítio inserida, e tem como produto o Cu₂O e Li₂O (seção 2.2). O patamar em 2,3 V vs. Li é relativo a um processo que consumiu um pouco mais que 0,85 Faraday por mol de CuO, e pode ser associado à equação,



Na literatura esse patamar foi observado por Débart e colaboradores [17], os quais realizaram medidas eletroquímicas em eletrodos formados por partículas de óxido de cobre com

poucas centenas de nanômetros. O perfil da curva de descarga é semelhante ao observada neste trabalho.

Este primeiro estágio da reação do lítio com o CuO é caracterizado por uma curva em forma de S (figura 4.8). O processo está relacionado à formação de uma solução sólida com a criação de um forte *stress* na estrutura, o qual induz a criação de vacâncias de oxigênio e ocorre a redução de Cu^{2+} para Cu^{1+} (com a formação de Li_2O). Medidas de microscopia eletrônica de varredura realizada por esse grupo indicam a formação do óxido de lítio na superfície da amostra em consequência da saída do oxigênio da estrutura. A diferença entre os resultados obtidos por Debárt e os apresentados nesse trabalho está relacionada à quantidade de íons de lítio envolvidos na redução de CuO (0,4 Faraday por mol CuO, inferior ao valor 0,85 Faraday por mol de CuO encontrado neste trabalho).

Em seguida ocorre uma nova queda brusca de potencial até 1,6 V vs. Li e o surgimento de um pseudopatamar que pode ser associado à reação,



A reação é similar à apresentada na equação 2.1, com a diferença de que o produto da reação é composto de Li_2O_2 e Cu. Provavelmente, a reação ocorre com o CuO não reagido na primeira etapa do processo (eq. 4.1) levando o processo de inserção ao consumo de 1 Faraday por mol de CuO. Nas reações observadas os patamares não se apresentam bem formados, pois em geral as reações de lítio com o óxido de cobre não preservam a estrutura de partida e muitas reações podem estar ocorrendo concomitantemente. Débart e colaboradores [17] também observaram a formação de um patamar em 1,6 V vs. Li, e associaram à existência de uma transição física de fase, isto é a desintegração inicial das partículas de partida de óxido de cobre

em partículas menores (formação do óxido de cobre Cu₂O, nanoparticulado). Ao final dessa nova etapa de redução, o potencial eleva-se apresentando a forma de um “cotovelo” e formando um novo patamar entre 1,4 e 1,5 V vs. Li. Esse novo patamar é relativo a uma reação eletroquímica que consome 0,5 Faraday, e pode ser relacionado à reação,



O óxido de cobre I reagente nessa equação pode ser o produto obtido durante a redução do cobre descrita na equação 4.1.

Outros autores [17, 18] observaram que o patamar próximo a 1,4 V vs. Li pode estar associado à divisão das partículas de óxido de cobre em nanogrãos e a formação de Li₂O segundo a reação,



Na verdade, as equações 4.3 e 4.4 são muito semelhantes e a ocorrência no potencial 1,4 V vs. Li pode ser simultânea. A opção em considerar, predominantemente, o processo da equação 4.3 nas reações observadas nos filmes CuSTa está em ajustar quantitativamente as reduções CuO (obtido nas equações anteriores) para Cu₂O.

Outros dois patamares foram formados em 1,2 e 1,1 V vs. Li. O patamar em 1,2 V vs. Li foi estudado por B. Laik e colaboradores [14] através da técnica de microbalança eletroquímica de cristal de quartzo. Eles observaram que não havia mudança de massa significativa nessa região, e a formação do patamar seria por efeitos capacitivos ou devido à formação da ISE. Esse patamar envolve ~ 0,5 Faraday por mol. O patamar em 1,1 V vs. Li pode estar associado aos mesmos efeitos.

O filme CuSTa reagiu em todo o processo de inserção com aproximadamente 2,7 Faradays por mol do composto, correspondendo a capacidade de $324 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2\text{-}\mu\text{m}$ ($\sim 661 \text{mAh/g}$). A capacidade teórica do CuO é $426 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2\text{-}\mu\text{m}$ ou 670mAh/g . O filme CuSTb apresentou uma capacidade inicial de $474 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2\text{-}\mu\text{m}$.

A figura 4.9 apresenta a capacidade de descarga ao longo dos ciclos para as amostras CuSTa e CuSTb. Os filmes apresentaram alta reversibilidade (se comparados aos filmes CuCT) no primeiro ciclo, 54,8 e 46,8 % dos lítios inseridos foram extraídos, respectivamente.

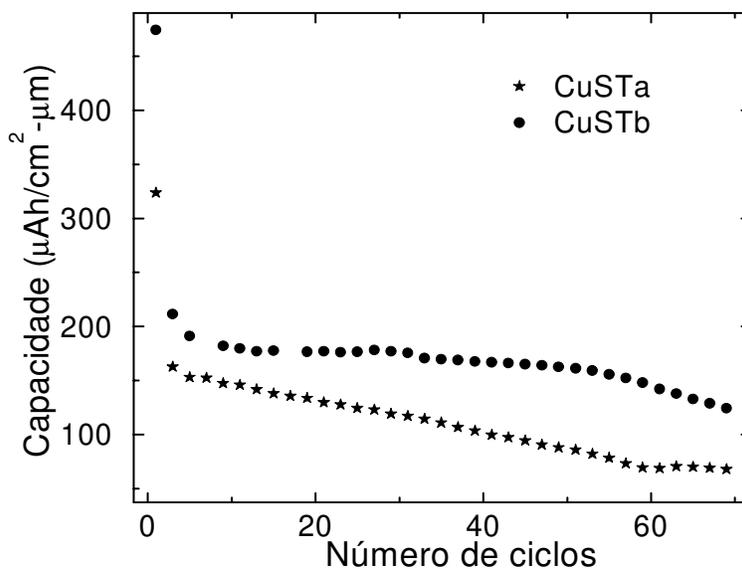


Figura 4.9: Curva de capacidade de descarga ao longo dos ciclos para os filmes CuST (a; b).

Muito embora a amostra CuSTa tenha apresentado maior reversibilidade no primeiro ciclo, seu desempenho foi pior ao longo dos ciclos. A capacidade de carga/descarga diminuiu gradativamente até o ciclo 60, atingindo o valor de $69 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2\text{-}\mu\text{m}$; neste ciclo, a capacidade da

amostra CuSTb estava em $149 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2\text{-}\mu\text{m}$. A amostra CuSTb apresentou uma capacidade de carga superior a da amostra CuCTa e acima da capacidade teórica, sugerindo a formação da ISE.

Cabe ressaltar que o filme CuSTb apresentou uma estabilidade para os 50 primeiros ciclos não vista para nenhum dos filmes depositados, o que pode indicar que para essas circunstâncias a formação da ISE pode ter sido responsável pela estabilidade dos filmes finos de CuO. Este comportamento foi sugerido também para as partículas de CuO produzidas pelo grupo de Tarascon [15, 18].

Duas outras amostras de óxido de cobre, com espessuras de 113 e 214 nm, foram depositadas no sistema r.f.. As amostras apresentaram composição $\text{CuO}_{1,07}$ e uma densidade de $3,71 \text{ g}/\text{cm}^3$. Para evitar contaminação as amostras foram medidas eletroquimicamente logo após a deposição. A densidade de corrente utilizada foi de $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. A densidade de corrente utilizada para essas amostras foi diferente devido ao longo tempo necessário para realização de medidas usando $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, aliada a limitação de celas eletroquímicas disponíveis no laboratório.

A semelhança dos perfis da curva de composição versus potencial, entre as amostras de diferentes espessuras, é muito grande (figura 4.10). Dois patamares são observados, em 2,3 V vs. Li, e em 1,4 V vs. Li. O primeiro patamar é relacionado à formação de uma solução sólida (curva em forma de S), indicando a redução de CuO em Cu_2O , e se estende até 0,8 Faraday por mol. Após essa curva, o perfil da cronopotenciometria apresenta a forma de um cotovelo, onde dois processos de redução ocorrem concomitantemente: a redução de CuO para Cu_2O , e de Cu_2O para Cu. Essas reduções ocorrem simultaneamente e findam com a formação do patamar em 1,4 V vs. Li, onde apenas o Cu_2O é reduzido. A inserção final de ~ 2 Faradays por mol de CuO, está de

acordo com a carga teórica, indicando que para estas amostras não houve, ou foi desprezível, a formação de uma ISE.

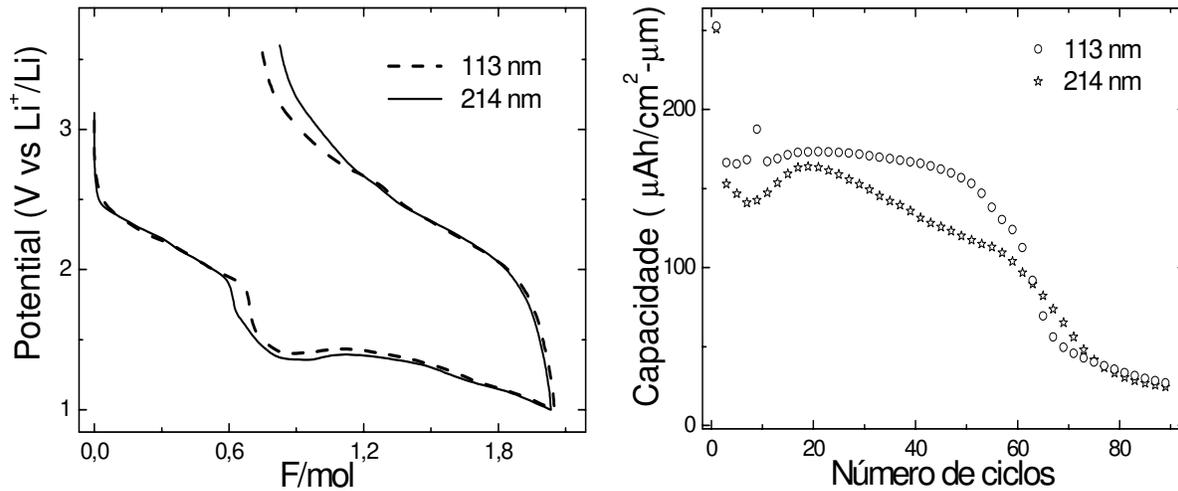


Figura 4.10: Curvas de potencial versus composição e capacidade versus número de ciclos para filmes CuO depositadas usando o sistema de sputtering r.f.. As medidas foram realizadas logo após a deposição.

A capacidade para ambas as amostras foi também muito parecida. Inicialmente apresentou um valor de $252 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2\text{-}\mu\text{m}$, e uma perda de capacidade para o segundo ciclo de 64,3 e 59,2 % para as amostras com menor e maior espessura, respectivamente. A amostra mais fina apresentou ainda um comportamento mais estável até o ciclo 60, quando então começou a tornar-se fortemente irreversível.

A tabela 4.6 apresenta um resumo dos resultados das caracterizações feitas para o filmes de óxido de cobre, CuST e CuCT, apresentados nessa seção.

Tabela 4.6: Características dos filmes de óxido de cobre depositados.

Amostra	Composto	Composição	Estrutura	Densidade (g/cm ³)	Estado de oxidação V	Capacidade/n° de ciclos (μAh/cm ² -μm)
CuST	Óxido de cobre	Cu _{0,9} O	Cristalina	4,90	+2	150/60
CuCT	Óxido de cobre	Cu _{1,1} O	-	3,80	+2	250/100

4.2. Filmes de óxidos de Vanádio

Assim como os filmes de óxido de cobre, os filmes de óxido de vanádio também foram depositados em diferentes condições de temperatura de substrato (ver capítulo 3.1). Um resumo das condições de deposição é apresentado na tabela 4.7.

Tabela 4.7: Parâmetros de deposição dos filmes de óxido de vanádio.

Amostra	Pressão inicial	Pressão de trabalho	Temperatura do substrato	Fluxo O ₂	Fluxo Ar	Potência r.f. W	Taxa nm/min
	<i>x10⁻⁶ mbar</i>	<i>x10⁻⁶ mbar</i>	°C	<i>sccm</i>	<i>Scm</i>		
VCT	2,9	9,4	~ 370°C	55,0	5,0	100	7,6
VST	3,0	7,0	—	45,0	2,5	250	40,9

Os filmes foram depositados sobre substratos de silício, carbono, ITO e vidro. O tempo de deposição das duas amostras foram 120 (VCT) e (VST) 40 minutos e suas espessuras, 912 e 1636 nm, respectivamente.

Foram realizadas caracterizações por RBS nos dois tipos de amostras. Os espectros e os ajustes são mostrados na figura 4.11. Através dos espectros RBS foi possível verificar que as condições de deposição da amostra VST foram as ideais para obtenção do pentóxido de vanádio (V_2O_5). No entanto, a amostra VCT apresentou uma composição $V_{1,9}O_{5,0}$. Para esses filmes as densidades calculadas foram de 2,27 e 3,26 g/cm^3 , respectivamente.

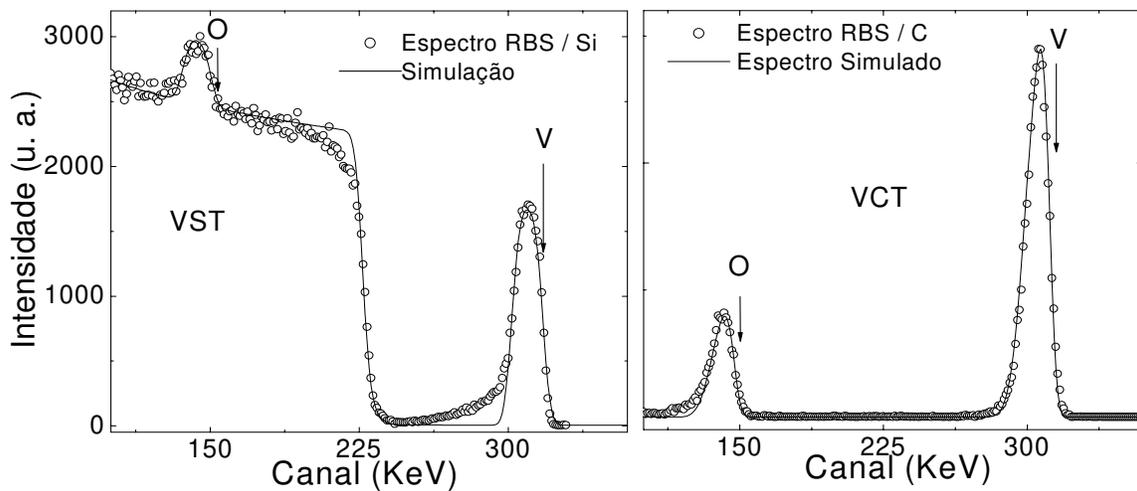


Figura 4.11: Espectros RBS e simulações para os filmes de óxido de vanádio depositadas com (VCT) e sem temperatura (VST).

As medidas de XRD em ângulos rasantes (Figura 4.12) mostraram que o filme depositado com aquecimento do substrato (VCT) é policristalino, uma vez que o difratograma relativo a esta

amostra apresenta picos relacionados aos planos na direção [001] do pentóxido de vanádio. O filme depositado sem aquecimento do substrato (VST) é um filme amorfo.

A figura 4.13 apresenta a curva potencial versus composição para estes filmes. Os perfis para ambas as amostras são típicos de pentóxido de vanádio [19, 20]. Para VCT o valor de OCV ficou próximo a 3,4 V vs. Li, seguido de patamares nas regiões de potencial 3,4; 3,2; 2,3 e 2,0 V vs. Li. Os patamares nessas regiões estão associados, respectivamente, à coexistência das regiões bifásicas $(\alpha+\epsilon)V_2O_5$, $(\epsilon+\delta)V_2O_5$, $(\delta+\gamma)V_2O_5$ e $(\gamma+\omega)V_2O_5$ [19, 20]. Aproximadamente 2,5 Faradays por mol de V_2O_5 foram intercalados.

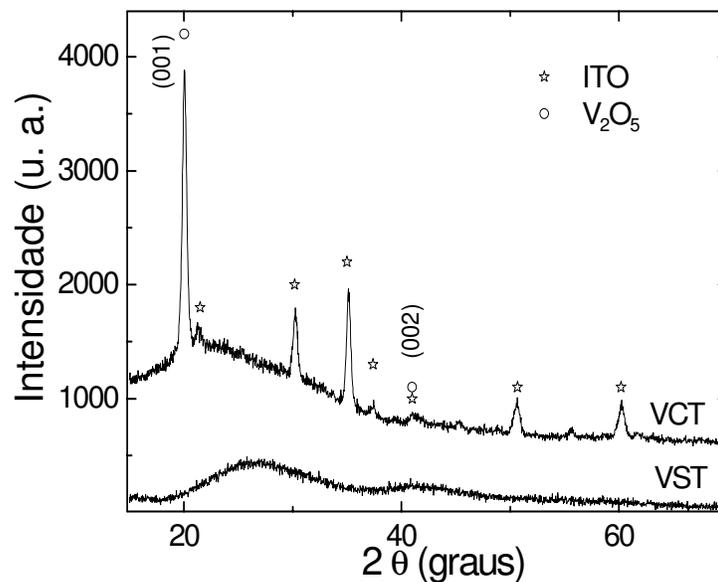


Figura 4.12: Difratoograma de raios-X para os filmes de óxido de vanádio VCT e VST. Os substratos utilizados foram o vidro e o ITO.

O filme VST apresentou um grau de intercalação típico de filmes xerogéis [21]. A baixa densidade apresentada por esse filme, indicando porosidade, é característica de filmes xerogéis.

As capacidades iniciais desses filmes foram de 122,8 e 108,9 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2\text{-}\mu\text{m}$ para VCT e VST, respectivamente. A evolução da capacidade ao longo dos ciclos de carga e descarga é apresentada na figura 4.14.

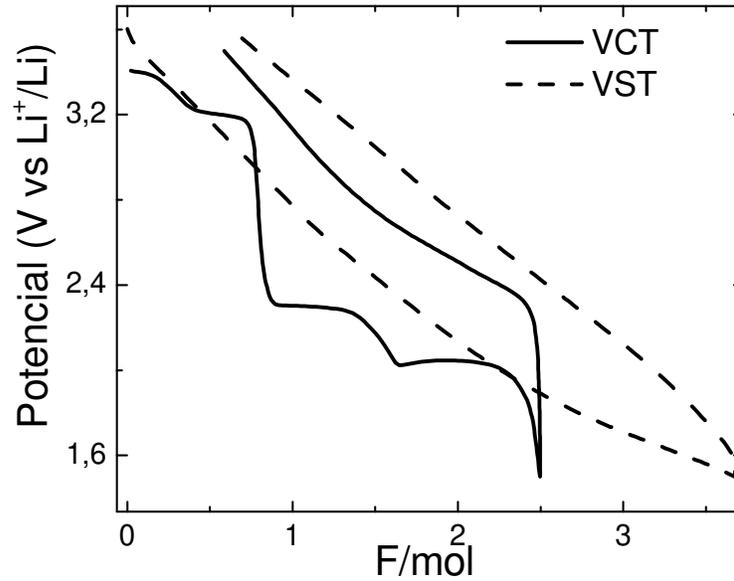


Figura 4.13: Perfil das medidas cronopotenciométricas dos filmes VCT e VST.

