

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
Instituto de Física Gleb Wataghin
Departamento de Física Aplicada

Tese de Doutorado

Filmes Finos de Óxido de Níquel Litiado

Alexandre Urbano

Profa. Dra. Annette Gorenstein

Orientadora

Banca Examinadora:

Prof. Dr. José M. Rosolen

Prof. Dr. Valmor Mastelaro

Prof. Dr. Richard Landers

Prof.Dr. David Soares

Dezembro 2002

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO IFGW -
UNICAMP

Ur1f	Urbano, Alexandre
Alexandre	Filmes finos de óxido de níquel litiado /
	Urbano. -- Campinas, SP : [s.n.], 2002.
	Orientador: Annette Gorenstein.
	Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".
	1. Filmes finos. 2. Baterias de lítio. I. Gorenstein, Annette. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título.

Para

Gisele e Leonardo

AGRADECIMENTOS

À professora Dra. Annette Gorenstein pela orientação, amizade e oportunidade.

Aos companheiros de trabalho Airton Lourenço e Tércio Guilherme S. Cruz.

Ao pessoal da coordenação de pós graduação do Instituto de Física pelos apoios prestados.

À todo corpo técnico do Instituto de Física, em especial às oficinas de vácuo e mecânica, e ao Centro de Computação John Davis Rogers.

À Profa. Dra. Márcia Fantini e seus colaboradores pelas análises por Difração de Raios-X.

Ao Prof. Dr. Manfredo Tabacniks, pelas análises por RBS.

Ao Prof. Dr. Marcio Pudenzi, pelas análises SIMS.

À Profa. Dra. Elizabeth Oliveira pelas análises por ICP.

Ao Prof. Dr. Richard Landers pelas análises de XPS e UPS.

À Profa. Dra. Sandra de Castro (*in memoriam*) pelas relevantes e fundamentais contribuições na investigação e interpretação dos resultados obtidos por espectroscopia de raios-X e ultra-violeta.

Aos doutorandos Júlio César Criginski e Cinthia Piamonteze pelas colaborações na manipulação dos dados de XANES e EXAFS.

À Dra. Maria do Carmo Alves pelo apoio nos experimentos de XAS.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) pelas horas de feixe concedidas.

À CAPES pela concessão da bolsa de estudos PICDT.

RESUMO

Neste trabalho filmes finos de óxido de níquel litiado foram estudados. O objetivo maior foi avaliar a potencialidade destes materiais como catodo em microbateria de íon lítio e elemento ópticamente ativo em dispositivos eletrocrômicos.

Os filmes foram depositados por “magnetron R.F. sputtering” variando-se a potência de R.F. com e sem a presença de oxigênio na câmara durante o processo de deposição. Foram investigadas a influência destas variáveis nas propriedades estruturais de curto e longo alcance, a estrutura eletrônica, composição, bem como as propriedades eletroquímicas e optoeletroquímicas

As análises espectroscópicas mostraram que o estado de oxidação do metal de transição depende das condições de deposição, bem como o ordenamento a curto alcance. O estado de oxidação do níquel variou entre +2 e +3, conforme a variação dos parâmetros de deposição. Na amostra depositada sob 50W de potência e 9sccm de fluxo de oxigênio, o níquel apresentou o maior grau de oxidação (+3), apresentando também maior conformidade, no número e distâncias entre os vizinhos do níquel, com o composto de referência LiNiO_2 estequiométrico e cristalino. Observou-se, em todas as amostras a presença de uma contaminação superficial com carbonato de lítio (Li_2CO_3). Apesar da presença desta camada contaminante, os filmes exibiram atividade eletroquímica e eletrocrômica.

As análises optoeletroquímicas revelaram que a maior variação de transmitância (para $\lambda=632,8\text{nm}$) foi de 70% para amostras depositadas sob alta potência de R.F. (150W) e com fluxo de oxigênio (9 sccm) na câmara de deposição. A eficiência eletrocrômica, para estas amostras, foi de $28 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$.

Com vistas à aplicação como eletrodo para microbaterias concluiu-se que os melhores parâmetros de deposição são: baixa potência de R.F.(50W) na presença de oxigênio na câmara durante o crescimento do filme (fluxo 9 sccm). A capacidade de carga do eletrodo foi de $30\mu\text{Ah} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ sob corrente de $1\mu\text{A}$.

ABSTRACT

In this work, lithiated nickel oxide thin films were studied. The main objective was to evaluate the potenciality of these materials as cathodes for lithium-ion microbatteries and optically active element in electrochromic devices.

The films were deposited by R.F.magnetron sputtering, under different R.F. powers with or without the presence of oxygen during the deposition process. The influence of the deposition conditions on the short and long range structural properties, on the electronic structure and composition as well as on the electrochemical and optoelectrochemical behaviour was investigated.

The spectroscopic analysis showed that the oxidation state of the transition metal and the short range order depends on the deposition condition. The nickel oxidation state varied between 2+ and 3+. For the sample deposited at low power (50 W) and high O₂ flow (9 sccm), this oxidation state attained its highest value, showing also a better conformity in the number and distances among neighbouring atoms. For all samples, a contaminant superficial layer of lithium carbonate (Li₂CO₃) was evidenced. In spite of this layer, the films presented electrochemical and electrochromic activity.

The optoelectrochemical analysis showed that the highest transmittance change (at $\lambda=632,8\text{nm}$) was 70% for samples deposited at high O₂ flow. The electrochromic efficiency for these samples was 28 cm².C⁻¹.

In what concerns the use of the materials as electrode for microbatteries, it was concluded that the best deposition parameters are: low R.F. power (50W) with oxygen in the deposition chamber during film growth (9 sccm O₂ flow). The charge capacity of this electrode was 30 $\mu\text{Ah}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ under a constant current of 1 μA .