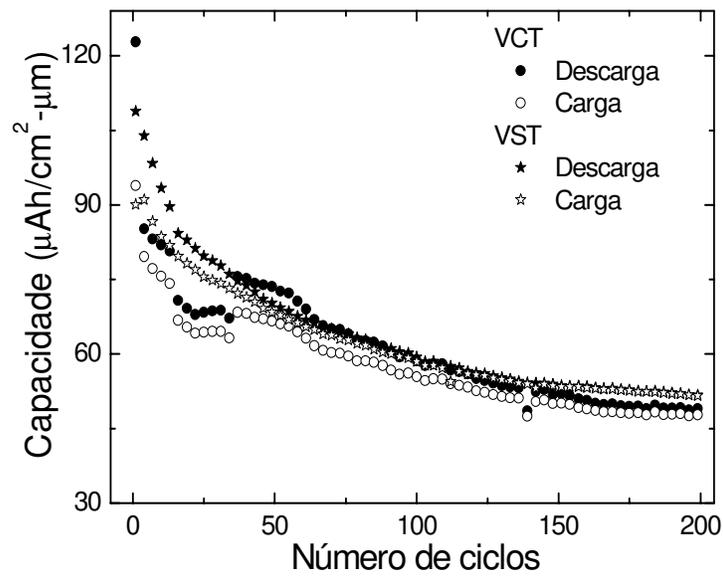


Figura 4.14: Evolução da capacidade ao longo dos ciclos de carga/descarga. Filmes VCT e VST.

Não há muita diferença entre o desempenho dos dois filmes ao longo dos ciclos de carga e descarga. Muito embora as cargas iniciais tenham sido diferentes, o valor da capacidade estabilizada para ambos os filmes, ficou próximo a $50 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2\text{-}\mu\text{m}$ (ciclo 200). O resultado final das caracterizações realizadas para os dois filmes de óxido de vanádio são apresentados na tabela 4.8.

Tabela 4.8: Características dos filmes de óxido de vanádio depositados.

Amostra	Composto	Estrutura	Composição	Densidade (g/cm^3)	Estado de oxidação V	Capacidade/ n° de ciclos ($\mu\text{Ah}/\text{cm}^2\text{-}\mu\text{m}$)
VCT	Óxido de vanádio	Cristalina	$\text{V}_{1,9}\text{O}_5$	3,26	+5	48/200
VST	Óxido de vanádio	amorfa	V_2O_5	2,27	+5	52/200

4.3. Filmes de bronzes de Vanádio

Apresentamos nesta seção o estudo relativo aos co-depósitos contendo pouco cobre, numa matriz de óxido de vanádio. Os parâmetros que permitiram a obtenção do pentóxido de vanádio na câmara de sputtering, tanto VCT quanto VST, foram mantidos e o sistema sputtering d.c. (alvo de cobre) foi ativado. Potências de 2, 3 e 4 W foram utilizadas para depositar as amostras sem aquecimento do substrato (VC2, VC3 e VC4). As características de deposição são apresentadas na tabela 4.9. As espessura medidas foram 111,5; 129,5 e 138,0 nm para as amostras VC4, VC3 e VC2, respectivamente.

Tabela 4.9: Parâmetros de deposição dos filmes VC4, VC3 e VC2.

Amostra	Pressão inicial ($\times 10^{-6}$ mbar)	Fluxo O ₂ (sccm)	Fluxo Ar (sccm)	Potência r.f./d.c. (W)	Pressão de trabalho ($\times 10^{-3}$ mbar)	Taxa (nm/min)
VC2	3,2	45,0	2,5	250/2	7,0	3,07
VC3	3,0	45,0	2,5	250/3	7,0	3,24
VC4	2,8	45,0	2,5	250/4	7,0	3,2

Os espectros RBS e os ajustes são mostrados na figura 4.15. As composições obtidas foram Cu_{0,1}V_{2,0}O_{4,6} (VC2), Cu_{0,3}V_{2,0}O_{5,0} (VC3) e Cu_{0,9}V_{2,00}O_{5,4} (VC4), com densidades 3,58 (VC2), 3,21 (VC3) e 4,74 g/cm³ (VC4). A composição das amostras VC2 e VC3 apontam para compostos que podem ser classificados como bronzes de vanádio.

Na amostra VC2, a estequiometria ideal do bronze Cu_xV₂O₅ não foi alcançada. O filme apresentou uma considerável deficiência de oxigênio. T. Mori e colaboradores [22] sugeriram que um composto pode ser classificado como um bronze, com matriz V₂O₅, desde que esteja dentro de uma faixa de desvio $0 \leq y \leq 0,2$ para um bronze com estequiometria Cu_xV₂O_{5-y}, com $0,26 \leq x \leq 0,64$. Outros pesquisadores afirmam que próximo a essa composição outros bronzes são formados, ex. Cu_xV₉O₂₂ [23]. No caso da amostra VC2 a deficiência de oxigênio foi maior que 0,2 podendo, portanto, ter formado um bronze diferente do Cu_xV₂O₅. A amostra VC3 apresentou composição de um bronze de vanádio Cu_xV₂O₅.

As medidas de difração de raios-X das amostras apresentaram espectros típicos de estruturas amorfas. O resultado é apresentado na figura 4.16.

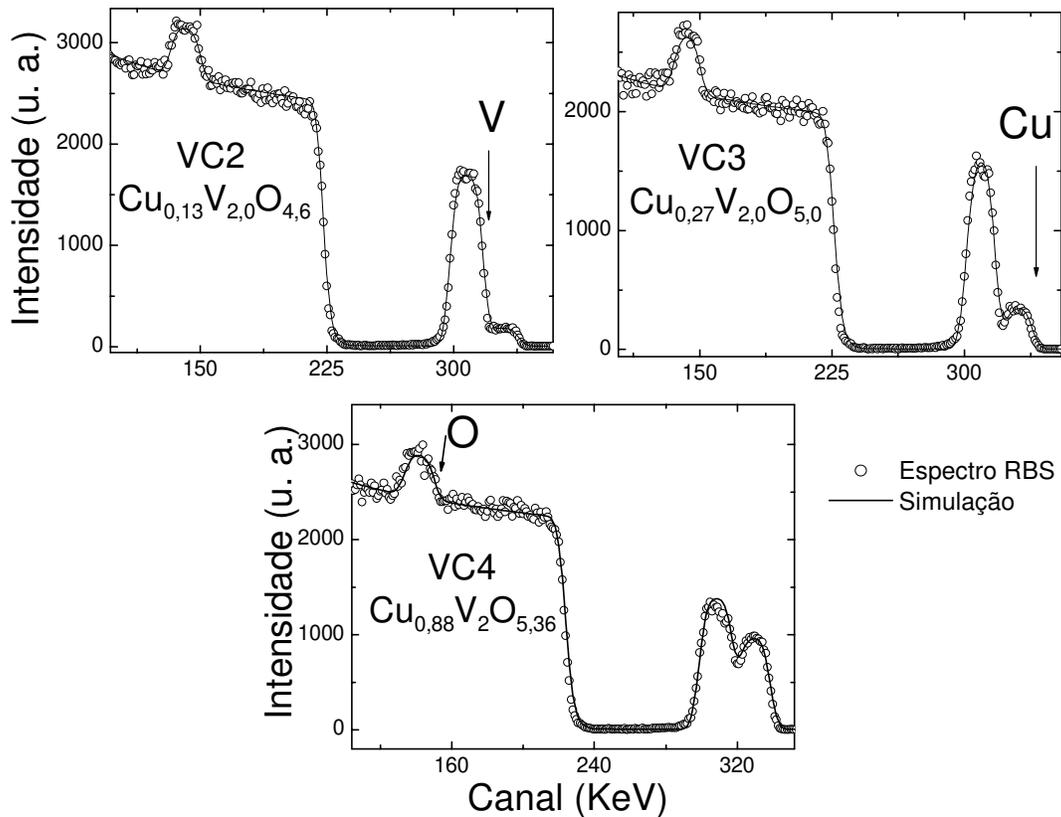


Figura 4.15: Espectros RBS e ajustes para os filmes VC2, VC3 e VC4.

Discutimos a seguir os resultados referentes aos espectros XPS para as amostras VC2 e VC3 (figuras 4.17, 4.19, 4.21 e 4.22). A tabela 4.10 apresenta um resumo das análises de XPS encontradas através do ajuste e deconvolução dos espectros. É apresentado na tabela a posição e o FWHM dos picos principais dos orbitais 2p relacionados tanto ao vanádio quanto ao cobre. Para o oxigênio, dois picos são apresentados, o de menor energia, denominado O 1s (1), e o de maior energia, O 1s (2).

A figura 4.17 apresenta os resultados das medidas XPS para o orbital Cu 2p. A análise dos espectros é dificultada pela baixa emissão de fotoelétrons na medida. A identificação do estado de oxidação do cobre na amostra VC3 pode ser feita devida a uma melhor relação sinal/ruído.

Nenhum satélite de *shake-up* foi observado, portanto o estado de oxidação +1 é predominante para o bronze $\text{Cu}_{0,3}\text{V}_2\text{O}_5$ [4, 5].

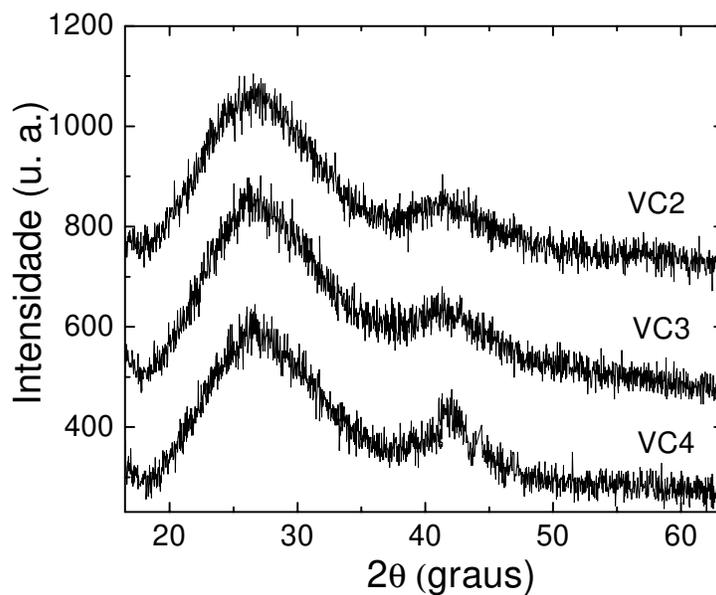


Figura 4.16: Difratoograma de raios-X dos filmes VC2, VC3 e VC4. Os filmes estavam depositados sobre vidro.

Tabela 4.10: Localização dos picos e FWHM para as linhas O 1s, Cu 2p_{3/2} e V 2p_{3/2} para os filmes VC2 e VC3.

linhas	V 2p _{3/2} (V ⁵⁺) (eV)		V 2p _{3/2} (V ⁴⁺) (eV)		Cu 2p (eV)		O 1s(1) (eV)		O 1s(2) (eV)
	FWHM	Centro	FWHM	Centro	FWHM	Centro	FWHM	Centro	Centro
VC2	1,9	517,1	1,3	516,2	1,9	931,7	530,0	1,8	532,0
VC3	2,0	517,1	2,2	516,3	7,3	933,6	530,1	2,0	532,5

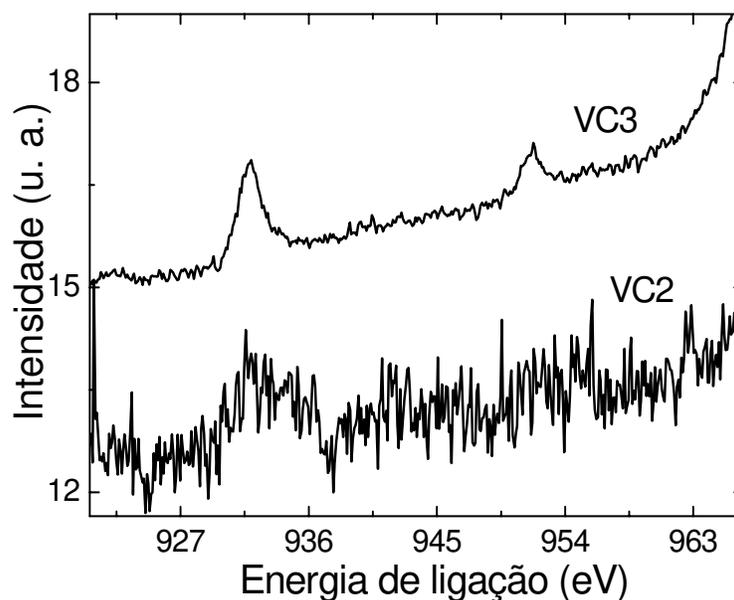


Figura 4.17: Espectros XPS das linhas Cu 2p. Filmes VC2 e VC3.

A identificação do estado de oxidação do cobre para a amostra VC2 foi possível através dos espectros XANES. Foram observadas diferenças entre os espectros das amostras VC2 e VC3 (Figura 4.18). VC3 apresenta um pré-pico (8982,3 eV), típico das espécies Cu^+ , concordando com o XPS. Para a amostra VC2 o pré-pico não aparece. Aparece uma intensa borda, energia igual a 8995,5 eV, típica das espécies Cu^{+2} . O espectro da amostra VC2 concorda com o espectro para os bronzes observado por W. H Smryl e colaboradores [24].

A figura 4.19 apresenta o espectro XPS das linhas V 2p e O 1s para VC2 e VC3. Da mesma forma que Cu 2p, os resultados foram analisados através do ajuste e deconvolução dos espectros utilizando uma função Voigt. Para as duas amostras o pico relacionado a $\text{V}2\text{p}_{3/2}$ foi deconvoluído em dois outros picos (tabela 4.10), em concordância com os estados de oxidação esperados para o vanádio num material tipo bronze.

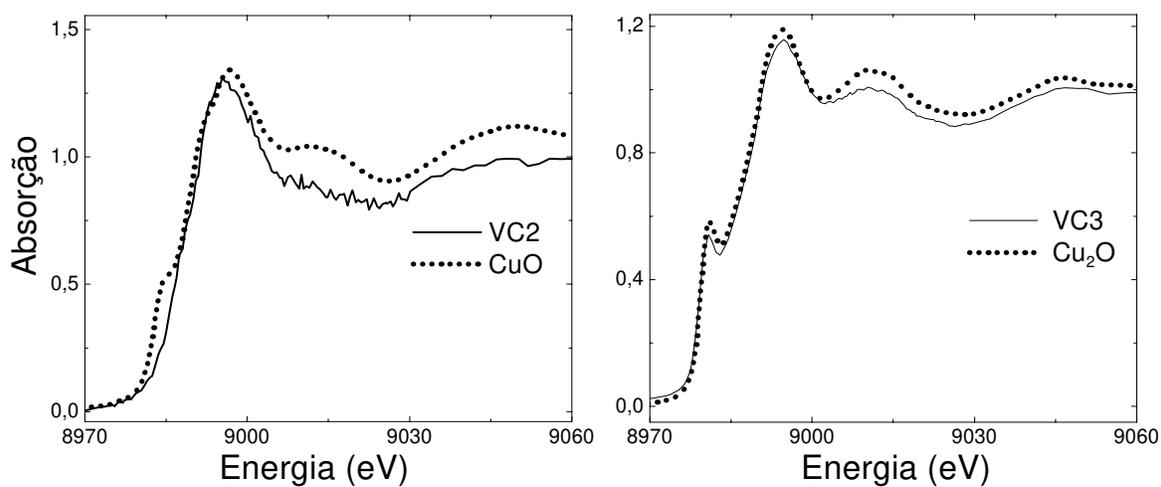


Figura 4.18: Espectro XANES para os filmes bronzes VC2 e VC3. Absorção na borda K do cobre.

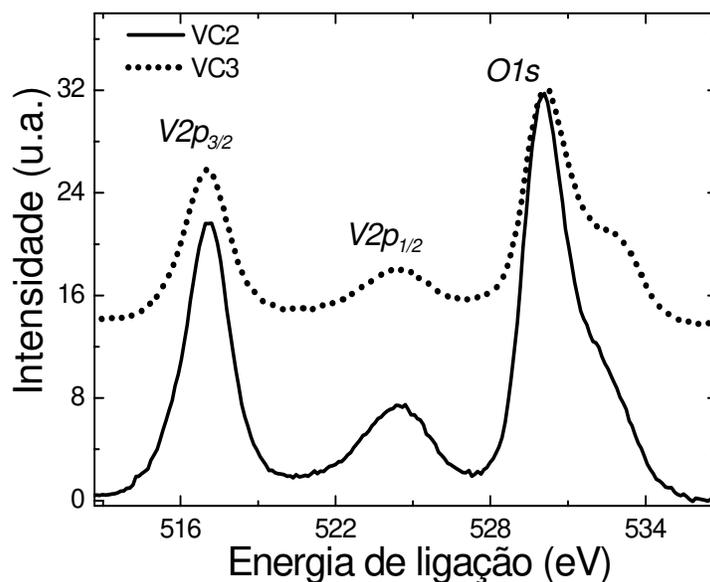


Figura 4.19: Linhas espectrais V 2p e O 1s dos filmes VC2 e VC3.

Nas amostras VC2 e VC3, os picos com energias de ligação mais altas para V $2p_{3/2}$ são 517,1 e 517,1 eV, e com energia mais baixa 516,2 e 516,3 eV, respectivamente. Em ambas as

amostras o pico com maior energia de ligação foi relacionado a espécie V^{+5} devido a posição e a FWHM apresentadas, [4, 25], e o segundo pico é resultante da redução dos íons V^{+5} devido à inserção do cobre. Sua redução provoca um alargamento do pico $V 2p_{3/2}$ devido a composição da emissão das duas espécies de íons de vanádio. Esse comportamento é típico nos espectros XPS de bronzes de vanádio, como pode ser visto nos recentes trabalhos de Q-H. Wu e colaboradores [26, 27]. Nestes estudos, os bronzes são obtidos a partir de uma matriz de óxido de vanádio, e é nítido o alargamento da linha $V 2p_{3/2}$ à medida que é acrescentado Na ou Li. Nas amostras obtidas na presente tese, as evidências levam a espécie V^{4+} para ambos bronzes.

As amostras VC2 e VC3 apresentam deslocamentos do pico $V2p_{3/2}$ em relação aos valores de energia normalmente encontrados para as espécies V^{5+} (seção 3.4). O deslocamento é um efeito fisicamente induzido devido a sensibilidade às ligações V^{+4} , em sítios cristalográficos do V^{+5} , e à inserção de espécies Cu^+ e Cu^{+2} , nos interstícios das lamelas, do pentóxido de vanádio. Essas espécies modificam a distribuição da densidade eletrônica do composto, que por sua vez altera a energia de ligação dos elementos. O deslocamento do pico também provoca um alargamento da largura de banda a meia altura (FWHM). Outros efeitos capazes de provocar alterações nas energias de ligação são os induzidos quimicamente. Nesses efeitos o deslocamento ocorre por mudança no tamanho e no número de ligações, além de mudanças na ionicidade e covalência das ligações metal/oxigênio [28, 29].