ÍNDICE

1 Introdução.....	1
1.1 Eletrodos e Microeletrodos de Bateria.....	2
1.2 Eletrodos Eletrocromicos.....	7
1.3 Objetivos do Trabalho.....	10
1.4 Revisão bibliográfica.....	11
1.4.1 O composto LiNiO_2 “bulk”.....	11
1.4.1.1 Estrutura cristalina.....	11
1.4.1.2 Estrutura eletrônica.....	15
1.4.2 Microeletrodos de LiM_xO_y (M = Co, Mn).....	20
1.4.3 Filmes finos de $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{O}_2$	21
1.4.4 Filmes finos de LiNi_xO_y eletrocromicos.....	22
2 Metodologia Experimental.....	24
2.1 Sintetização do composto LiNiO_2 e confecção do alvo.....	24
2.2 Deposição dos filmes finos.....	28
2.3 Difração de Raios-X.....	31
2.4 Retroespalhamento Rutherford (RBS).....	31
2.5 Espectroscopia por Indução a Plasma (ICP).....	32
2.6 Espectroscopia de massa de íons secundários (SIMS).....	32
2.7 Análise Eletroquímica.....	33
2.8 Catodo e Micro-catodo.....	33
2.9 Eletrodo Eletrocromico.....	35
2.10 Espectroscopia de fotoelétrons de ultra-violeta (UPS) e Espectroscopia de fotoelétrons de Raios-X (XPS).....	35
2.11 Espectroscopia de raios-X da borda de absorção (XANES) e Espectroscopia de absorção de estrutura fina extendida (EXAFS).....	37
3 Resultados e Discussões.....	43
3.1 Difração de Raios-X (XRD).....	43

3.2 Estequiometria	46
3.2.1 ICP	46
3.2.2 RBS	46
3.3 Distribuição atômica	50
3.4 Estrutura eletrônica	52
3.4.1 XANES	52
3.4.2 EXAFS	55
3.5 Conclusões do capítulo	62
4 Caracterização Eletroquímica	69
4.1 Pastilha de LiNiO_2	69
4.2 Microcatodos.....	71
4.2.1 Ciclagem cronopotenciométrica	71
4.2.2 Efeito da variação da corrente.....	76
4.3 Eletrodo eletrocromico.....	79
4.4 Discussão e Conclusões do capítulo	83
5 Conclusões Gerais	87
6 Referências Bibliográficas	89
7 ANEXO 1	94
8 ANEXO 2	97

Índice de Figuras

Figura 1.1: Esquema de uma bateria íon-lítio. (a) bateria descarregada (b) bateria carregada, após aplicação de um potencial externo (note que os sítios do grafite foram preenchidos).....	4
Figura 1.2: Esquema de potenciais químicos dos eletrodos de uma bateria de íon-lítio nos processos de carga e descarga. (a) bateria descarregada; (b) processo de carga; (c) bateria carregada.....	5
Figura 1.3: Tabela periódica ressaltando os elementos cujos óxidos possuem coloração anódica ou catódica. ¹⁴	8
Figura 1.4: Esquema de dispositivo eletrocromico. ¹⁴	9
Figura 1.5: Estrutura cristalina do composto LiNiO_2 . ⁷	12
Figura 1.6: Curva de carga obtida para o composto LiNiO_2 ; R = Fase romboédrica, M = Fase monoclínica, H = Fase hexagonal.....	13
Figura 1.7: Esquema do colapsamento da estrutura local em torno do átomo de níquel substitucional Ni^{+2}	14
Figura 1.8: Relação entre comprimento das ligações $\text{Ni-O}_{\text{curto}}$ vs. x em $\text{Li}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{O}_2$ com a quantidade relativa $\text{Ni}^{+2}/\text{Ni}^{+3}$ e $\text{O}^{2-}/\text{O}^{-1}$. É assumido que na confecção do material, átomos de níquel são.....	16
Figura 1.9: Configuração eletrônica do nível 3d do níquel. Suposto responsável pelo efeito Jahn Teller no octaedro NiO_6 . Pelo efeito Jahn Teller a quebra na degenerescência acarreta a quebra de simetria estrutural.....	17
Figura 1.10: Espectro XANES. Os padrões de NiO e KNiO_6 possuem o níquel na valência +2 e +4 respectivamente.....	18
Figura 1.11: Espectro de absorção do oxigênio 1s (borda K) do composto Li_xNiO_2 : (a) 0,2 (b) 0,5 (c) 0,6 (d) 0,8 (e) 1,0.....	19
Figura 1.12: Desenho esquemático, em corte, de uma microbateria.....	20
.Figura 2. 1: Curva contínua: Análise termogravimétrica da mistura $[\text{LiOH}(\text{H}_2\text{O}) + \text{Ni}(\text{NO}_3)_2(6\text{H}_2\text{O})]$; Curva pontilhada: Programação de temperaturas para a sintetização do composto LiNiO_2	25

.Figura 2. 2: Difratoograma do composto obtido.	25
.Figura 2. 3: Fotografia de um alvo de LiNiO_2 trincado após bombardeamento.	26
.Figura 2. 4: Comparação entre os difratogramas (a) do pó original (LiNiO_2) e (b) do pó extraído de um alvo de sputtering após bombardeamento.	27
.Figura 2. 5: Desenho esquemático de célula eletroquímica para caracterização de eletrodos em pó.	34
.Figura 2. 6: Desenho esquemático (a) célula eletroquímica e (b) amostra de filme de Li_xNiO_y	36
.Figura 2. 7: Espectro XANES do padrão de NiO obtido, para calibração da energia, em dias de análise e injeção de feixe de elétrons diferentes.....	38
.Figura 2. 8: Espectros XANES do composto LiNiO_2 ; extração do valor da borda de absorção. (a) curva original, (b) primeira derivada e (c) segunda derivada.	39
.Figura 2. 9: Espectro de absorção de raios-X. (a) Espectro total (b) Sinal EXAFS (c) Transformada de Fourier e (d) Transformada inversa de Fourier	41
.Figura 3.1: Difratoogramas dos filmes finos depositados sob $[100_0]$, $[100_9]$, $[50_0]$ e $[50_9]$	44
.Figura 3.2: (a) Tamanho de grão, e, (b) Razão da área sob os picos de difração ($2\theta \approx 43^\circ$) com a espessura, das amostras depositados sob $[50_9]$, $[100_9]$, $[100_0]$, e $[50_0]$... 45	45
.Figura 3.3: Espectro RBS de filmes finos depositados sob diferentes condições de potência de RF e fluxo de oxigênio.	48
.Figura 3.4: Simulação do espectro RBS da amostra $[100_0]$	49
.Figura 3.5: Espectros SIMS dos filmes finos depositados sob as condições $[100_0]$ e $[100_9]$	51
.Figura 3.6: Valor da borda de absorção dos padrões de NiO e LiNiO_2 e dos filmes finos depositados a, $[50_9]$, $[100_9]$, $[50_0]$ e $[100_0]$, (a) como depositados e (b) deintercalados.....	53
.Figura 3.7: Espectros XANES dos compostos NiO e LiNiO_2	54
.Figura 3.8: Espectro da Transformada de Fourier inversa (TF^{-1}) vs. $R(\text{Å})$ dos padrões de NiO e LiNiO_2	55