Quanto à linha O 1s o ajuste da curva permitiu encontrar nos dois espectros um pico entre 530,0 e 530,2 eV e um outro entre 532,0 e 532,6 eV (Tabela 4.10). As energias apresentadas pelos primeiros picos podem ser associadas tanto às energias do óxido de cobre quanto às do óxido de vanádio [4, 5, 30, 31]. Nenhuma ligação V-O e Cu-O (óxidos puros) é observada com energias O 1s acima de 532 eV. Entretanto, o aparecimento de um “ombro” com esse valor de

energia foi comum às amostras analisadas. Logo, esse pico encontrado entre 532,0 e 532,5 eV pode estar relacionado as ligações do oxigênio com o metal incorporado [26, 27], sendo assim peculiar à formação dos óxidos de cobre vanádio. O aparecimento desses picos e o seu deslocamento para energias mais altas também foram observados em estudos de XPS realizados em outros bronzes de vanádio [26, 27]. Medidas XANES, na borda de absorção do vanádio, para os bronzes também foram realizadas.

A figura 4.20 apresenta os espectros relativos aos bronzes e a amostra padrão do pentóxido de vanádio. O perfil para as diferentes amostras é semelhante. Com a inserção do cobre o pré-pico aumenta, o que implica em uma redução de simetria do oxigênio (distorção do grupo VO_6).

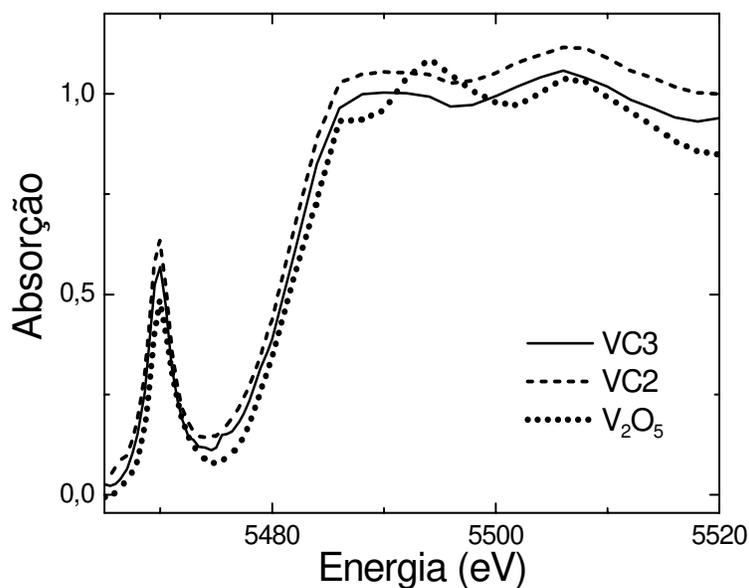


Figura 4.20: Espectros XANES da borda K do vanádio para os filmes VC2 e VC3.

Pode ser observado também (figura 4.20) que há um deslocamento da borda para maiores valores de energia, o que implica que o estado de oxidação aumenta na ordem VC2, VC3 e V₂O₅. Resultados semelhantes foram encontrados para os bronzes de vanádio-cobre estudados por W. H. Smryl [24].

A amostra VC4 também foi analisada por XPS. O resultado do ajuste do espectro é apresentado na tabela 4.11. O espectro Cu 2p é mostrado na figura 4.21. Assim como em VC2 e VC3 o espectro para a amostra VC4 apresentou uma baixa relação sinal/ruído, no entanto a identificação do estado de oxidação do cobre não foi comprometida. A ausência do satélite de *shake-up* permite identificar o estado de oxidação do cobre como sendo predominantemente +1.

A linha espectral V 2p_{3/2} para a amostra VC4 foi deconvoluída em dois picos (figura 4.22), um com energia de ligação em 517,2 eV e outro com energia em 516,1 eV. O pico maior, dada a energia apresentada e a largura de banda a meia altura, está relacionado as espécies V⁺⁵ [4, 25] (secção 3.3). O segundo pico provavelmente está associado a V⁺⁴, devido a sua maior largura e ao valor da energia apresentado [4, 25, 30].

Tabela 4.11: Localização dos picos e FWHM para as linhas O 1s, Cu 2p_{3/2} e V 2p_{3/2} para o filme VC4.

Amostra	Linha Espectral	Posição (eV)	FWHM (eV)
	Cu 2p _{3/2}	931,7	2,1
VC4	V 2p _{3/2}	517,2; 516,1	2,1; 2,2
Cu _{0,9} V ₂ O _{5,4}	O 1s	(1)	530,1
		(2)	532,0

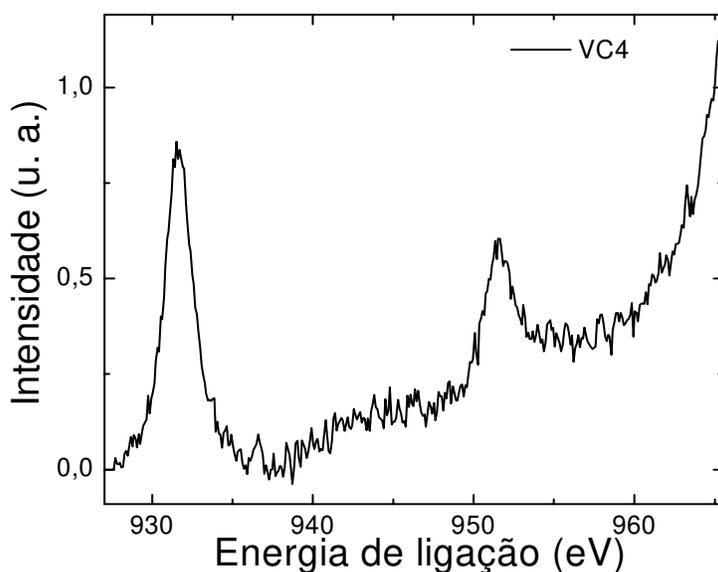


Figura 4.21: Espectros XPS da linha Cu 2p. Filme VC4.

A existência do íon vanádio com estado de oxidação +4 pode levar a conclusão de que um bronze foi obtido, mas não homogeneamente na estrutura. Provavelmente as condições de deposição devem ter permitido que além do bronze, o óxido de cobre também foi formado em determinadas regiões, como pode ser observado pelo excesso de oxigênio encontrado na amostra. Dessa forma a amostra foi caracterizada como um óxido misto, já que não podia ser descrita como nenhuma classe conhecida de óxidos de cobre vanádio.

Assim como na linha O 1s para VC2 e VC3, a linha O 1s em VC4 apresentou um pico em 530,1 eV e um outro entre 532,0. O primeiro valor está relacionado as energias esperadas para o íon de cobre Cu^+ e de vanádio V^{+5} , e o segundo provavelmente às ligações entre o oxigênio e o cobre, como foi observado nos bronzes VC2 e VC3.

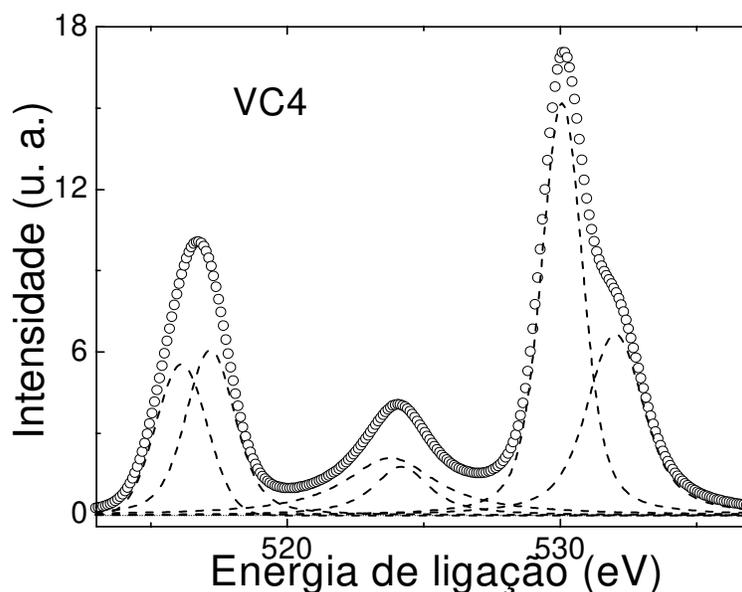


Figura 4.22: Linha espectral V 2p e O 1s do filme VC4.

A seguir será discutido o comportamento eletroquímico das amostras VC2, VC3 e VC4. As curvas potencial versus composição são apresentadas na figura 4.23. As curvas são típicas de materiais amorfos, exceto a curva da amostra VC4. O filme VC2 inseriu ~ 3 Faradays por mol, com uma capacidade volumétrica de $\sim 158 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2\text{-}\mu\text{m}$. O filme VC3 inseriu $\sim 3,8$ Faradays por mol alcançando uma capacidade de $\sim 191 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2\text{-}\mu\text{m}$. O aumento significativo na capacidade específica em relação ao óxido de vanádio é atribuído à possibilidade de redução dos íons de cobre na estrutura. Em relação ao pentóxido de vanádio, o bronze $\text{Cu}_{0,3}\text{V}_2\text{O}_5$ (VC3) apresentou uma capacidade 1,5 vezes maior.

A curva potencial versus composição para os filmes VC4 (Figura 4.23) tem um perfil muito próximo ao das amostras VC2 e VC3, não fosse a região entre 2,8 e 2,3 V vs. Li. O processo de intercalação foi de $\sim 3,2$ Faraday por mol de $\text{Cu}_{0,9}\text{V}_2\text{O}_5$. Acima de 1,2 Faraday por mol a curva muda a inclinação, indicando que uma outra reação está ocorrendo

concomitantemente. Esta reação forma então um patamar próximo a 2,4 V vs. Li para em seguida retornar as características iniciais da curva, em inclinação e perfil. O patamar por volta de 1,5 V vs. Li é característico de transformações de fase, visto a sua formação em potencial mais alto no processo de carga (3,0 V vs. Li). Considerando que a amostra é amorfa, essas transformações de fase estariam relacionadas à formação de nanoestruturas na amostra. A formação dessas nanoestruturas parece estar relacionada à existência de ligações de cobre e oxigênio. Esses patamares foram observados constantemente em todas curvas potencial versus composição dos óxidos mistos obtidos neste trabalho.

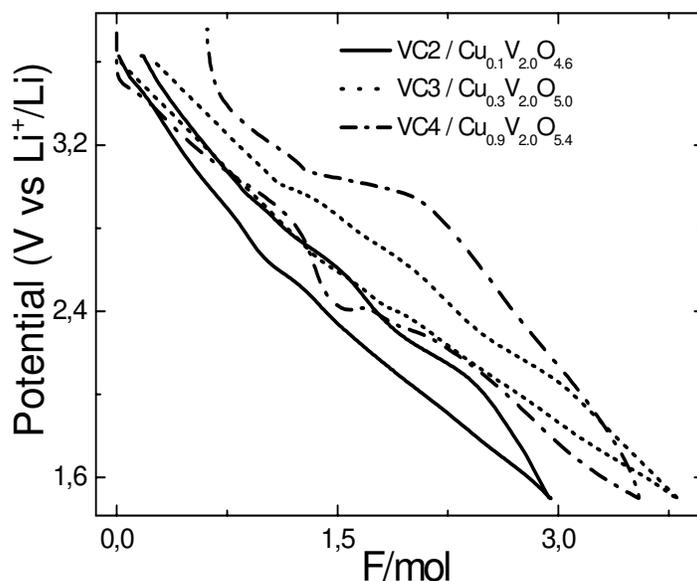


Figura 4.23: Curva potencial versus composição para os filmes VC2, VC3 e VC4.

O desempenho da capacidade das amostras ao longo dos ciclos de carga e descarga foi analisado (Figura 4.24). É observado que a adição de cobre melhora significativamente a capacidade das amostras com composição mais próximas às dos bronzes de vanádio (VC2 e

VC3), os quais apresentaram um comportamento menos irreversível se comparadas com a amostra VC4. Para esta amostra, a capacidade de carga e descarga decresceu gradativamente, alcançando valores próximos a $14 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2\text{-}\mu\text{m}$ no ciclo 72. A capacidade inicial de descarga para VC4 foi $184 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2\text{-}\mu\text{m}$. É possível que uma eventual formação irreversível de cobre metálico seja um dos responsáveis pela perda de capacidade desse filme. À título de comparação, a capacidade de descarga da amostra VST (V_2O_5) também é mostrada na figura 4.24.

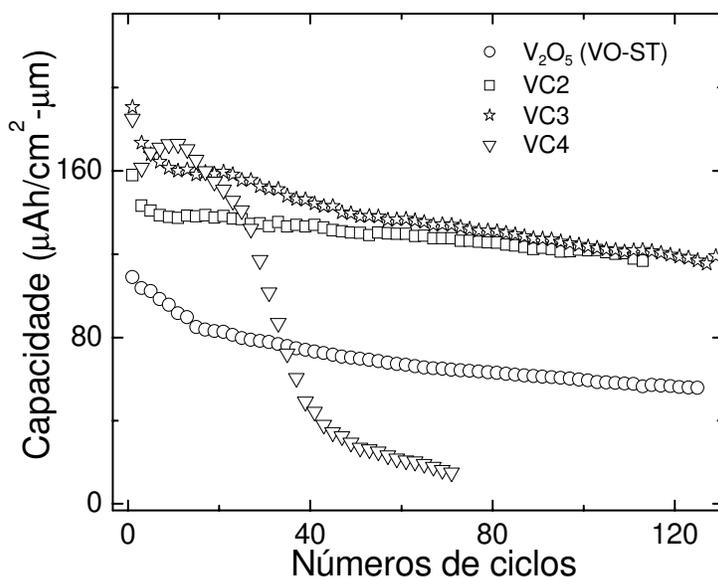


Figura 4.24: Ciclo de descarga das amostras VC2, VC3 e VC4 e V_2O_5 .

A Figura 4.25 apresenta uma análise da porcentagem de perda da capacidade de descarga ao longo dos ciclos em relação à capacidade obtida no primeiro ciclo para as amostras VC2, VC3 e VST (V_2O_5) (secção 4.2). É possível observar que as amostras VC2 e VC3 apresentam melhores resultados que o óxido de vanádio puro e que entre essas duas amostras, VC2, que é a amostra com a composição não-estequiométrica do bronze, é a que apresenta um melhor

desempenho. Um resumo do resultado das caracterizações realizadas para os filmes VC2, VC3 e VC4 é apresentado na tabela 4.12.

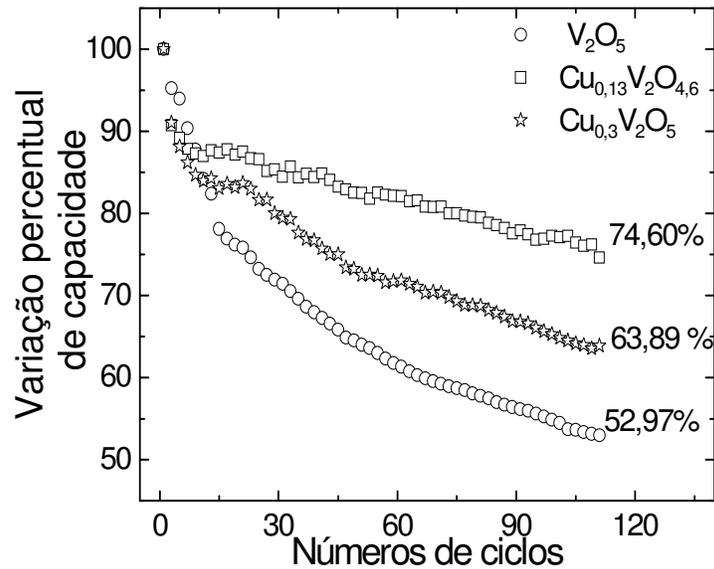


Figura 4.25: Perda relativa de capacidade em relação à capacidade de descarga inicial para os filmes VC2, VC3 e VST.

Tabela 4.12: Características dos filmes VC2, VC3 e VC4.

Amostra	Composto	Composição	Estrutura	Densidade (g/cm ³)	Estado de oxidação		Capacidade/ nº de ciclos ($\mu Ah/cm^2 \cdot \mu m$)
					Cu	V	
VC2	Bronze de vanádio	$Cu_{0,1}V_2O_{4,6}$	Amorfa	3,58	+2	+4, +5	122/110
VC3	Bronze de vanádio	$Cu_{0,3}V_2O_{5,0}$	Amorfa	3,21	+1	+4, +5	117/110
VC4	Óxido misto	$Cu_{0,88}V_2O_{5,36}$	Amorfa	4,47	+1	+4, +5	14/70

4.4. Filmes de óxidos complexos

Novos óxidos foram obtidos elevando-se a potência no sistema d.c.. Foram utilizadas potências de 6 e 8 W em deposições sem aquecimento do porta-substrato (tabela 4.13).

Tabela 4.13: Parâmetros de deposição dos filmes VC6 e VC8.

Amostra	Pressão inicial ($\times 10^{-6}$ mbar)	Fluxo O ₂ (sccm)	Fluxo Ar (sccm)	Potência r.f./d.c. (W)	Pressão de trabalho ($\times 10^{-3}$ mbar)	Taxa (nm/min)
VC6	3,0	45,0	2,5	250/6	7,0	4,6
VC8	3,0	45,0	2,5	250/8	7,0	6,1

As análises RBS usadas para identificar a composição das amostras são mostradas na figura 4.26. As características das amostras estão apresentadas na tabela 4.14. A densidade foi obtida através das medidas RBS e das espessuras. O excesso de oxigênio da amostra VC6 pode estar ligado a contaminações (ex. hidróxidos) fortemente adsorvidas na superfície.

A análise por difração de raios-X para essas amostras também não mostrou nenhum grau de cristalinidade. O resultado é apresentado na figura 4.27. Os filmes utilizados para as medidas de XRD foram depositados sobre lamínula de vidro.

Tabela 4.14: Características dos filmes VC6 e VC8.