.Figura 3.9: (a) Espectros EXAFS dos filmes e do padrão de LiNiO_2 , e (b) Número de átomos da 2ª esfera de coordenação por amostra.	58
.Figura 3.10: Espectros EXAFS (transformada de Foureir) dos filmes depositados à [100_0], [100_9], [50_0] e [50_9], como depositadas (ag), cicladas e deintercaladas (deint) de lítio eletroquimicamente.....	60
.Figura 3.11: Esquema da distribuição do contaminante de Li_2CO_3 no filme de LiNi_xO_y . (a) Camada homogênea densa, (b) Camada homogênea porosa.....	64
.Figura 3.12: Valores da borda de absorção para as amostras depositadas a [50_9], [100_9], [50_0] e [100_0]. Os pontos quadrados identificam o valor da borda de absorção obtido por XANES, enquanto o círculo cheio e o vazio identificam, respectivamente, a valência do metal com estequiometria corrigida e não corrigida.	65
.Figura 3.13: Fator de Debye-Waller (desordem) para a segunda esfera de coordenação Ni-Ni das amostras, [50_9], [100_9], [50_0] e [100_0].....	67
.Figura 4.1: Curva de carga e descarga de pastilha do pó do composto LiNiO_2 . R = fase romboédrica e M = fase monoclinica.	70
.Figura 4.2: (a) Potencial vs Tempo; (b) Capacidade de Carga vs ciclos; processo de carga (quadrado) e processo de descarga (círculo); Processo inicial: carga . A corrente aplicada foi de $\pm 1\mu\text{A}$	73
.Figura 4.3: Cronopotenciogramas da amostra [50_0] com diferentes limites superiores de potencial. (a) 3,8V, (b) 4,0V, (c) 4,2V.	76
Figura 4.4: Curvas cronopotenciométricas da amostra [50_9] sob diferentes valores de corrente.	77
.Figura 4.5: Capacidade de carga da amostra [50_9] em diferentes correntes aplicadas.	78
.Figura 4.6: Capacidade de carga da amostra [50_9] versus corrente aplicada.....	79
.Figura 4.7: Perfil da descarga eletroquímica das amostras [50_9] e [100_9] sob corrente de $1\mu\text{A}/\text{cm}^2$. O círculo representa o valor da capacidade de carga em 3,5V.	86

Capítulo 1

1 Introdução

A sociedade atual é cada vez mais dependente de fontes de energia elétrica portáteis, e o desenvolvimento de novos conceitos em baterias tem desempenhado um papel fundamental e estratégico no desenvolvimento tecnológico.

Este trabalho visa contribuir ao estudo e desenvolvimento de materiais para baterias avançadas. O composto escolhido foi o LiNiO_2 , na forma de filme fino, com vistas à aplicação deste material como eletrodo em microbaterias. Adicional e complementarmente, o efeito eletrocromico presente nestes materiais foi também estudado.

Este trabalho está dividido da seguinte forma: nas seções seguintes (capítulo 1) é feita uma breve introdução à conceitos básicos na área de baterias e microbaterias, seguida de fundamentos do eletrocromismo. Uma vez situada a área na qual o trabalho se insere, os objetivos da tese são especificados. Segue-se, ainda neste capítulo, uma revisão de material a ser estudado, tanto na forma *bulk* como na forma de filmes finos.

No capítulo 2, a metodologia experimental adotada é relatada, bem como a sistemática de análise dos resultados. O capítulo 3 apresenta e discute os resultados obtidos, no que se refere à caracterização não-eletoquímica dos materiais obtidos. A caracterização dos filmes enquanto eletrodo para microbaterias ou dispositivos eletrocromicos (caracterização eletroquímica) é apresentada no capítulo 4. Finalmente, o capítulo 5 apresenta as conclusões gerais do trabalho.

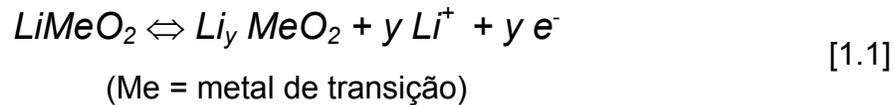
1.1 Eletrodos e Microeletrodos de Bateria

Baterias são dispositivos que armazenam energia química, energia esta que pode ser convertida em trabalho elétrico. Essencialmente, esta conversão se dá por meio de reações eletroquímicas que ocorrem na interface dos eletrodos que compõe a bateria (catodo e anodo). As baterias podem ser classificadas como baterias primárias, nas quais o processo eletroquímico não é reversível e, em consequência, não são recarregáveis, e baterias secundárias, nas quais as reações eletroquímicas são reversíveis e que podem ser portanto recarregadas por meio de uma fonte externa.

Uma das tecnologias mais recentes nesta área de pesquisa são as chamadas baterias recarregáveis de lítio ou de íon-lítio (esta última também conhecida como “rocking-chair”- cadeira de balanço). Estas duas tecnologias baseiam-se em catodos compostos de um material de intercalação (normalmente óxidos de metais de transição), sendo que a principal diferença entre elas é o anodo. No caso das baterias de lítio o anodo é lítio metálico e nas baterias de íon-lítio o anodo é um outro material de intercalação (grafite, por exemplo). Estes tipos de celas já são produzidas comercialmente, sendo que algumas possuem de duas à três vezes a densidade de energia de uma cela de níquel/cádmio ou de hidreto de níquel metálico^{1,2}. Um material adequado à utilização em baterias deve um ser condutor misto iônico/eletrônico³. Suas propriedades de transporte iônico e eletrônico determinam os níveis de corrente máximo e estacionários na bateria. A estrutura cristalina, a morfologia e os desvios da estequiometria influenciam não só a cinética do processo de intercalação como a capacidade de carga do material. O comportamento da estrutura de bandas e do potencial eletroquímico (ou nível de Fermi) do material ativo, frente à intercalação/deintercalação, é outro fator determinante da qualidade da bateria. Buscam-se materiais onde a posição do nível de Fermi do material dê origem a diferenças de potencial adequadas.

Os candidatos mais promissores a catodos para baterias recarregáveis de lítio e íon-lítio são os óxidos de metais de transição litiados. Estes compostos

possuem alto potencial de celda (entre 3 e 4.5 V vs lítio), e são geralmente estáveis ao ar. Os materiais catódicos mais investigados são: LiCoO_2 ^{4, 5}, LiNiO_2 ⁶, LiMn_2O_4 ⁷, e misturas de óxidos de metais de transição, como por exemplo o óxido misto $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ ^{8, 9}. A reação de intercalação/deintercalação nestes compostos pode ser descrita como:



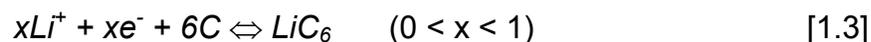
Esta reação descreve uma dupla de inserção (inserção) de elétrons e íons na matriz do óxido durante o processo de carga (descarga).

O material mais utilizado como anodo tem sido lítio metálico. A reação eletroquímica deve ser reversível nos dois eletrodos, e o processo de redução no anodo é um processo de eletrodeposição, descrito pela reação:



Neste processo, a morfologia do anodo é alterada, após alguns ciclos de carga/descarga, muitas vezes com formação de dendritas¹⁰. Estes dendritas podem colocar o sistema em curto, havendo risco de explosão. O anodo de lítio metálico já era utilizado em baterias de lítio primárias, tendo como catodo óxidos ou sulfetos de metal de transição¹¹. Com o advento de eletrólitos apróticos estáveis, tornou-se possível a utilização do grafite como material anódico, o que aumentou a segurança dos dispositivos.

O grafite é um conhecido composto de intercalação¹². Neste material a reação eletroquímica, reversível, é a seguinte:



Uma bateria composta por um catodo de óxido de metal de transição litiado e um anodo de carbono (gráfitico) está esquematizada na Figura 1.1. Este tipo de

bateria "nasce" descarregada e para carregá-la faz-se necessária a aplicação de um campo elétrico através de uma fonte externa, uma vez que a única reação de oxi-redução possível inicialmente é a deintercalação de íons de lítio do catodo e consequente intercalação no anodo.

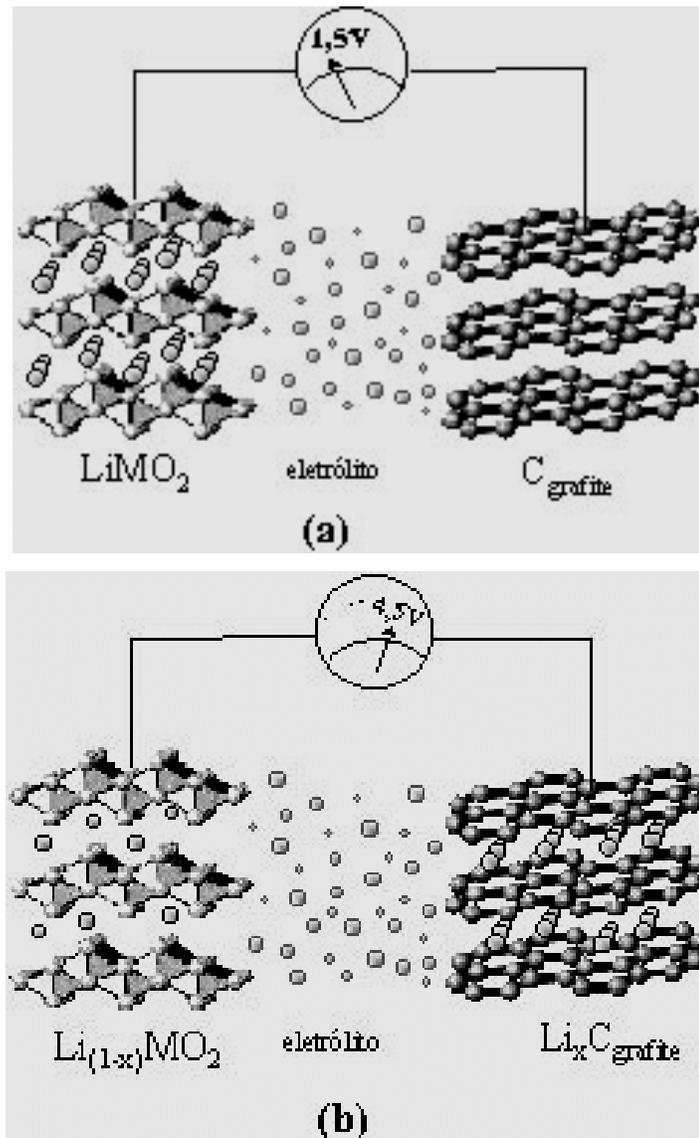


Figura 1.1: Esquema de uma bateria íon-lítio. (a) bateria descarregada (b) bateria carregada, após aplicação de um potencial externo (note que os sítios do grafite foram preenchidos).