Amostra	Pot. r.f./d.c.	Composição	Densidade (g/cm ³)	Espessura (nm)
VC6	250/6	Cu _{2,0} V _{2,0} O _{7,4}	5,64	129,0
VC8	250/8	Cu _{2,2} V _{2,0} O _{7,2}	4,22	153,5

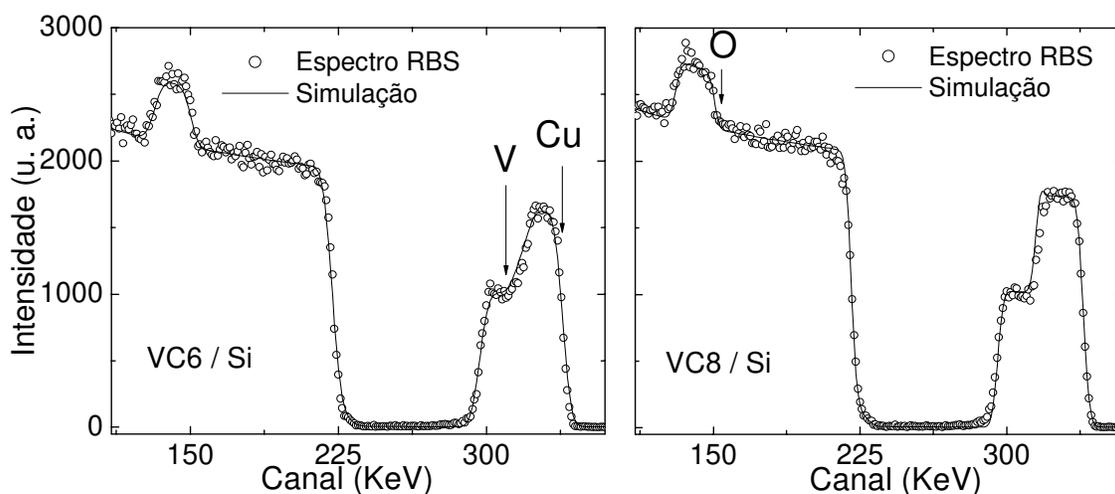


Figura 4.26: Espectros RBS e ajustes das curvas para os filmes VC6 e VC8.

O estado de oxidação para a amostra VC6 foi analisada por XPS. O espectro Cu 2p para esta amostra é mostrado na figura 4.28. O cobre tem estado de oxidação +2, identificada através do satélite localizado em 932,2 eV (com energia 8,5 eV acima do pico principal) [4, 5]. O resultado dos ajustes é apresentado na tabela 4.15. O pico com energia 935,4 eV corresponde a contaminantes da superfície (hidróxidos de cobre). O motivo da alta intensidade desse sinal não foi entendido.

Tabela 4.15: Localização dos picos e FWHM para as linhas O 1s, Cu 2p e V 2p da amostra VC6.

	$V 2p_{3/2} (V^{3+})$		$Cu 2p$		$O 1s$
	FWHM (eV)	Centro (eV)	FWHM (eV)	Centro (eV)	Centro (eV)
VC6	1,8	517,8	1,8; 2,9	932,4; 935,4	531,0; 533,7

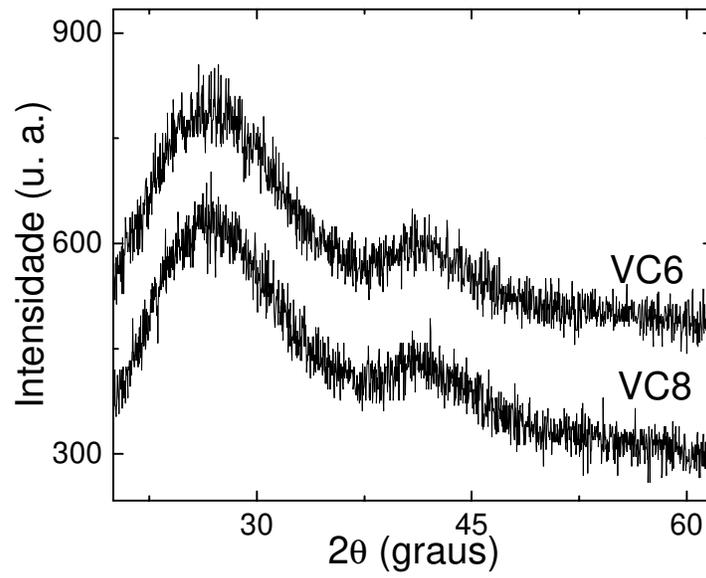


Figura 4.27: Difratoograma de raios-X dos filmes VC6 e VC8. Filmes depositados sobre vidro.

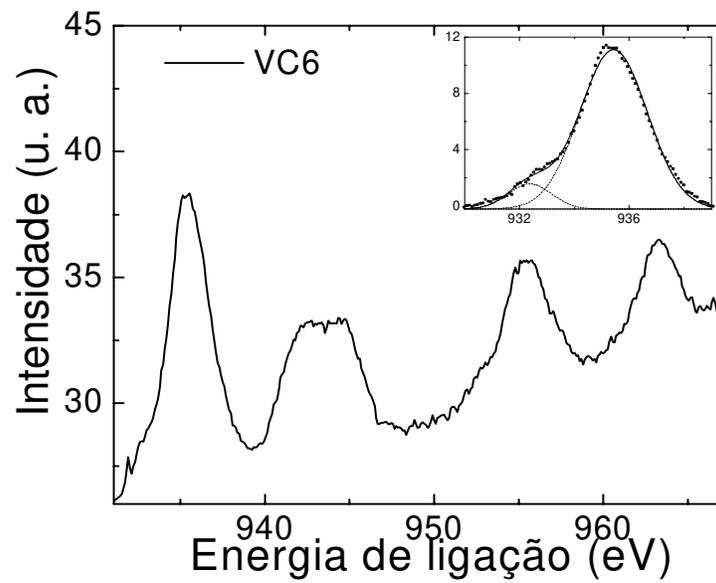


Figura 4.28: Espectro XPS da linha Cu 2p para a amostra VC6. A figura inserida apresenta a simulação da linha Cu 2p_{3/2}.

As linhas V 2p e O 1s para a amostra VC6 são apresentadas na figura 4.29. A linha $2p_{3/2}$ foi associada apenas à ligação do V^{+5} , 517,4 eV. Essa amostra também apresenta a menor FWHM para V $2p_{3/2}$ entre todas amostras analisadas nessa tese (1,8 eV). O pico estreito da linha V $2p_{3/2}$ em óxidos de vanádio é característico de espécies V^{+5} [25, 30, 32]. As energias da linha O 1s, (531,0 e 533,7 eV) devem estar relacionados a ligações do oxigênio com as espécies V^{+5} e Cu^{+2} . Então, considerando que a estequiometria apresentada foi $Cu_{2,0}V_{2,0}O_{7,4}$ (VC6), conclui-se que o excesso de oxigênio seria proveniente da contaminação da amostra pela ambiente de trabalho.

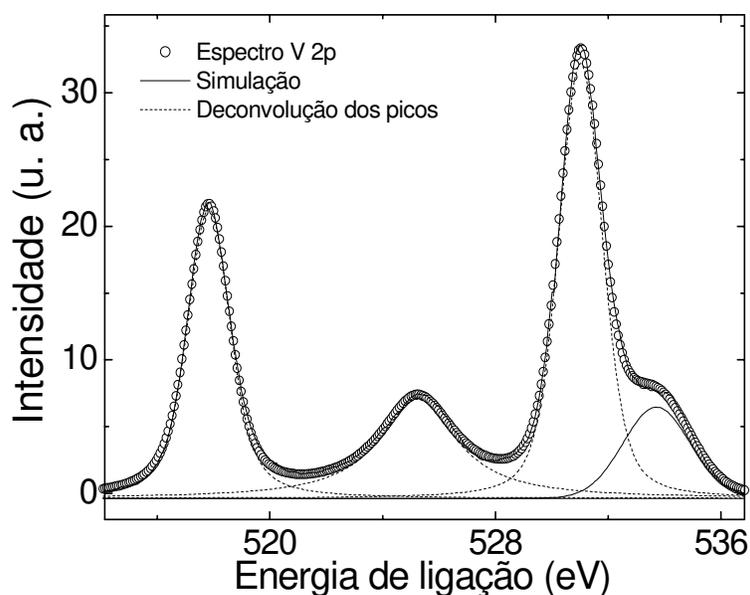


Figura 4.29: Espectro e ajuste das linhas V2p e O1s das amostras VC6.

Baseado nos resultados obtidos para as amostras depositadas sem aquecimento do substrato (nesta seção e na anterior) uma dedução do estado de oxidação dos átomos de cobre e de vanádio pode ser feita para a amostra VC8. Foi encontrado que nas amostras VC2, VC3 e VC4

o estado de oxidação do cobre é +1. Considerando que a quantidade de cobre, nessas amostras, vai aumentando gradativamente com o aumento da potência d.c. aplicada, é razoável supor que em potências ainda mais altas, a quantidade de oxigênio na superfície do substrato não seria suficiente para manter o estado de oxidação +1, e em conseqüência o cobre no filme será mais oxidado, tendendo mudar seu estado de oxidação para +2. Isto foi exatamente o que aconteceu com a amostra VC6, onde apenas um estado de estado de oxidação, para o vanádio e cobre (desconsiderando a contaminação), é encontrado. Logo, pode se dizer que a tendência é que em potências cada vez mais altas o estado de oxidação +1 para o cobre não seja encontrada. Daí, observando a composição da amostra VC8, $\text{Cu}_{2,2}\text{V}_{2,0}\text{O}_{7,2}$, é plausível dizer que essa condição foi encontrada, visto que a razão entre os metais e oxigênio faz com que tanto o cobre quanto o vanádio cheguem ao limite de seu estado de oxidação, +2 e +5, respectivamente. Essas composição e estado de oxidação classificam os óxidos VC6 e VC8 como complexos.

Medidas XANES para as espécies de cobre e vanádio foram realizados com o intuito de verificar o estado de oxidação das amostras VC6 e VC8. O resultado é apresentado na figura 4.30.

Os resultados das medidas de energia na borda K (figura 4.30) do cobre e do vanádio não apresentam diferenças significativas entre as amostras VC6 e VC8. O cobre apresenta uma larga banda em torno 8996,1 eV típico do cobre com estado de oxidação +2. O perfil XANES observado para a borda K do vanádio é muito semelhante ao encontrado para o vanádio com estado de oxidação +5 em compostos vítreos [33]. Nesses compostos o pré-pico localiza-se em 5470 eV, e logo após a borda, uma sobreposição de picos faz o espectro assemelhar-se a uma grande borda em torno de 5509 eV. Ainda é possível observar um ombro na borda de absorção

(5479 eV) característico das transições *shakedown* de 1s para 4p que também aparece no trabalho S. R. Sutton e colaboradores [33]

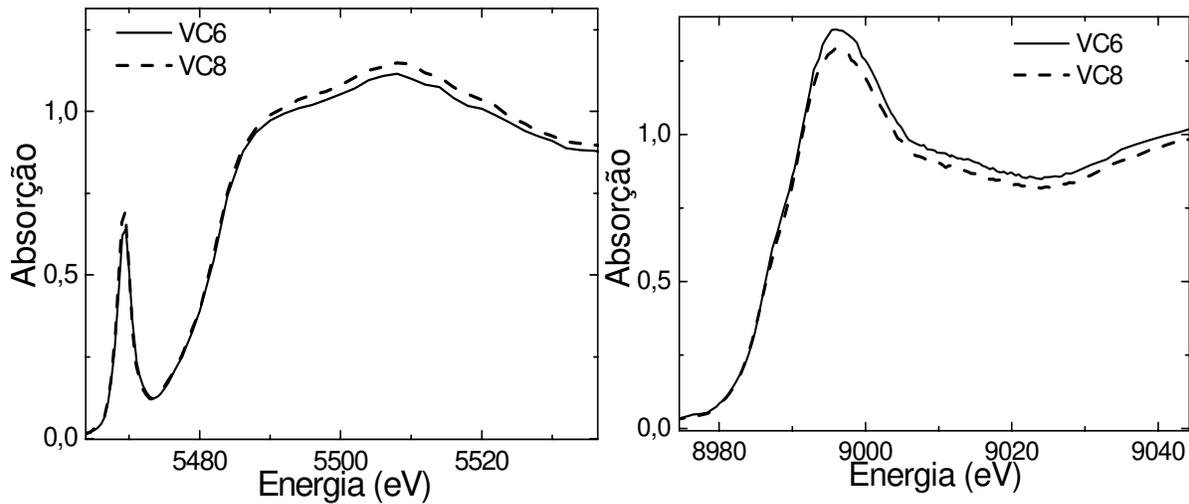


Figura 4.30: Espectros XANES da borda K do vanádio (esquerda) e do cobre (direita) para os filmes VC6 e VC8.

As curvas potencial versus composição para as amostras VC6 e VC8 são semelhantes e apresentam três patamares, os quais são típicos de amostras cristalinas, localizados aproximadamente em 2,9, 2,5 e 2,1 V vs. Li (figura 4.31). A semelhança entre os perfis da curva de descarga para VC6 e VC8 confirmam que essas amostras pertencem a uma mesma classe de óxidos de cobre vanádio, no caso os óxidos complexos. Devido à falta de um padrão cristalino bem definido (figura 4.27), esses patamares podem representar transições de fases em nanoestruturas das amostras, indicação de um filme nanocristalino.

A figura 4.32 apresenta o desempenho das amostras ao longo dos ciclos de carga e descarga. A melhor capacidade inicial foi apresentada pelo filme VC6 ($202 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2\text{-}\mu\text{m}$). A

intercalação eletroquímica analisada através de ciclos galvanostáticos para óxidos complexos é pouco explorada na literatura. O único resultado encontrado se restringe ao primeiro ciclo de descarga para o composto $\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$, utilizando três diferentes densidades de corrente [34]. Estas análises mostraram a existência de dois patamares de redução, o primeiro em 2,5 V vs. Li, cuja extensão dependia da densidade da corrente utilizada, e o segundo patamar em 2,3 V vs. Li. O óxido apresentou um potencial inicial entre 3,3 e 3,4 V vs. Li e foi descarregado até o potencial de 1,5 V vs. Li. A curva cronopotenciométrica apresentou uma alta queda ôhmica.

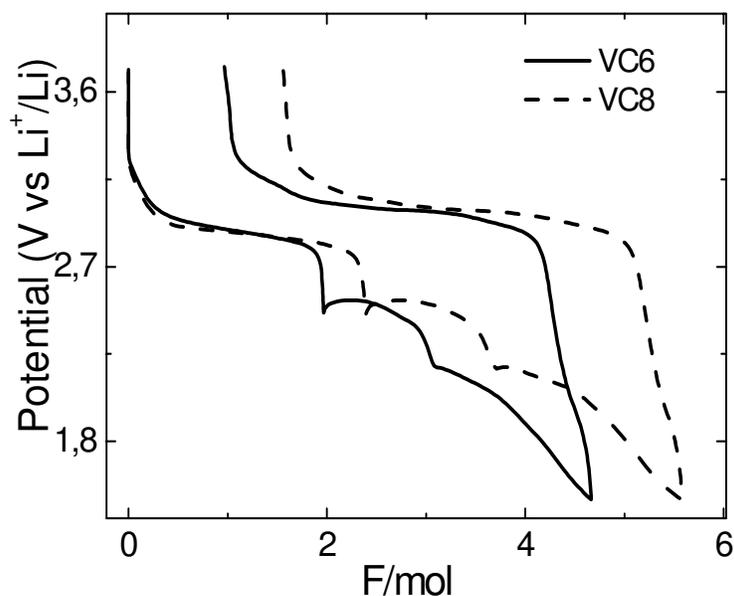


Figura 4.31: Curva potencial versus composição para os filmes VC6 e VC8.

As amostras VC6 e VC8 também apresentaram comportamentos semelhantes ao longo dos ciclos de inserção e extração de íons de lítio. Contudo, ambas as amostras deixaram de se comportar como catodos de forma súbita, como pode ser observado na figura 4.32. Para o filme

VC8 isto ocorreu no ciclo 8 e para VC4 no ciclo 16. Uma provável explicação para o comportamento é a formação gradativa de cobre metálico, tornando o filme condutor e impróprio à intercalação. A tabela 4.16 apresenta os resultados das caracterizações realizadas para os filmes de óxidos complexos.

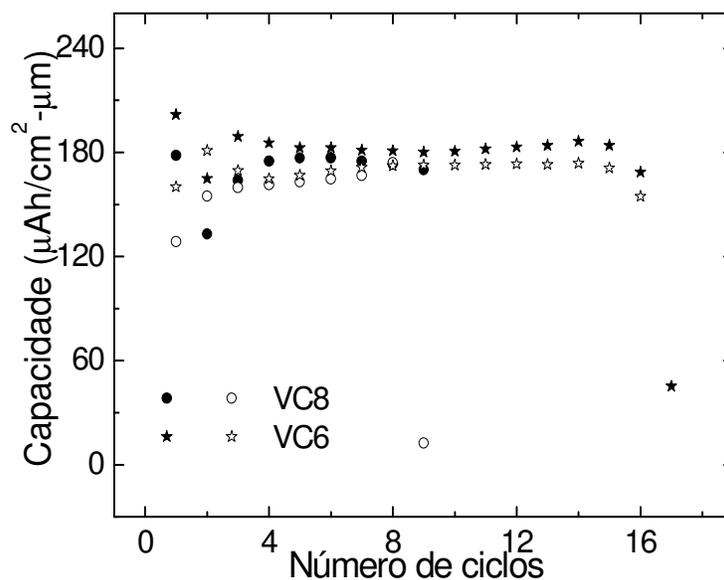


Figura 4.32: Ciclos de carga e descarga para os filmes VC6 e VC8. Os círculos cheios representam a capacidade de descarga e as vazias as de carga.

Tabela 4.16: Características dos filmes de óxido complexo depositados.

Amostra	Composto	Composição	Estrutura	Densidade (g/cm ³)	Estado de oxidação		Capacidade/ nº de ciclos (µAh/cm ² -µm)
					Cu	V	
VC6	Óxido complexo	Cu _{2,0} V ₂ O _{7,4}	Amorfa	5,64	+2	+5	Descolou/8
VC8	Óxido complexo	Cu _{2,2} V ₂ O _{7,2}	Amorfa	4,22	+2	+5	Descolou/16

4.5. Filmes de óxidos mistos (Cu em matriz V_2O_5)

Nas condições de deposição com aquecimento do substrato foram utilizadas as potências 2, 4 e 6 W no sputtering d.c. e 100 W no sputtering r.f.. As características da deposição das amostras estão apresentadas na tabela 4.17.

Tabela 4.17: Parâmetros de deposição dos filmes VC2T, VC4T e VC6T.

Amostra	Pressão inicial	Fluxo O_2	Fluxo Ar	Potência r.f./d.c.	Pressão de trabalho	Taxa
	$\times 10^{-6}$ mbar	sccm	sccm	W	$\times 10^{-3}$ mbar	nm/min
VC2T	3,0	55,0	5,0	100/2	9,4	0,9
VC4T	2,8	55,0	5,0	100/4	9,5	1,6
VC6T	3,1	55,0	5,0	100/6	9,5	2,5

Os espectros RBS usados para identificar as composições dos filmes são mostrados na figura 4.33. As características das amostras são apresentadas na tabela 4.18. A densidade foi obtida através das medidas RBS e de espessura.

Tabela 4.18: Características de deposição dos filmes VC2T, VC4T e VC6T.