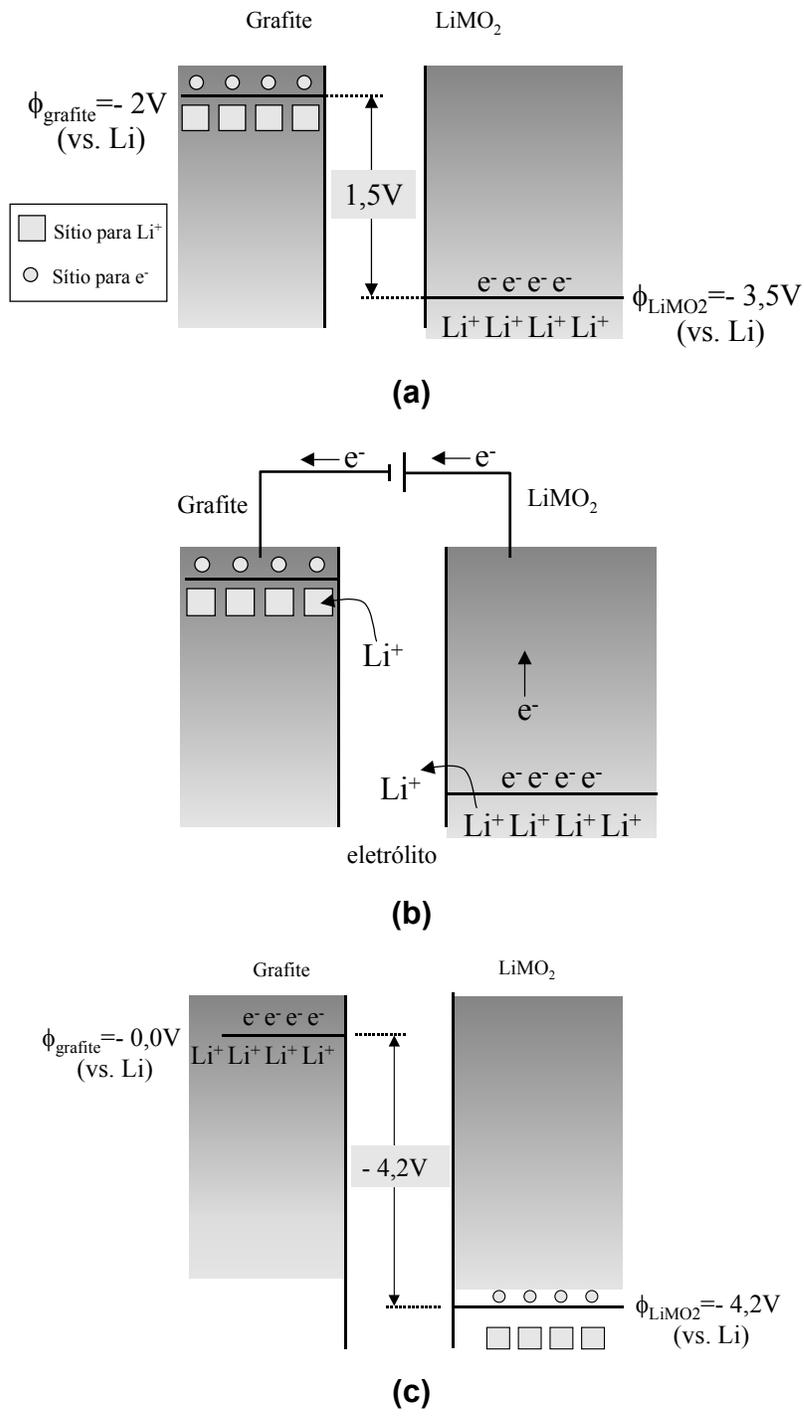


Figura 1.2: Esquema de potenciais químicos dos eletrodos de uma bateria de íon-lítio nos processos de carga e descarga. (a) bateria descarregada; (b) processo de carga; (c) bateria carregada.

O avanço da indústria de eletro-eletrônicos portáteis (bens de consumo como telefones celulares, brinquedos, filmadoras, etc.), dispositivos médicos implantáveis (marca-passos, aparelhos de surdez) e equipamentos de informática (“laptops”, agendas eletrônicas, etc.), têm sido enorme na última década, com novos produtos, cada vez mais sofisticados, sendo lançados todos os anos. Conseqüentemente, a demanda por fontes de potência adequadas à estes novos produtos tem sido crescente, e inúmeras indústrias e laboratórios de pesquisa tem se dedicado ao desenvolvimento de baterias recarregáveis, de pequeno porte, alta densidade de energia, seguras e sem impacto ambiental. Atualmente, em todos estes dispositivos, as baterias são únicas, fornecendo energia elétrica para todo o sistema. Para este fim a bateria deve possuir alta capacidade de carga e para conseguir isto deve ser volumosa e massiva.

Numa outra concepção de fontes de energia estão as microbaterias¹³. Microbaterias são baterias nas quais tanto o catodo como o anodo estão na forma de filmes finos. O desenvolvimento de microbaterias é uma tecnologia emergente, que tem por meta o desenvolvimento de fontes de potência miniaturizadas e distribuídas. O propósito destas fontes é alimentar, individualmente, o maior número de componentes do sistema.

O uso da tecnologia de filmes finos para produção de microbaterias oferece várias vantagens, entre elas:

- (1) A tecnologia de filmes finos é amplamente empregada em microeletrônica;
- (2) Camadas delgadas oferecem baixas resistências elétricas na direção transversal;
- (3) Filmes finos podem possuir superfícies com alto grau de limpeza e podem aumentar a interação superficial - eletrodo/eletrólito - reduzindo a resistência de interface;
- (4) Uma enorme variedade de substratos podem ser convenientemente utilizados;
- (5) Existe a possibilidade da construção de um dispositivo em estado sólido.

A integração de uma microbateria em um microcircuito pode ser capaz de manter ativo um circuito de memória tipo CMOS-RAM, que em geral requer densidades de corrente da ordem de 1 a 10 nA.cm⁻² ¹⁰. Para estes níveis de corrente tanto os eletrodos como o eletrólito podem possuir baixas condutividades iônicas ou eletrônicas. Por outro lado, uma microbateria deve ser um dispositivo recarregável, devido a sua baixa capacidade de carga.

1.2 Eletrodos Eletrocromicos

Um material eletrocromico é aquele que possui a propriedade de mudar seu comportamento ótico quando submetido à um processo de intercalação iônica¹⁴. A grande maioria dos materiais eletrocromicos pesquisados estão na forma de filmes finos, dada a espessura diminuta, apropriada para maior transparência, e a possibilidade da confecção do material com muitos defeitos e fora da estequiometria "bulk". Um dos grupos de materiais que tem sido propostos para aplicação como eletrocromicos são os óxidos de metal de transição.

A variação ótica surge como resposta à mudança na estrutura eletrônica do material, induzida por um processo eletroquímico, normalmente de intercalação (ou deintercalação) eletrônica/iônica. Neste sentido, o estudo do comportamento eletrocromico de filmes finos é bastante próximo ao estudo do comportamento destes materiais como eletrodos em microbaterias: no primeiro caso, buscam-se materiais nos quais o potencial eletroquímico (ou nível de Fermi) sofra variações importantes ao longo do processo eletroquímico, induzindo as desejadas variações de comportamento óptico. No caso de microbaterias, buscam-se materiais nos quais o potencial químico, além de um nível adequado, apresente estabilidade ao longo do processo eletroquímico.

É desejável que o eletrocromismo seja uma característica reversível, ou seja, que o estado original possa ser recomposto, se a polaridade da voltagem (campo elétrico) for invertida. Esta característica dos materiais eletrocromicos pode ser

amostras estequiométricas quanto com diferentes estequiometrias (sub-estequiometria ou super-estequiometria). Alguns compostos apresentam maior eficiência electrocrômica quanto mais sub-estequiométrica sua composição.¹⁴

Uma concepção de dispositivo electrocrômico em estado sólido requer um sistema composto por dois filmes electrocrômicos, um de coloração anódica e outro catódica, para que ambos clareiem ou escureçam concomitantemente. Outra concepção alternativa utiliza um dos eletrodos ópticamente ativo, e o outro eletrodo ópticamente passivo, porém electroquimicamente ativo. O eletrólito deve ser um filme fino, transparente, condutor iônico e isolante eletrônico. Um esquema de um dispositivo electrocrômico é apresentado na Figura 1.4.