Amostra	Pot rf/dc	Composição	Densidade (g/cm^3)	Espessura (nm)
VC2T	100/2	$Cu_{1,2}V_{2,0}O_{5,6}$	3,70	111,5
VC4T	100/4	$Cu_{4,2}V_{2,0}O_{7,8}$	4,76	112,5
VC6T	100/6	$Cu_{8,0}V_{2,0}O_{11,2}$	5,14	203,2

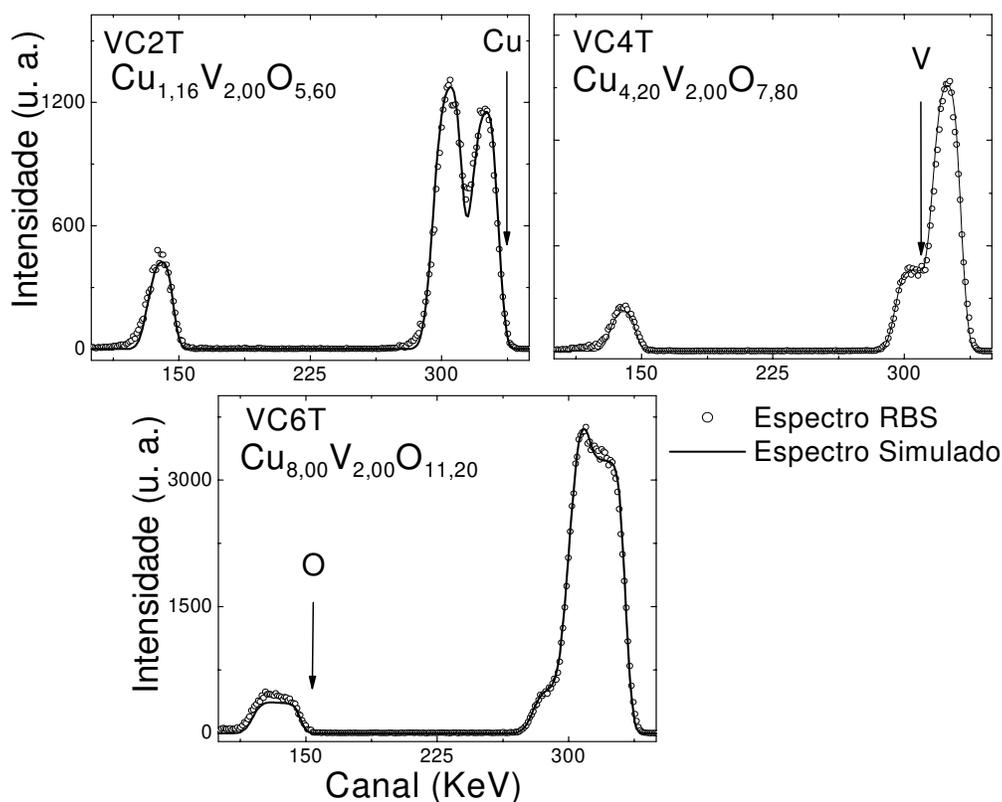


Figura 4.33: Espectros RBS e ajustes das curvas para os filmes VC2T, VC4T e VC6T.

Pode ser observado pela composição das amostras depositadas com o substrato aquecido que não foi possível manter a matriz do óxido de vanádio (V_2O_5). Observando a taxa de deposição dos óxidos puros de cobre e de vanádio (tabela 4.1 e 4.8) pode-se verificar que existe um comportamento distinto das taxas de deposição. Para o óxido de cobre, a taxa aumenta com o aumento da temperatura; o inverso ocorre nas deposições do óxido de vanádio. A razão entre a taxa de deposição do óxido de vanádio e do óxido de cobre diminui quase dez vezes quando se aquece o porta-substrato. Como a taxa com que os átomos de cada espécie chega ao substrato é o fator que define quem será a matriz e o “dopante”, pode ser concluído que as condições de deposição com o substrato aquecido não favoreceram a manutenção de uma matriz V_2O_5 .

As análises de difração de raios-X para esses filmes também não mostraram nenhum grau de cristalinidade. Seu resultado é apresentado na figura 4.34. As medidas foram realizadas nos filmes depositados sobre ITO e silício.

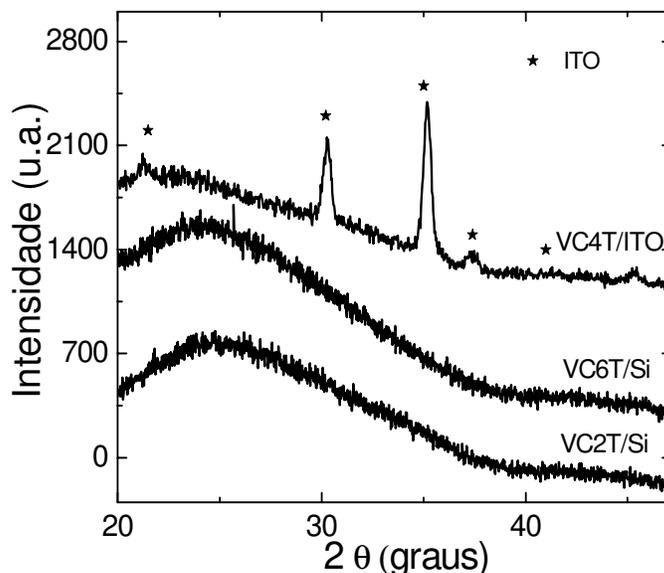


Figura 4.34: Difratoograma de raios-X dos filmes VC2T, VC4T e VC6T.

Os estados de oxidação do vanádio e do cobre das amostras VC2T, VC4T e VC6T foram analisadas por XPS.

A linha Cu $2p_{3/2}$ (VC2T) apresenta duas diferentes energias de ligação (figura 4.35), localizada em 931,7 eV (1,9 eV (FWHM), pico C1) e 934,5 eV (2,7 eV (FWHM), pico C2). A energia de ligação do pico C1 está mais baixa do que normalmente é encontrada para os óxidos de cobre ou mesmo o cobre metálico (seção 3.3) e não é possível apenas através da energia de ligação do pico Cu 2p concluir o estado de oxidação do íon de cobre dessa amostra. Entretanto, o pico é estreito, o que é uma indicação de que não está relacionado as espécies Cu^{+2} , as quais

possuem largas FWHM (3,4 eV) [5], sendo mais provável pertencer a Cu^0 ou Cu^+ . O segundo pico (com energia próxima a 934,5 eV) é mais largo, com FWHM de 2,7 eV, e está relacionado a espécies Cu^{2+} . A presença do satélite de *shake-up* localizado a 7,8 eV na direção de mais altas energias é também um bom indicio da presença de Cu^{2+} . Contudo, os íons Cu^{2+} não estão associados ao óxido CuO , devido ao alto valor de energia [4], sendo sua energia típica de hidróxidos de cobre, Cu(OH)_2 [4, 29].

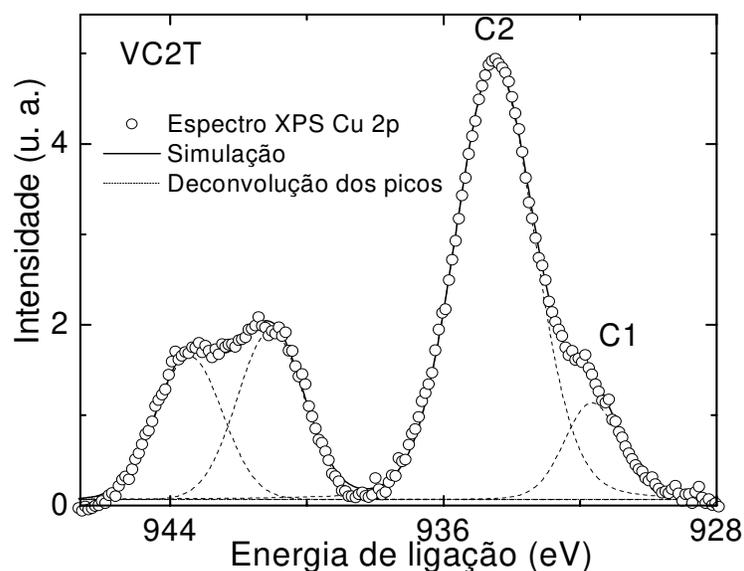


Figura 4.35: Espectro XPS e ajuste das linhas Cu 2p para o filme VC2T.

As linhas dos espectros V 2p and O 1s (VC2T) estão na figura 4.36. O ajuste da linha V $2p_{3/2}$ apresentou apenas uma energia de ligação (516,9 eV) e uma FWHM de 2,0 eV. Em geral, energias maiores que 516,2 eV estão associadas aos íons com estado de oxidação +5, e mais baixas (menores que 515,6 eV) à espécies V^{+4} (seção 3.3).

A análise por RBS mostrou que a amostra VC2T tem uma composição $\text{Cu}_{1,2}\text{V}_2\text{O}_{5,6}$. Portanto, é razoável considerar que para um estado de oxidação +5 para o vanádio, a composição da amostra VC2T pode ser escrita como $(\text{Cu}_{0,6}\text{O}_{0,3})(\text{VO}_{2,5})$, e conseqüentemente, o pico com energia em 931,6 eV (Figura 4.35) estaria associado às espécies Cu^+ . As características de composição e estado de oxidação da amostra VC2T não permitem classificar esse composto em nenhuma classe conhecida de óxidos de cobre vanádio, e portanto a amostra foi considerada um óxido misto.

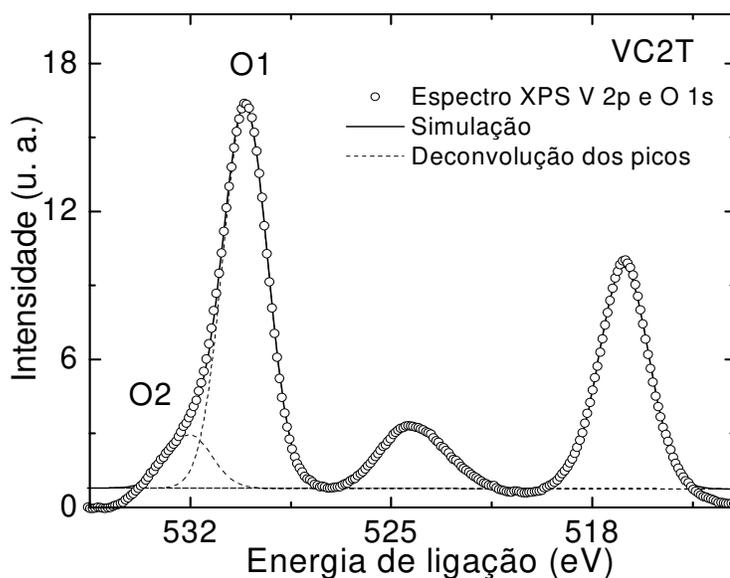


Figura 4.36: Espectro XPS e ajuste das linhas V 2p e O 1s para o filme VC2T.

O pico de energia associado a O 1s (Figura 4.36) foi deconvoluído em dois, O1 com energia de ligação em 530,1 eV, e O2 com energia de ligação em 532,0 eV. Tanto V_2O_5 quanto Cu_2O apresenta a linha O1s localizado próximo a ~ 530 eV [4], então provavelmente o pico O1 (figura 4.19) está associado a ambas ligações, V-O e Cu-O [4, 5, 30]. O pico O2 tem energia de

ligação similar a encontrada por J. Ghijsen e colaboradores [5] para hidróxidos de cobre, mas também possui a mesma energia para os picos O 1s(2) das amostras VC2 e VC3. Nessa análise, sua associação é feita ao hidróxido de cobre por uma questão de coerência com a linha Cu 2p_{3/2}, a qual apresentou um dos picos com energia em 934,5 eV, típica do hidróxido de cobre. Os hidróxidos de cobre provavelmente são formados devido ao manuseio da amostra no meio ambiente. Um resumo dos resultados dos ajustes realizados nas amostras VC2T, VC4T e VC6T é apresentado na tabela 4.19.

Tabela 4.19: Localização dos picos e FWHM para as linhas O 1s, Cu 2p e V 2p para as amostras VC2T, VC4T e VC6T.

Amostra	Linha espectral	Posição (eV)	FWHM (eV)
VC2T	Cu 2p _{3/2}	931,7; 934,5	1,9; 2,7
	V 2p _{3/2}	516,9	2,0
	O 1s	530,1; 532,0	1,8; 1,8
VC4T	Cu 2p _{3/2}	933,8	3,3
	V 2p _{3/2}	516,2	1,8
	O 1s	530,9; 529,5	3,0; 1,6
VC6T	Cu 2p _{3/2}	932,2; 934,0	2,3; 3,0
	V 2p _{3/2}	516,3	1,9
	O 1s	529,8; 531,6	1,8; 2,0

O resultado das medidas XPS da linha Cu 2p para as amostras VC4T e VC6T é apresentado na figura 4.37. Para a amostra VC4T essa linha apresenta apenas um pico, e um satélite de shake-up, indicando a presença de Cu⁺². A energia de ligação em 933,8 eV e a FWHM com 3,3 eV são características de compostos CuO [4, 5, 35].

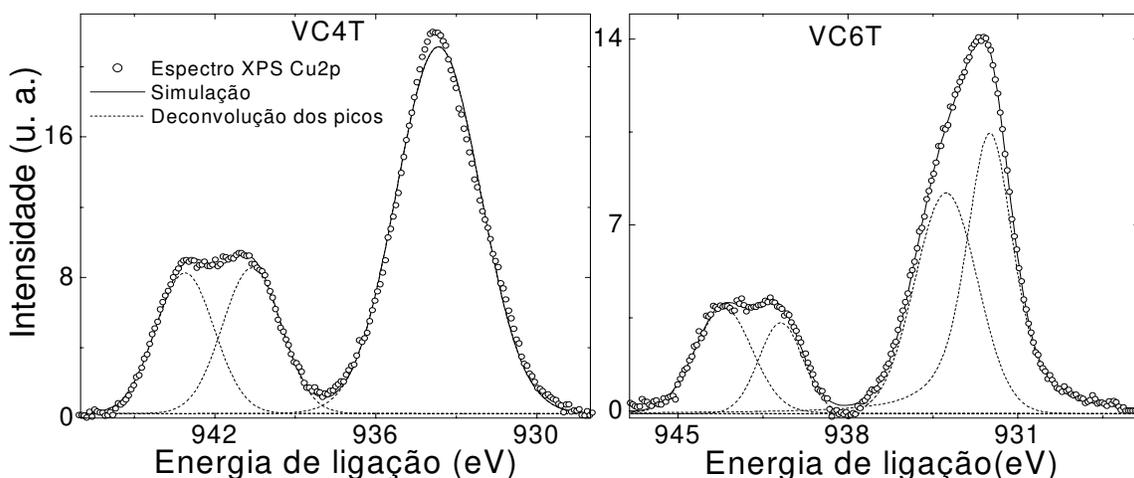


Figura 4.37: Espectros e ajustes das linhas Cu 2p para os filmes VC4T e VC6T.

Para a amostra VC6T o satélite de shake-up também é observado, entretanto o ajuste da linha Cu 2p permitiu perceber também a presença de Cu^+ . As energias correspondentes às diferentes espécies de cobre são 932,2 eV (Cu^+) e 934,0 eV (Cu^{+2}). As larguras de banda a meia altura são 2,3 eV e 3,0 eV, respectivamente. O ajuste indicou que 60 % do sinal está relacionado às emissões Cu^+ e 40% a Cu^{+2} . A energia de ligação de Cu^{+2} está deslocada para energias mais alta em 0,2 eV em relação a amostra VC4T, provavelmente devido a diferença de composição (secção 3.3). Um resumo dos resultados obtidos pelos ajustes dos espectros é apresentado na tabela 4.15.

A figura 4.38 apresenta os espectros V 2p e O 1s para as amostras VC4T e VC6T. A energia de ligação da linha V $2p_{3/2}$ (amostra VC4T) em 516,2 eV, pode indicar que o vanádio tem um estado de oxidação intermediária entre os óxidos V_2O_5 e VO_2 . Como visto antes, as análises RBS e da linha Cu 2p para VC4 mostraram que sua composição é $\text{Cu}_{4,2}\text{V}_2\text{O}_{7,8}$, e que apenas as espécies Cu^{2+} estão presentes. Portanto, é razoável que a composição de VC4T possa ser escrita

como $(\text{Cu}_{2,1}\text{O}_{2,1})(\text{VO}_{1,8})$. Então, conclui-se que o estado de oxidação do vanádio para essa amostra deve ser predominantemente V^{4+} . O deslocamento desse pico para energias mais altas do que o normal (seção 3.3) pode ser uma consequência da presença do cobre nas suas vizinhanças. A linha $\text{O}1s$ apresenta picos em 530,9 eV, associados a ligações Cu-O , e em 529,5 eV, associadas a ligações V-O .

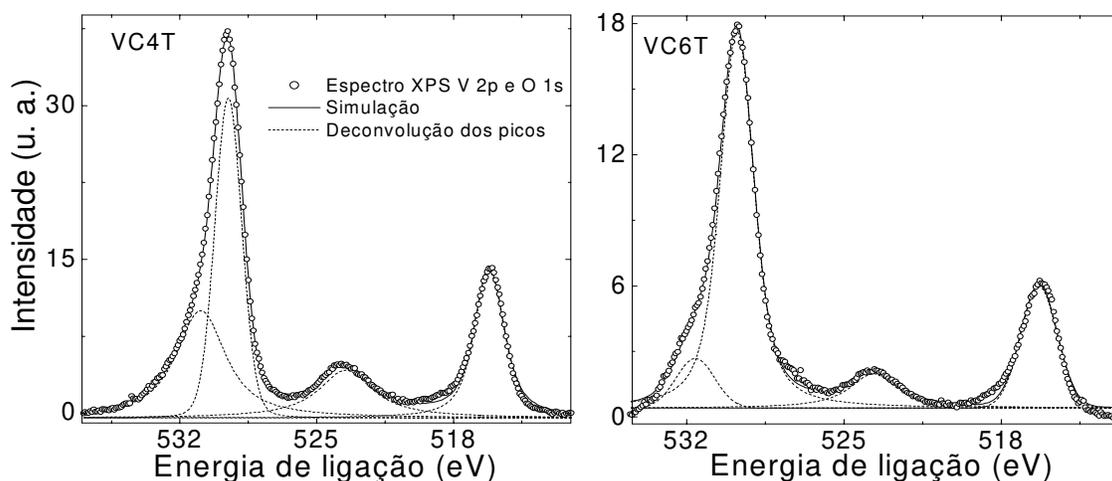


Figure 4.38: Espectros e ajustes $\text{O}1s$ e $\text{V}2p$ para os filmes VC4T e VC6T.

A linha espectral $\text{V}2p_{3/2}$ para a amostra VC6T, centrada em 516,3 eV, também apresenta um deslocamento para mais alta energia em comparação com a amostra VC4T. De acordo com a medida RBS, a amostra VC6T tem a composição $\text{Cu}_8\text{V}_2\text{O}_{11}$; aliado aos resultados da análise da linha $\text{Cu}2p$, a composição VC6T pode ser reescrita como $(\text{Cu}_{2,4}\text{O}_{1,2})(\text{Cu}_{1,6}\text{O}_{1,6})(\text{VO}_{2,7})$, e V^{+5} fica identificado como o estado de oxidação dominante do íon vanádio nessa amostra, muito embora a energia não estivesse de acordo com a energia do pico $\text{V}2p_{3/2}$ para V^{+5} (seção 3.3). Logo, para a amostra VC6T pode ser concluído que os metais possuem, predominantemente, os

estados de oxidação Cu^{+2} , Cu^+ e V^{+5} . Para a linha O 1s foram identificados dois picos com energias 529,8 eV e 531,6 eV. O primeiro provavelmente é o sinal correspondente às ligações do oxigênio com Cu^+ e V^{5+} . O segundo pertence às espécies Cu^{+2} . As amostras VC4T e VC6T também foram consideradas óxidos mistos.

As curvas potencial versus composição para as amostras VC2T, VC4T e VC6T são apresentadas na figura 4.39. Na amostra VC2T (composição $\text{Cu}_{1,16}\text{V}_{2,0}\text{O}_{5,60}$) foi inserido aproximadamente 5,6 Faradays por mol ($230 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2\text{-}\mu\text{m}$). Um processo de inserção dessa ordem de grandeza em óxidos de vanádio é geralmente observado em vanadatos [36, 37], no entanto a amostra não foi identificada como nenhum vanadato conhecido. O alto valor da capacidade pode ser atribuído também à possibilidade de redução dos íons de cobre, já que neste composto o íon de cobre está presente no estado de oxidação +2. A reversibilidade desse composto para o primeiro ciclo foi de 75% (VC2T).

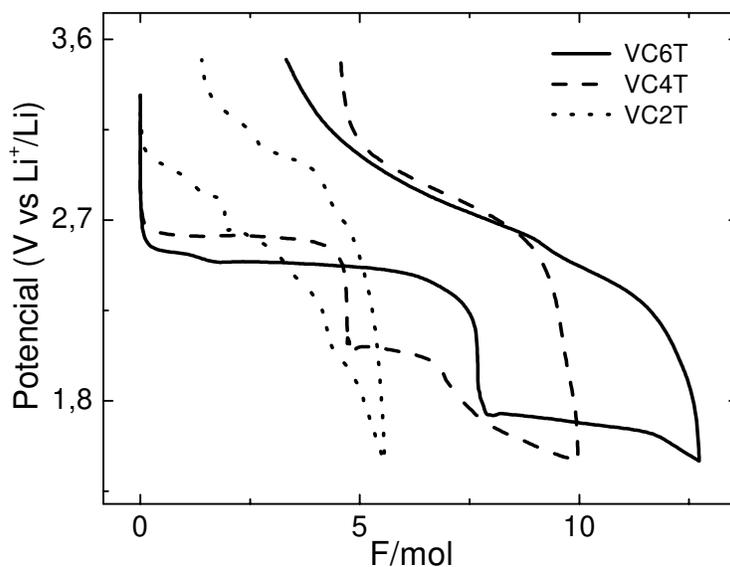


Figura 4.39: Curva potencial versus composição para os filmes VC2T , VC4T e VC6T.

As amostras VC4T ($\text{Cu}_{4,2}\text{V}_2\text{O}_{7,8}$) e VC6T ($\text{Cu}_{8,0}\text{V}_2\text{O}_{11}$) apresentaram comportamentos eletroquímicos distintos das amostras depositadas sem aquecimento do substrato na mesma potência (figuras 4.23 e 4.31), mas entre si, o comportamento eletroquímico foi muito semelhante. Cada filme apresentou dois patamares bem definidos em 2,6 e 2,0 V vs. Li^+/Li (VC4T) e 2,5 e 1,7 V vs. Li^+/Li (VC6T).

Para a amostra VC6T, a queda ôhmica é seguida por uma curva suave em forma de S, características iniciais da inserção em óxido de cobre (ver secção 2.1) [38], o qual indica formação de uma solução sólida. Esse comportamento não é observado para a amostra VC4T, que mostra um patamar bem definido em 2,6 V vs Li^+/Li , com a entrada de $\sim 4,3$ Faradays por mol do composto. Um segundo patamar é localizado em 2,0 V vs Li^+/Li . A capacidade de carga inserida durante o processo de descarga foi ~ 10 Faradays por mol do composto. Esse valor está bem acima dos 2,6 íons por mol inserido na amostra $\text{V}_{1,9}\text{O}_5$. A queda ôhmica para VC6T é maior que para VC4T. Durante o processo inicial o filme reagiu com 1,4 Faradays por mol do composto. O patamar em 2,5 V vs Li^+/Li corresponde a ~ 6 Faradays por mol de $\text{Cu}_8\text{V}_2\text{O}_{11}$, e o segundo patamar em 1,7 V vs Li^+/Li corresponde a entrada de 4 Faradays por mol, o que indica que $\sim 12,6$ Faradays por mol foram inseridos durante o processo de descarga.

O processo de descarga para a amostra VC4T é reversível apenas para 54 % dos íons inseridos. Para a amostra VC6T esse valor é de 75% de íons lítios para o primeiro ciclo de carga e descarga.

O desempenho da capacidade das amostras ao longo dos ciclos de carga e descarga foi analisado (figura 4.40). A amostra VC2T apresentou um comportamento bastante irreversível. Para esta amostra, apesar da alta capacidade inicial ($230 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2\text{-}\mu\text{m}$), o valor da sua capacidade

de carga e descarga decresceu gradativamente, alcançando valores próximos a $11 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2\text{-}\mu\text{m}$ no ciclo 125.

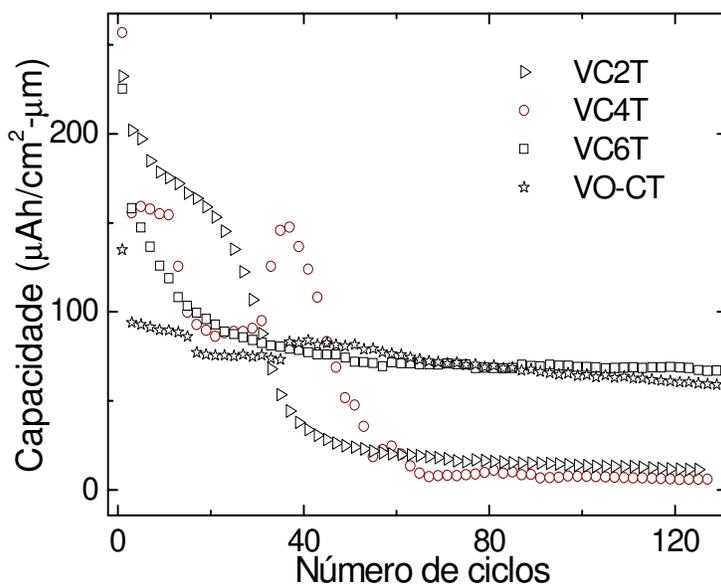


Figura 4.40: Capacidade de descarga em função dos ciclos de descarga para os filmes VC2T, VC4T, VC6T e VCT.

A amostra VC4T apresentou a melhor capacidade inicial, mas com alta perda de capacidade no segundo ciclo ($\sim 46\%$ da capacidade inicial), indicando mudanças mais severas na estrutura. O valor da capacidade estava em menos de 3% da capacidade inicial no ciclo 65. Uma possível explicação para este comportamento poderia ser a formação irreversível do cobre metálico [39]. O melhor resultado foi alcançado por VC6T. O filme apresentou uma descarga inicial por volta de $225 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2\text{-}\mu\text{m}$. Essa capacidade decresceu gradativamente até $90 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2\text{-}\mu\text{m}$ no ciclo 22, estabilizando-se em $\sim 70 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2\text{-}\mu\text{m}$ no ciclo 130. Esse valor é 31%

da sua capacidade inicial. Na figura 4.40 o resultado do filme de pentóxido de vanádio (VCT - $V_{1,9}O_5$) depositado a 370 °C também foi colocado para fins de comparação.

Medidas XANES foram utilizadas para estudar a inserção de íons lítio na amostra VC6T. As medidas foram realizadas em 5 diferentes pontos da curva de carga e descarga (figura 4.41) com o objetivo de verificar as reduções de vanádio e cobre em cada patamar. Os quatro primeiros pontos estavam no primeiro ciclo de descarga, enquanto o ponto P5 foi medido após 130 ciclos de carga e descarga.

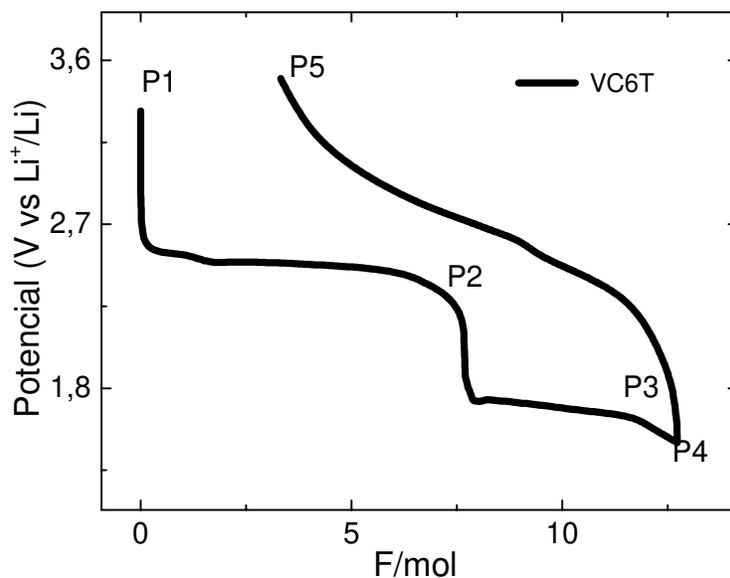


Figura 4.41: Esboço do primeiro ciclo de carga e descarga do filme VC6T. Os pontos identificam a região de inserção de lítio onde foram realizadas as medidas XANES.

O espectro XANES da borda K do cobre para a amostra VC6T (figura 4.42a) apresentou um perfil e a intensa banda de energia em 8996 eV, característicos de Cu^{+2} (seção 3.6) e muito semelhante aos observados nos óxidos complexos (Figura 4.30) e no bronze VC2 (figura 4.18). A

mudança de estado de oxidação dos íons de cobre nos patamares ocorre com a formação de um pré-pico em 8982,1 eV ao final do patamar P2, e é característico de formação de CuO. Esse pré-pico permanece ainda ao final do patamar P3, mas a borda K do espectro é levemente deslocada para valores menores de energia, caracterizando a redução de CuO para Cu⁰ (figura 4.42b). A última etapa do processo de descarga é representada pela inclinação entre o ponto P3 e P4 (figura 4.41). Nesse processo o pré-pico é atenuado, e a curva assume um perfil muito mais próximo ao do cobre metálico (seção 3.6).

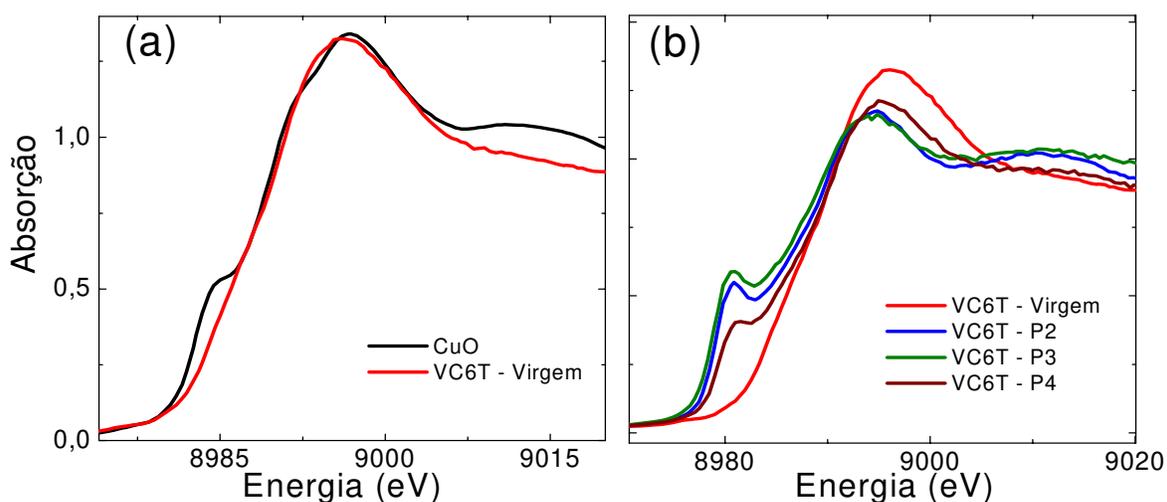


Figura 4.42: Espectros XANES da borda K do cobre. Em (a) compara-se a amostra depositada com a amostra padrão do óxido de cobre II. Em (b) é apresentada a evolução do espectro com o aumento da quantidade de lítio no composto.

Os espectros XANES da borda K do vanádio das amostras VC6T e V₂O₅ (padrão) são apresentado na figura 4.43a. Comparando-se os espectros observados para os óxidos complexos e para a amostra VC6T virgem pode-se chegar a conclusão de que eles possuem as mesmas características, tanto em perfil quanto em energia, uma vez que apresentam uma grande banda,

formada por picos superpostos. Desta forma fica claro que assim como os bronzes, os espectros da borda K do vanádio não devem sofrer alterações perceptíveis com pequenas alterações do estado de oxidação.

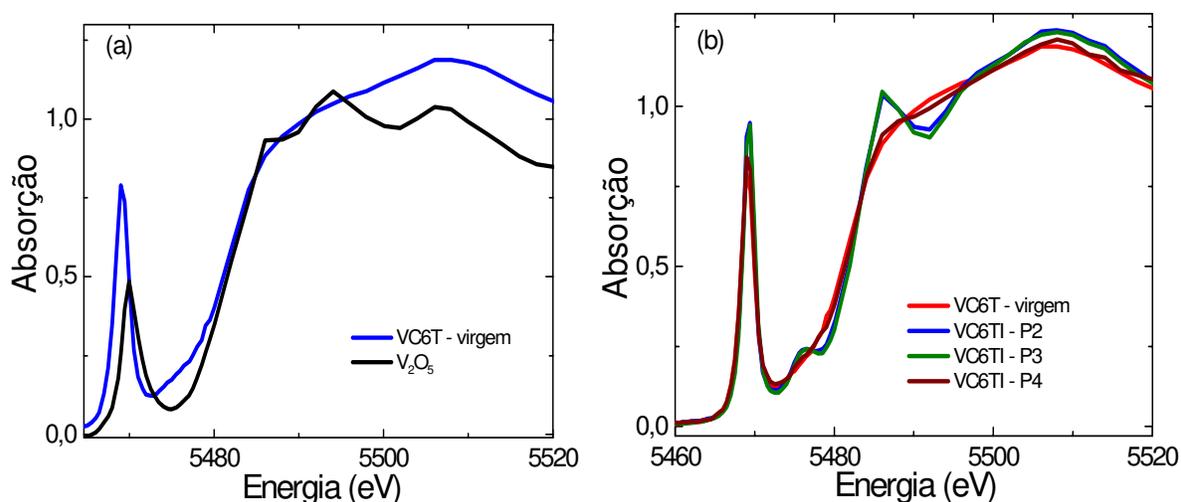


Figura 4.43: Espectros XANES da borda K do vanádio. Em (a) compara-se a amostra depositada com a amostra padrão do pentóxido de vanádio. Em (b) é apresentada a evolução do espectro com o aumento da quantidade de lítio inserida.

Em geral a inserção ou intercalação de elementos ou polímeros no pentóxido de vanádio não provoca alterações no pré-pico de borda [24, 40, 41], assim como ocorre nos espectros XANES de VC6T à medida que o íon lítio é inserido. No entanto pode ser notado que a inserção de íons lítio é capaz de provocar um crescimento do pico (~5486 eV) atribuído às transições dipolares permitidas de 1s para 4p (ver seção 4.6) [41, 42]; esse aumento é portanto uma forma de identificar a redução do íon vanádio durante a inserção de lítio. Esse aumento é observado no espectro da figura 4.43b, relativo às medidas XANES na borda K do vanádio, realizado com

diferentes graus de intercalação de lítio, para a amostra VC6T (figura 4.41). Portanto, haveria redução do íon V^{5+} no patamar entre o ponto P1 e P2. Entre P2 e P3 o espectro permaneceu sem alterações, indicando que a redução de cobre seria predominante no patamar entre esses dois pontos. No entanto, o espectro retorna ao perfil da amostra virgem ao final do processo de descarga. Para esse comportamento nenhuma afirmação pode ser feita nesse momento, carecendo o experimento de uma maior investigação científica.

O filme VC6T foi então submetido à 130 ciclos descarga/descarga com o objetivo de analisar o composto estabilizado. A medida foi realizada ao final da reação de carga (posição P5, figura 4.41). A densidade de corrente utilizada para essas medidas foi $100 \mu A/cm^2$, devido à necessidade de alcançar longos ciclos em um tempo mais curto possível para a posterior realização das medidas XANES. Comparando-se o espectro obtido (figura 4.44), aos observado na figura 4.43, juntamente com as análises realizadas nos parágrafos anteriores, pode ser concluído que ao final de 130 ciclos foram encontrados o cobre com estado de oxidação +1 e o vanádio com estado de oxidação +4 (figura 4.44).

Tabela 4.20: Características dos filmes de óxido complexo depositados.

Amostra	Composto	Composição	Estrutura	Densidade (g/cm^3)	Estado de oxidação		Capacidade/ n° de ciclos ($\mu Ah/cm^2-\mu m$)
					Cu	V	
VC2T	Óxido misto	$Cu_{1,2}V_2O_{5,6}$	Amorfa	3,70	+1	+5	11/125
VC4T	Óxido misto	$Cu_{4,2}V_2O_{7,8}$	Amorfa	4,76	+2	+4, +5	11/125
VC6T	Óxido misto	$Cu_{8,0}V_2O_{11,2}$	Amorfa	5,14	+2	+4, +5	70/125

Os perfis da borda K do cobre e do vanádio assemelham-se aos perfis dos espectros obtidos para o filme após o primeiro patamar de redução (P2). A tabela 4.20 apresenta os resultados das análises realizadas nos filmes de óxido misto.

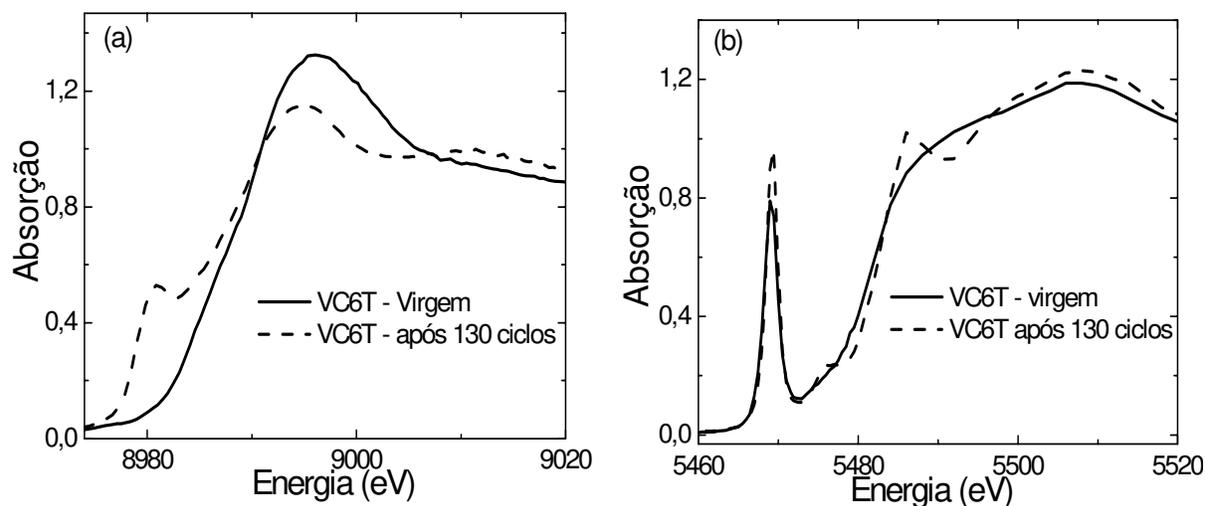


Figura 4.44: Espectros XANES da borda K do cobre (a) e do vanádio (b) para a amostra VC6T após o 130º ciclo de carga (estado de carga).