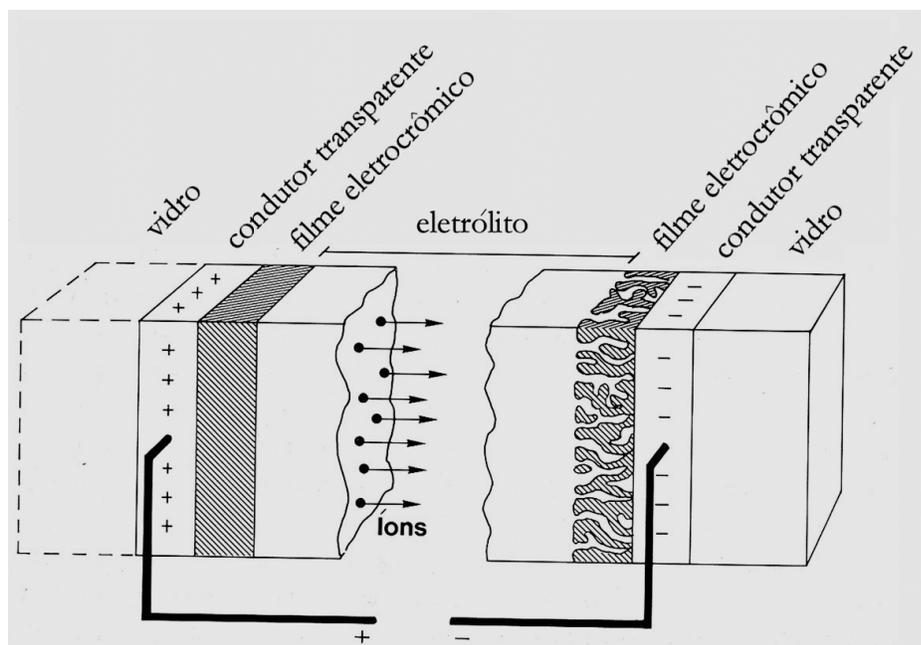


Figura 1. 4: Esquema de dispositivo electrocrômico.¹⁴

Os óxidos de metal de transição litiados são fortes candidatos para aplicação como eletrodo electrocrômico em dispositivos em estado sólido, por serem uma fonte de íon (lítio) para o sistema*.

* Em dispositivos onde nenhum dos eletrodos é litiado, há a necessidade de condicioná-lo, intercalando lítio, antes da montagem.

1.3 Objetivos do Trabalho

Apesar do grande número de pesquisas na área de eletrodos de filmes finos, muitos aspectos estão pouco explorados. Foram realizados estudos extensivos sobre materiais “bulk”, mas o número de trabalhos relativos ao comportamento de filmes finos frente a intercalação é bem menor. A deposição de filmes finos, normalmente realizada em condições fora do equilíbrio termodinâmico, dá origem a materiais com diversas estruturas cristalinas, composições e morfologias. Estas características de filmes finos dependem fortemente tanto do tipo de técnica empregada na deposição como dos parâmetros de deposição. A relação entre tamanho de grão, morfologia e estequiometria, por um lado, e capacidade de carga, reversibilidade e coeficientes de difusão, por outro lado, são alguns dos pontos em aberto.

O objetivo deste trabalho foi estudar o comportamento eletroquímico de filmes finos do composto LiNiO_2 , depositados por pulverização catódica reativa R.F. assistida por magnetron (“*R.F. Reactive Magnetron Sputtering*”) para aplicações em microbaterias e dispositivos eletrocromáticos. Visou-se estudar estes materiais depositados sob diferentes condições experimentais, avaliando-se sua microestrutura, composição, estrutura eletrônica e comportamento eletroquímico, como capacidade de carga e ciclabilidade.

1.4 Revisão bibliográfica

1.4.1 O composto LiNiO₂ “bulk”.

Dentre os compostos estudados para aplicação como catodo para bateria de íon-lítio está o LiNiO₂. Este material apresenta elevada capacidade de carga (~240 mAh/g), baixo custo dos componentes, e baixa toxicidade. Contudo sua síntese na estequiometria ideal 1:1:2 requer elevadas temperaturas para tratamentos térmicos e atmosfera rigidamente controlados.

A capacidade de carga teórica deste material (relacionada com a quantidade de íon-lítio disponível para ciclagem) é de 240mAh.g⁻¹, mas sua capacidade de carga real gira em torno de 140mAh.g⁻¹ e é fortemente dependente do processo de síntese. Esta perda de capacidade, entre a capacidade teórica e a real, é atribuída a vários fenômenos, estruturais e eletrônicos, como será descrito no decorrer desta revisão.

1.4.1.1 Estrutura cristalina

A estrutura cristalina deste composto é do tipo lamelar (α -NaFeO₂) com simetria romboedral (Figura 1.5). O material é composto de octaedros NiO₆, com os lados compartilhados, separados por camadas de lítio.

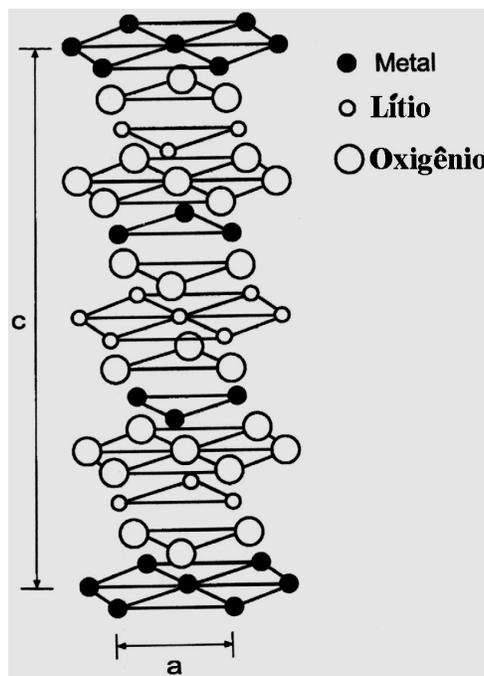
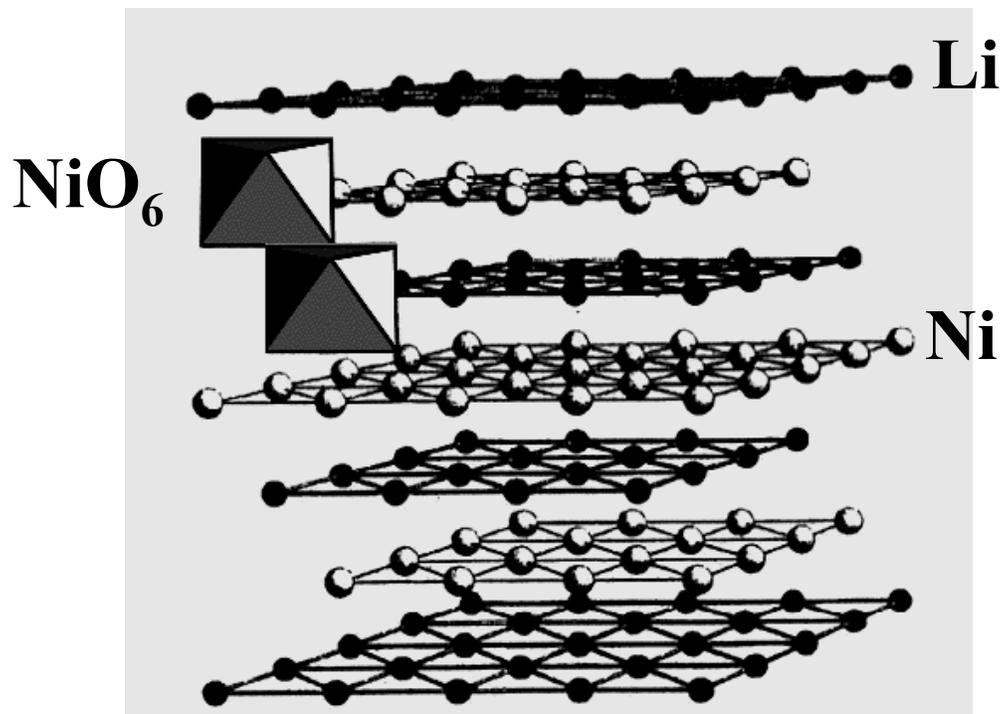


Figura 1. 5: Estrutura cristalina do composto LiNiO_2 .^{18,19}

No processo de carga da bateria os íons de lítio deintercalam do catodo de LiNiO_2 . Com a deintercalação iônica ($0 < x < 1$, em Li_xNiO_2) ocorrem variações na estrutura cristalina do material. Um efeito macroscópico desta transformação de

fase é observado numa curva potencial versus tempo, apresentada na Figura 1.6. Os patamares de potencial indicam a coexistência de duas fases cristalinas.

Sob alto grau de deintercalação ($x < 0,3$) e em limites de potencial superiores a 4,2V, a estrutura experimenta uma diminuição nas distâncias entre os planos de NiO_6 acarretando uma perda de capacidade de carga ciclo a ciclo²⁰.

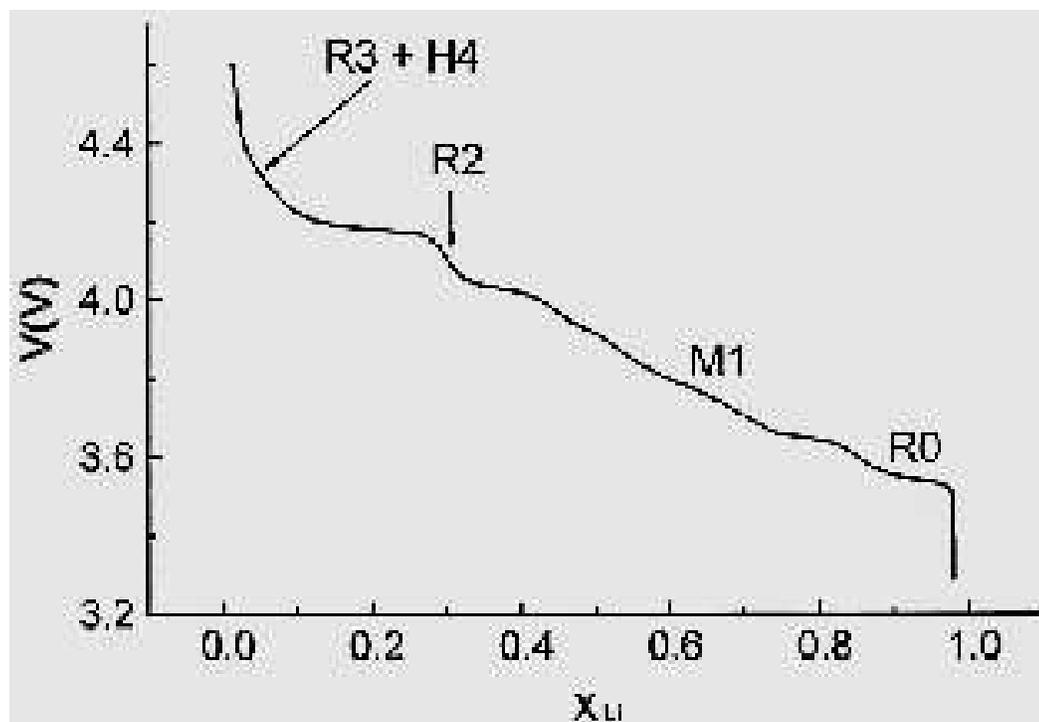


Figura 1. 6: Curva de carga obtida para o composto LiNiO_2 ; R = Fase romboédrica, M = Fase monoclinica, H = Fase hexagonal.²⁰

Além das alterações estruturais, outra limitação na capacidade de carga do dispositivo é o potencial limite dos eletrólitos utilizados. Em geral os eletrólitos são compostos por sais de lítio (LiClO_4 - perclorato de lítio, LiPF_6 - hexafluoreto de lítio, etc.) dissolvidos em solventes apróticos (PC - carbonato de propileno, EC - carbonato de etileno, DMC - dimetil carbonato, etc.). O limite seguro de potencial, para que não haja degradação destes eletrólitos, é de 4,2V, potencial no qual uma parcela de íon-lítio não é deintercalada do material¹¹.