4.6. Filmes de óxidos de cobre (V em matriz CuO)

Assim como o óxido de vanádio foi matriz para íons de cobre para que os bronzes de vanádio fossem obtidos, átomos de vanádio foram acrescentados ao óxido de cobre. Os parâmetros de deposição das amostras são apresentados na tabela 4.21.

Tabela 4.21: Parâmetros de deposição dos filmes CV60, CV80 e CV100.

Amostra	Pressão inicial ($\times 10^{-6}$ mbar)	Fluxo O ₂ (sccm)	Fluxo Ar (sccm)	Potência r.f./d.c. (W)	Pressão de trabalho ($\times 10^{-2}$ mbar)	Taxa (nm/min)
CV60	3,0	55,0	5,0	60/4	1,0	8,08
CV80	3,2	55,0	5,0	80/4	1,0	9,99
CV100	3,8	55,0	5,0	100/4	1,0	10,14

Todas as amostras foram depositadas sem aplicação de temperatura no porta-substrato. Para deposição dos filmes o alvo de vanádio foi colocado no sistema de deposição r.f. (ver seção 3.1). A composição e densidade foram obtidas através das análises RBS. Os resultados são apresentados na tabela 4.22, e os espectros e simulações são apresentados na figura 4.45.

Tabela 4.22: Resultado das análises RBS realizadas nos filmes CV60, CV80 e CV100.

Amostra	Pot rf/dc (W)	Composição	Densidade (g/cm ³)	Espessura (nm)
CV60	60/4	V _{0,17} CuO _{1,60}	5,39	970
CV80	80/4	V _{0,24} CuO _{1,63}	5,40	119,8
CV100	100/4	V _{0,3} CuO _{1,96}	6,68	121,7

O resultado da composição da amostra CV60 (V_{0,17}CuO_{1,60}) demonstra que a inserção de vanádio no CuO é acompanhada de um aumento no conteúdo de oxigênio, se comparado com a amostra do óxido de cobre equivalente sem inserção de vanádio (amostra CuST com composição

CuO_{0,9}). Porém, o aumento do conteúdo de oxigênio quando a potência aumenta de 60 para 80 W, (amostra CV80, com composição V_{0,24}CuO_{1,63}), não foi tão significativa. Ou seja, a relação entre os átomos de Cu e O foi mantida de CV60 para CV80. De CV80 para CV100 (composição V_{0,30}CuO_{1,86}) o conteúdo de oxigênio volta a crescer com maior intensidade. O aumento na quantidade de oxigênio é uma possível indicação da formação de óxido de vanádio.

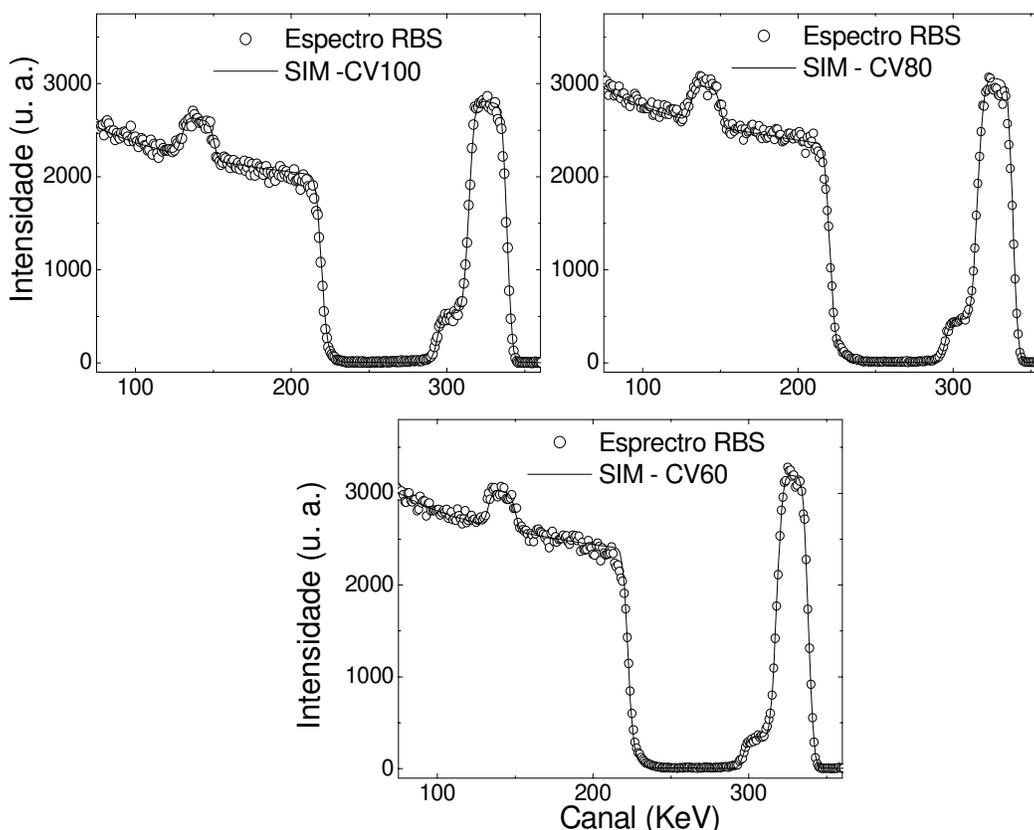


Figura 4.45: Espectros RBS e ajustes das curvas para os filmes CV60, CV80, CV100.

A densidade do filme também não se modificou com o aumento do conteúdo de vanádio (elemento mais leve) com a mudança de 60 para 80 W; o mesmo não ocorre com as outras

mudanças de potência. A taxa de deposição dos filmes caiu com o aumento da potência aplicada ao alvo de vanádio, diferentemente do que ocorria quando a potência do alvo de vanádio era mantida fixa e a do alvo de cobre variava (Tabela 4.16). Esse comportamento está ligado ao maior rendimento do cobre durante a pulverização pelos átomos de argônio.

A Figura 4.46 apresenta os resultados de XRD. A amostra CV60 foi a única que apresentou um padrão de difração que pode ser associado ao óxido de cobre. Comparando-se com os resultados de XRD obtidos para a amostra CuST (estrutura monoclinica CuO, figura 4.2), pode-se dizer que a estrutura do óxido de cobre é parcialmente preservada com a inclusão de átomos de vanádio. Cabe ressaltar, contudo que, com a incorporação do vanádio, a amostra perdeu a orientação preferencial que havia em relação à direção [001]. As outras amostras apresentaram-se amorfas, o que significa que a inserção de vanádio em CuO amorfiza a estrutura. Ressalta-se porém, os comentários feitos entre as amostra CV60 e CV80. Pequenas diferenças de composição e densidade podem implicar que os óxidos de cobre ainda estão presentes na composição CuO, mas agora como nanopartículas.

Os espectros de absorção XANES realizados nas bordas K do cobre e do vanádio são apresentados na figura 4.47. Para a borda do cobre, as três amostra (CV60, CV80 e CV100) apresentaram uma banda larga de energia em 8996,2 eV, típicas do cobre com estado de oxidação +2 [24, 43].

Para o espectro de vanádio (figura 4.47), destaca-se a semelhança dos perfis XANES dessas amostras com os óxidos complexos, bem como da amostra VC6T. O pico localizado na região de pré-borda encontra-se deslocado para regiões de mais baixa energia em relação a amostra padrão V_2O_5 , o que pode ser uma indicação da existência de vanádio em valores de

estado de oxidação menores que +5. Todas as amostras apresentaram espectros de absorção XANES muito semelhantes, tanto para a borda do cobre quanto para do vanádio.

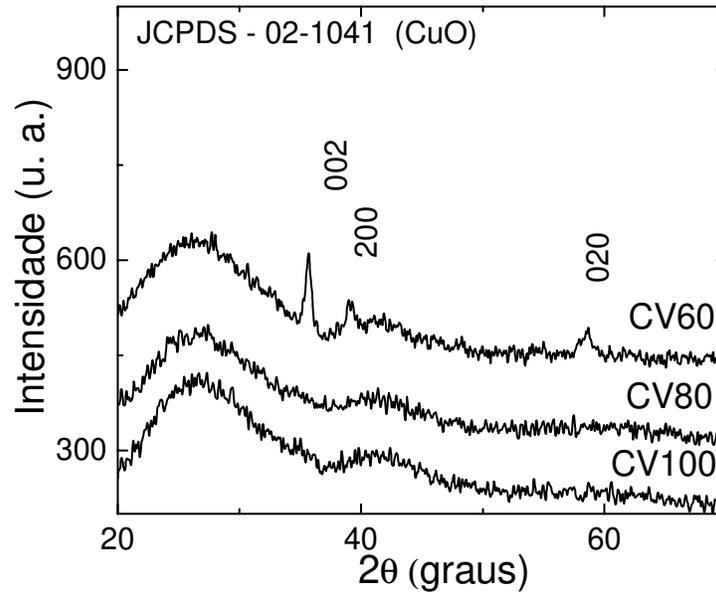


Figura 4.46: Difratoograma de raios-X dos filmes CV60, CV80 e CV100. Os filmes foram depositadas sobre vidro.

Foram realizadas medidas galvanostáticas com densidade de corrente de $2 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ nas amostras. A figura 4.48 apresenta a curva potencial versus composição e a figura 4.49 a capacidade de carga em função da ciclagem. Para fins de comparação o filme de óxido de cobre CuST também é mostrado na figura 4.49. As amostras apresentaram menor capacidade, na primeira descarga, à medida que o conteúdo de vanádio foi aumentado na estrutura. A estrutura do óxido de cobre, como observado em muitos trabalhos na literatura (seção 2.1), não suporta a inserção de íons lítio, e a entrada do lítio provoca uma forte mudança estrutural com a formação

de novos compostos. A inclusão do vanádio no óxido de cobre já na formação do composto e em contraposição à processos eletroquímicos deve também provocar essas mudanças estruturais.

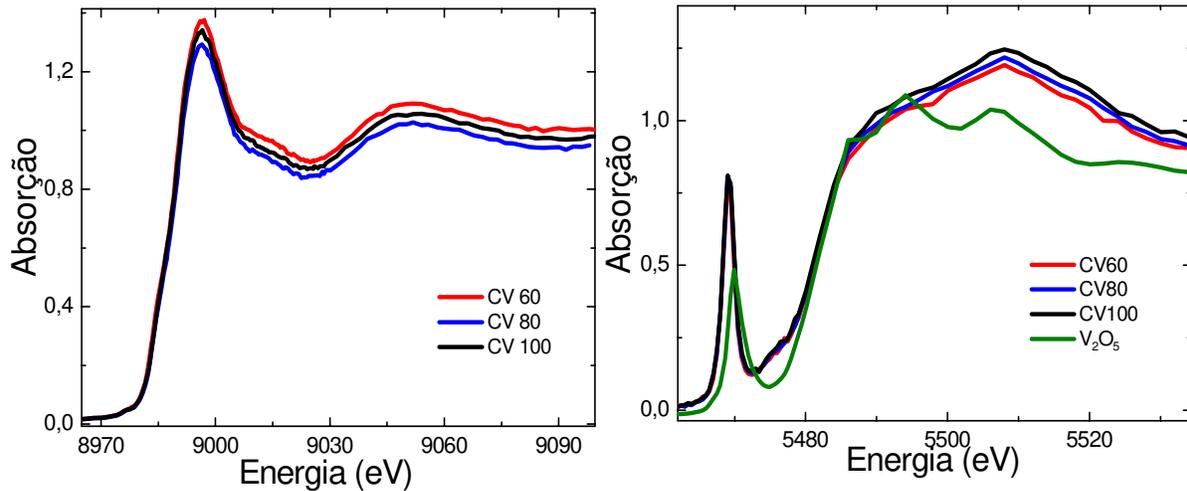


Figura 4.47: Espectro XANES para a borda K do cobre (esquerda) e do vanádio (direita). Filmes CV60, CV80 e CV100.

As curvas potencial versus composição das amostras CV60, CV80 e CV100 (figura 4.48) apresentam perfis muito semelhantes. Dois patamares são nitidamente, um primeiro patamar próximo a 2,5 V e um segundo entre 1,6 e 1,9 eV. A diferença está na extensão dos patamares, principalmente o primeiro, que é bem mais definido para as amostras CV80 e CV100. As extensões dos segundos patamares não são tão diferentes entre si. As curvas são muito parecidas às curvas observadas para as amostras VC4T e VC6T. Além disso, a quantidade de vanádio é fundamental para definir a curva de potencial e a extensão dos patamares nos compostos e, como foi comentado na discussão sobre a amostra VC6T (seção 4.5) os íons de vanádio são ativos no primeiro patamar. A amostra com menor razão Cu/V foi a que apresentou a maior capacidade de

descarga volumétrica ($\sim 563 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2\text{-}\mu\text{m}$) no primeiro ciclo e maior grau de intercalação, $\sim 4,2$ Faradays por mol do composto. Não se pode deixar de notar a grande mudança na capacidade de inserir íons de lítio provocados pelo pequeno acréscimo de vanádio nesta estrutura (CV60).

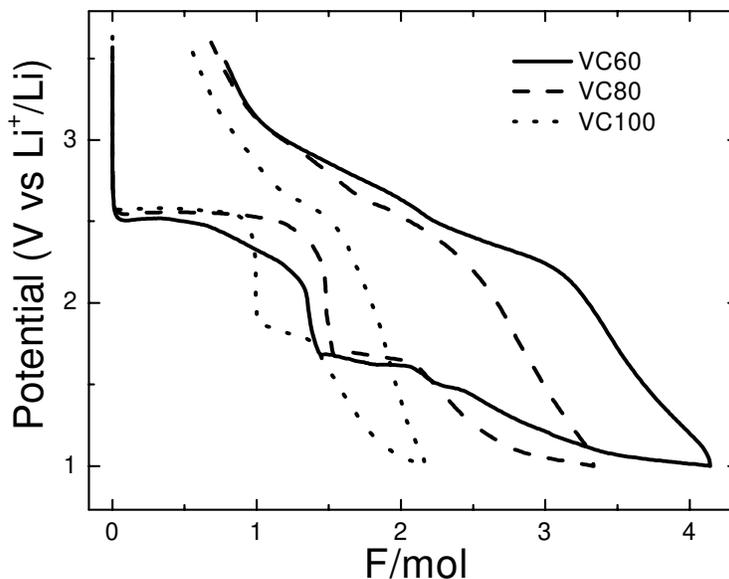


Figura 4.48: Curva de potencial versus composição para os filmes CV60, CV80 e CV100.

As amostras apresentaram no segundo ciclo a menor perda de capacidade, entre todas as outras amostras estudadas nessa tese (excluindo-se os bronzes), com destaque o filme CV60 com uma reversibilidade superior a 86% (figura 4.49). O número de ciclos analisados foi pequeno para determinar se os compostos se tornarão tão reversíveis como a amostra VC6T. No entanto a amostra CV60 apresentou uma forte tendência à irreversibilidade com uma capacidade acima de $200 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2\text{-}\mu\text{m}$. A tabela 4.23 resume os resultados obtidos para os filmes óxidos CV60, CV80 e CV100.

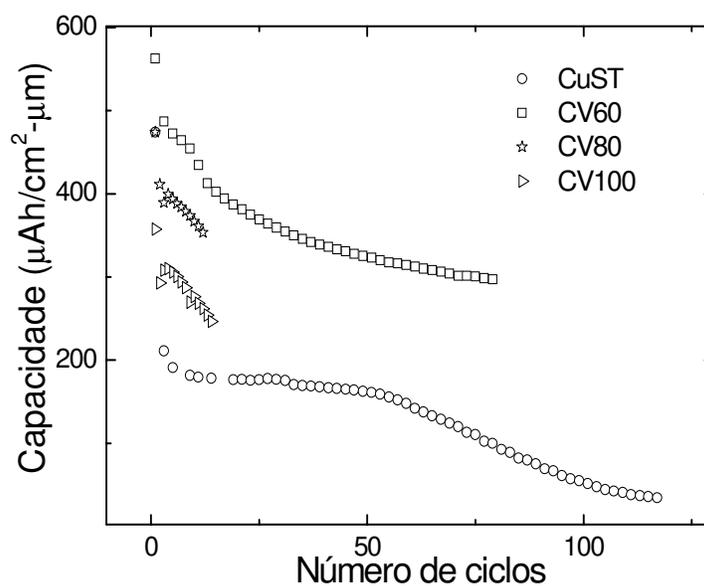


Figura 4.49: Capacidade de carga em função dos ciclos de carga e descarga para os filmes CuST, CV60, CV80 e CV100.

Tabela 4.23: Características dos filmes óxidos CV60, CV80 e CV100.

Amostra	Composto	Composição	Estrutura	Densidade (g/cm ³)	Estado de oxidação		Capacidade/ nº de ciclos (µAh/cm ² -µm)
					Cu	V	
CV60	Óxido misto	V _{0,17} CuO _{1,60}	Amorfa	5,39	+2	+5	296/80
CV80	Óxido misto	V _{0,24} CuO _{1,63}	Amorfa	5,40	+2	+5	353/12
CV100	Óxido misto	V _{0,30} CuO _{1,86}	Amorfa	6,68	+2	+5	242/14

4.7.Referências do Capítulo

- [1] K. Wasa, S. Hayakawa. *Handbook of sputter deposition technology: Principles, technology and applications*. Noyes publications, U.S.A, Cap. 1, 1992.
- [2] www.genplot.com
- [3] S. Maroie, G. Haemers, J. J. Verbist. Surface oxidation of polycrystalline α (75%Cu/25%Zn) and β (53%Cu/47%Zn) brass as studied by XPS: Influence of oxygen pressure. *Applications of Surface Science*, v. 17, (4), pp. 463-467, 1984.
- [4] www.lasurface.com.br, 2004/2005.
- [5] J. Ghijsen, L. H. Tjeng, J. V. Elp, H. Eskes, J. Westrink, G. A. Sawatzky. Electronic Structure of Cu₂O and CuO. *Physical Review B*, v. 38, (16), pp. 11322-11330, 1988.
- [6] E. Cano, J. M. Bastidas, J. L. Pólo, N. Mora. Study of the Effect of Acetic Acid Vapor on Copper Corrosion at 40 and 80% Relative Humidity. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 148, (11), pp. B431-B437, 2001.
- [7] J. Morales, L. Sánchez, F. Martín, J. R. Ramos-Barrado, M. Sánchez. Nanostructured CuO thin film electrodes prepared by spray pyrolysis: a simple method for enhancing the electrochemical performance of CuO in lithium cells. *Electrochimica Acta*, v. 49, (26), pp. 4589-4597, 2004.
- [8] T. Robert, M. Bartel, G. Offergeld. Characterization of oxygen species adsorbed on copper and nickel oxides by X-ray photoelectron spectroscopy. *Surface Science*, v. 33, (1), pp. 123-130, 1972.

-
- [9] S. Ghosh, D.K. Avasthi, P. Shah, V. Ganesan, A. Gupta, D. Sarangi, R. Bhattacharya, W. Assmann. Deposition of thin films of different oxides of copper by R.F. reactive sputtering and their characterization. *Vacuum*, v. 57, (4), pp. 377-385, 2000.
- [10] J. A. Thornton. The microstructure of sputter-deposited coatings. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, v. 4, (6), pp. 3059-3065, 1986.
- [11] K. Wasa, S. Hayakawa. *Handbook of sputter deposition technology: Principles, technology and applications*. Noyes publications, U.S.A, 1992.
- [12] http://www.copper.org/applications/compounds/other_compounds.html
- [13] D. Aurbach, A. Zaban, Y. Ein-Ein, I. Weissman, O. Chusid, B. Markovskiy, M. Levi, E. Levi, A. Schechter, E. Granot. Recent studies on the correlation between surface chemistry, morphology, three-dimensional structures and performance of Li and Li-C intercalation anodes in several important electrolyte systems. *Journal of Power Sources*, v. 68, (1), pp. 91-98, 1997.
- [14] B. Laik, P. Poizot, J.-M. Tarascon. The Electrochemical Quartz Crystal Microbalance as a Means for Studying the Reactivity of Cu₂O toward Lithium. *Journal of Electrochemical Society*, v. 149, (3), pp. A251-A255, 2002.
- [15] S. Grugeon, S. Laruelle, R. Herrera-Urbina, L. Dupont, P. Poizot, J.-M. Tarascon. Particle Size Effects on the Electrochemical Performance of Copper Oxides toward Lithium. *Journal of Electrochemical Society*, v. 148, (4), pp. A285–A292, 2001.
- [16] P. Novak. CuO cathode in lithium cells—II. Reduction mechanism of CuO. *Electrochimica Acta*, v. 30, (12), pp. 1687–1692, 1985.

-
- [17] A. Débart, L. Dupont, P. Poizot, J-B. Leriche, J. M. Tarascon. A Transmission Electron Microscopy Study of the Reactivity Mechanism of Tailor-Made CuO Particles toward Lithium. *Journal of Electrochemical Society*, v. 148, (11), pp. A1266–A1274, 2001.
- [18] P. Podhajecky, B. Scrosati. Copper oxide cathodes for lithium organic electrolyte batteries. *Journal of Power Sources*, v. 16, (4), pp. 309–317, 1985.
- [19] A. Talledo, C. G. Granqvist. Electrochromic vanadium-pentoxide-based films: Structural, electrochemical, and optical properties. *Journal of Applied Physics*, v. 77, (9), pp. 4655-4666, 1995.
- [20] M. S. Whittingham. The relationship between structure and cell properties of cathode for lithium batteries. *Lithium Ion Batteries: fundamentals and performance*. Editado por M. Wakihara and O. Yamamoto. Wiley-VCH, Tóquio, Cap. 2, 1998.
- [21] F. Coustier, S. Passerini, W. H. Smyrl. Dip-coated silver doped V₂O₅ xerogels as host materials for lithium intercalation. *Solid State Ionics*, v. 100, (3-4), pp. 247-258, 1997.
- [22] T. Mori, A. Kobayashi, Y. Sasaki, K. Oshima, M. Suzuki, H. Kobayashi. Metallic conductivity of quasi-one-dimensional conductor copper vanadium bronze. *Solid State Communications*, v. 39, (12), pp. 1311-1314, 1981.
- [23] Y. Kanke, E. Takayama-Muromachi, K. Kato. Phase Equilibrium of the system CuV₂O₅-V₂O₄-V₂O₅. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 83, (1), pp. 69-77, 1989.
- [24] W. H. Smyrl, S. Passerini, M. Giorgetti, F. COustier, M. M. Fay, B. B. Owens. Electrochemical and synchrotron XAS studies of lithium intercalation into vanadium pentoxide aerogels and nanocomposites *Journal of Power Sources*, 97-98, 2001, 469-472

-
- [25] M. Benmoussa, E. Ibnouelghazi, A. Bennouna, E. L. Ameziane. Structural, electrical and optical-properties of sputtered vanadium pentoxide thin-films. *Thin Solid Films*, v. 265, (1-2), pp. 22-28, 1995.
- [26] Q-H. Wu, A. Thiben and W. Jaegermann. Photoelectron spectroscopic study of Na intercalation into V₂O₅ thin films. *Solid State Ionics*, v. 167, (1-2), pp. 155-163, 2004.
- [27] Q-H Wu, A. Thiben and W. Jaegermann. Photoelectron spectroscopic study of Li intercalation into V₂O₅ thin films. *Surface Science*, v. 578, (1-3), pp. 203-212, 2005.
- [28] G. Hopfengärtner, D. Borgmann, I. Rademacher, G. Wedler, E. Hums, G. W. Spitznagel. XPS studies of oxidic model catalysts: Internal standards and oxidation numbers. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, v. 63, (2), pp. 91-116, 1993.
- [29] T. L. Barr. Recent advances in x-ray photoelectron spectroscopy studies of oxides. *Journal of Vacuum Science & Technology A - Vacuum Surfaces and Films*, v. 9, (3), pp. 1793-1805, 1991.
- [30] J. Mendialdua, R. Casanova, Y. Babaux. Xps studies of V₂O₅, V₆O₁₃, VO₂ and V₂O₃. *Journal of Electron Spectroscopy and related phenomena*, v. 71, (3), pp. 249-261, 1995.
- [31] A. M. Salvi, M. R. Guascito, A. DeBonis, F. Simone, A. Pennisi, F. Decker. Lithium intercalation on amorphous V₂O₅ thin film, obtained by r.f. Deposition, using in situ sample transfer for XPS analysis. *Surface and interface analysis*, v. 35, (11), pp. 897-905, 2003.
- [32] R. Zimmermann, R. Claessen, F. Reinert, P. Steiner, S. Hüfner. Strong hybridization in vanadium oxides: evidence from photoemission and absorption spectroscopy. *Journal of Physics-Condensed Matter*, v. 10, (25), pp. 5697-5716, 1998.

-
- [33] S. R. Sutton, J. Karner, J. Papike, J. S. Delaney, C. Shearer, M. Newville, P. Eng, M. Rivers, M. D. Dyar. Vanadium K edge XANES of synthetic and natural basaltic glasses and application to microscale oxygen barometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 69, (9), pp. 2333–2348, 2005.
- [34] M. Eguchi, A. Komamura, T. Miura, T. Kishi. Lithiation Characteristic of $\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$. *Electrochimica Acta*, v. 41, (6), pp. 857-861, 1996.
- [35] S. Maroie, G. Haemers, J. J. Verbist. Surface oxidation of polycrystalline α (75%Cu/25%Zn) and β (53%Cu/47%Zn) brass as studied by XPS: Influence of oxygen pressure. *Applications of Surface Science*, v. 17, (4), pp. 463-476, 1984.
- [36] Y. Sakurai, H. Ohtsuka, J. Yamaki. Rechargeable copper vanadate cathodes for lithium cell. *Journal of Electrochemical Society*, v. 135, (1), pp. 32-36, 1988.
- [37] E. Baudrin, S. Laruelle, S. Denis, M. Touboul, J. M. Tarascon. Synthesis and electrochemical properties of cobalt vanadates vs. lithium. *Solid State Ionics*, v. 123, (1-4), pp. 139-153, 1999.
- [38]. A. Débart, L. Dupont, P. Poizot, J-B. Leriche, J. M. Tarascon. A Transmission Electron Microscopy Study of the Reactivity Mechanism of Tailor-Made CuO Particles toward Lithium. *Journal of Electrochemical Society*, v. 148, (11), pp. A1266-A1274, 2001.
- [39] M. Morcecrette, P. Rozier, L. Dupont, E. Mugnier, L. Sannier, J. Galy, J-M Tarascon. A reversible copper extrusion–insertion electrode for rechargeable Li batteries. *Nature Materials*, v. 2, (11), pp. 755-761, 2003.

-
- [40] F. Huguenin, E. A. Ticianelli, R. M. Torresi. XANES study of polyaniline-V₂O₅ and sulfonated polyaniline-V₂O₅ nanocomposites. *Electrochimica Acta*, v. 47, (19), pp. 3179-3186, 2002.
- [41] S. Passerini, W. H. Smryl, M. Berrettoni, T. Tossici, M. Rosolen, M. Marassi, F. Decker. XAS and electrochemical characterization of lithium intercalated V₂O₅ xerogels. *Solid State Ionics*, v. 90, (1-4), pp. 5-14, 1996.
- [42] A. N. Mansour, P. H. Smith, W. M. Baker, M. Balasubramanian, J. McBreen. In situ XAS investigation of the oxidation state and local structure of vanadium in discharged and charged V₂O₅ aerogel cathodes. *Electrochimica Acta*, v 47, (19), pp. 3151-3161, 2002.
- [43] M. C. Hsiao, H. P. Wang, Y. W. Yang. Exafs and xanes studies of copper in a solidified fly ash. *Environmental science & technology*, v. 35, (12), pp. 2532-2535, 2001.

Capítulo 5

5. CONCLUSÃO

5.1 Conclusão Geral

Esta tese teve por objetivo obter filmes óxidos de cobre e vanádio em diversas composições, ora acrescentando cobre a uma matriz de óxido de vanádio, ora acrescentando vanádio em uma matriz de óxido de cobre, e analisar o comportamento eletroquímico com a inserção de íons de lítio. A figura 5.1 apresenta o espectro de amostras depositadas, dividido nas diversas classes de óxidos cobre-vanádio, desde óxidos puros até óxidos complexos.

À exceção dos óxidos puros, e um dos óxidos mistos ($V_{0,17}CuO_{1,60}$), todas as amostras apresentaram-se amorfas, mesmo as depositadas com o porta-substrato aquecido a 370°C. No entanto, excetuando-se os bronzes e o pentóxido de vanádio (depositado sobre substrato não

aquecido), todas as amostras apresentaram patamares em medidas galvanostáticas, indicando a existência de transformações de fase com o processo de inserção de lítio. Então é plausível afirmar que existem nanoestruturas nos filmes, nas quais os íons de lítio estão sendo inseridos e extraídos. Nanoestruturas foram observadas em imagens obtidas por AFM em amostras de óxidos de cobre (~50 nm).

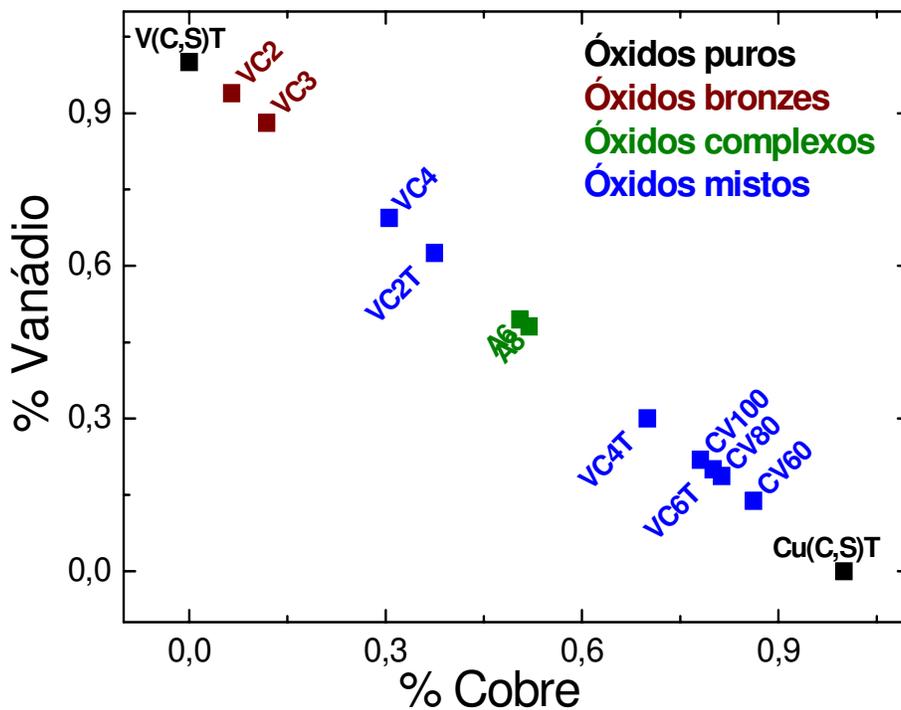


Figura 5.1 Espectro de filmes depositados durante o desenvolvimento da tese.

A inserção e extração de íons de lítio em filmes de óxido de cobre foram obtidas, reproduzindo o resultado da literatura mostrado para nanopartículas de óxidos cobre. Foi observado que a inserção de íons Li^+ em filmes CuO é muito sensível a contaminantes na superfície e a exposição ao eletrólito. A influência dos contaminantes pode provocar a formação

de uma interfase sólida eletrolítica (ISE) às custas do consumo de lítio. Desta forma a ISE aumentou a capacidade do CuO em quase três vezes em relação ao seu valor teórico.

A inserção de íons de lítio nas amostras demonstrou que os óxidos mistos são capazes de inserir altas quantidades molar de íons de lítio por mol do composto, chegando a valores de ~ 13 Faradays por mol ($\text{Cu}_{8,0}\text{V}_2\text{O}_{11,2}$). A tendência apresentada pelos filmes com a matriz de óxido de vanádio foi inserir cada vez mais íons à medida que a quantidade de cobre aumentava, enquanto que quando a matriz foi o óxido de cobre, a tendência foi inserir cada vez menos com o acréscimo de vanádio.

Os bronzes de vanádio, $\text{Cu}_{0,1}\text{V}_{2,0}\text{O}_{4,6}$, e $\text{Cu}_{0,3}\text{V}_{2,0}\text{O}_{5,0}$, apresentaram maior estabilidade durante os ciclos de carga e descarga que qualquer outro óxido obtido, com uma perda de capacidade de 0,27% por ciclo até o ciclo 100. A partir do ciclo 100 a perda de capacidade foi menor que 0,08 % por ciclo. A capacidade do bronze $\text{Cu}_{0,1}\text{V}_{2,0}\text{O}_{4,6}$ alcançou um valor de ~ 120 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2\text{-}\mu\text{m}$ no ciclo 100, aproximadamente o dobro da capacidade de carga do pentóxido de vanádio.

Os óxidos complexos apresentaram alta capacidade de inserção de íons de lítio, mas uma alta irreversibilidade, causada por um provável descolamento do substrato. Alta irreversibilidade na inserção de íons de lítio foi observada também para os óxidos mistos cuja matriz foi o óxido de vanádio.

Os óxidos mistos que apresentaram composições mais próximas ao óxido de cobre foram os mais estáveis dessa classe. As análises demonstraram que esses óxidos têm um comportamento distinto dos outros, apresentando patamares peculiares aos seus processos de redução e oxidação. Além disso, pode ser observado pela análise da amostra $\text{Cu}_{8,0}\text{V}_2\text{O}_{11,2}$ que diferentemente dos óxidos complexos, cujas reações iniciais de redução do cobre ocorrem em

detrimento das de vanádio, os óxidos mistos apresentaram a redução do cobre e do vanádio simultaneamente no início do ciclo de descarga. A amostra $\text{Cu}_{8,0}\text{V}_2\text{O}_{11,2}$ também apresentou processos de carga e descarga estáveis a partir do ciclo 130, com uma capacidade de $70 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2\text{-}\mu\text{m}$.

Os óxidos mistos com composição mais próxima ao óxido de cobre também apresentaram alta capacidade de descarga, com destaque para a amostra $\text{V}_{0,2}\text{CuO}_{1,6}$ com uma capacidade de primeiro ciclo próxima a $563 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2\text{-}\mu\text{m}$.

5.2 Sugestões para trabalhos futuros

- Provocar modificações na superfície do óxido de cobre com o intuito de reproduzir a resposta eletroquímica desses compostos quando contaminados por impurezas.
- Depositar óxidos de cobre em substratos flexíveis para diminuir a tensão provocada pela inserção do íon de lítio.
- Alterar os parâmetros de deposição dos bronzes de vanádio com o objetivo de modificar a morfologia e a estrutura das amostras e averiguar a influência no desempenho dos bronzes como cátodos de microbaterias
- Incorporar outros metais, tais como Fe, Pt, Ag, Ni na matriz de CuO, e avaliar comportamento eletroquímico em função dos ciclos de carga e descarga.
- Realizar estudos de microscopia de transmissão para avaliar de que maneira o vanádio encontra-se disperso no óxido de cobre.

Anexo 1

Relação de trabalhos apresentados em reuniões científicas.

1. E. A. Souza, A. Gorenstein, A. Lourenço, T. Chiaramonte, L.P. Cardoso, R. Landers, M. H. Tabacniks. Caracterização de filmes de Cu-V-O depositados por co-sputtering sobre o Si(001) In: XXVII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Poços de Caldas, XXVIII ENFMC, 2003.
2. E. A. Souza, A. Gorenstein, R. Landers, L.P. Cardoso, J. A. Fraymann, M. H. Tabacniks, T. G. S. Cruz. Obtenção e caracterização de microeletrodos de CuO In: XXVIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Santos, XXVIII ENFMC, 2005.
3. E. A. Souza, R. Landers, L.P. Cardoso, A. Gorenstein, T. G. S. Cruz, M. H. Tabacniks. Filmes de óxidos mistos Cu/V para utilização em microbaterias. Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na indústria e na ciência, Londrina. **XXVI CBRAVIC**, 2005.

4. E. A. Souza, A. Gorenstein, R. Landers, L. P. Cardoso, A. Lourenço, M. Tabacniks. Análises eletroquímicas e estruturais de bronzes de Vanádio $\text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5$. XV Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, Londrina, **XV SIBEE**, 2005.

Relação de trabalhos publicados e submetidos à revista indexada

1. E. A. Souza, L. P. Cardoso, R. Landers, T. G. S. Cruz, M. H. Tabacniks, A. Gorenstein. Evaluation of copper oxide thin films as electrodes for microbatteries, *Journal of Power Sources*, v. 155, (2), pp. 358-363, 2005.
2. E. A. Souza, R. Landers, M. H. Tabacniks, L. P. Cardoso, A. Gorenstein. Cathodic behavior of co-sputtered Cu/V oxides thin films, *In press*. *Electrochimica Acta*, 2006.