As melhores rotas de síntese para confecção do composto LiNiO_2 , apresentados na literatura, resultam em um material quase-estequiométrico. Em todas, um pequeno excesso de níquel e uma pequena deficiência de lítio é observado²¹⁻³¹. Segundo Delmas e colaboradores³² esse excesso de níquel é prejudicial ao dispositivo. Os átomos de níquel em excesso ocupariam sítios da rede cristalina que pertenceriam aos íons de lítio (troca catiônica). Desta troca resulta uma diminuição na quantidade de íon-lítio disponível no sistema e uma perda de capacidade de carga com a ciclagem eletroquímica. A perda de capacidade é atribuída a um colapso local da estrutura devido às dimensões dos raios iônicos envolvidos. Enquanto o níquel do octaedro possui valência +3, o níquel substitucional possui valência +2. Com a de-intercalação iônica a valência do níquel substitucional aumenta para Ni^{3+} , e seu raio iônico é menor do que o do Li^{+1} ($R_{\text{Li}^{+1}} = 0,7\text{\AA} > R_{\text{Ni}^{+3}} = 0,56\text{\AA}$). Com a deintercalação iônica a vizinhança do níquel substitucional empobrece de lítio e a estrutura colapsa, impedindo que íons-lítio retornem às suas posições de origem (Figura 1.7).

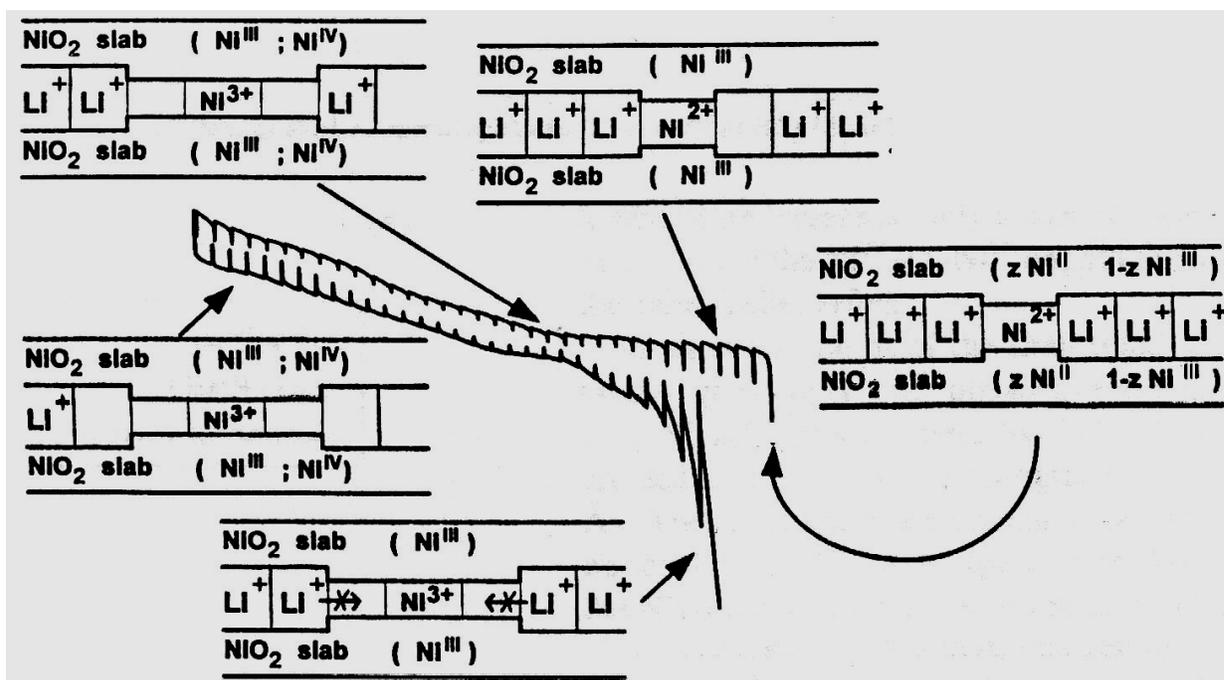
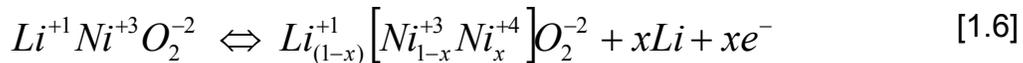


Figura 1. 7: Esquema do colapsamento da estrutura local em torno do átomo de níquel substitucional Ni^{2+} .³²

1.4.1.2 Estrutura eletrônica

Devido ao valor do estado de oxidação dos elementos puros supunha-se que o estado de oxidação do níquel no composto LiNiO_2 era +3, uma vez que o oxigênio possui valência -2 e o lítio + 1. Com a deintercalação iônica a valência do níquel aumentaria para +4, reversivelmente com a ciclagem de lítio^{33,41}. Segundo esta teoria teríamos¹:



Analisando por *EXAFS* o composto $\text{Li}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{O}_2$ ($0 \geq x \geq 0,4$) Pickering e colaboradores³⁴ revelaram a existência de dois comprimentos de ligação no octaedro NiO_6 , sendo 2 ligações longas ($\text{Ni-O}_{\text{longo}}$) e 4 curtas ($\text{Ni-O}_{\text{curto}}$). Inicialmente esta distorção foi atribuída a dois fatores principais: (1) À mistura de fases contendo átomos de níquel nas valências +2 e +3, sendo que as ligações $\text{Ni-O}_{\text{longo}}$ estariam associadas à presença de $\text{Ni}^{+2}\text{-O}^{-2}$ e as do tipo $\text{Ni-O}_{\text{curto}}$ à presença de $\text{Ni}^{+3}\text{-O}^{-2}$; (2) À presença de O^{-2} e O^{-1} , onde as ligações $\text{Ni-O}_{\text{longo}}$ estariam associadas à $\text{Ni}^{+2}\text{-O}^{-2}$ e $\text{Ni-O}_{\text{curto}}$ à presença de $\text{Ni}^{+2}\text{-O}^{-1}$. Estas suposições vêm do fato do sinal *EXAFS* ser uma combinação linear dos sinais emitidos por cada constituinte do material sob análise.

Comparando o número de coordenação (distância atômica) das ligações $\text{Ni-O}_{\text{curto}}$ com a concentração das espécies $\text{Ni}^{+3}/\text{Ni}^{+2}$ e $\text{O}^{-2}/\text{O}^{-1}$, Pickering concluiu que o primeiro modelo, onde o níquel estaria na valência +3 fora “levemente” favorecido (Figura 1.8).

¹ Considerando que o composto é estequiométrico e sem troca catiônica.

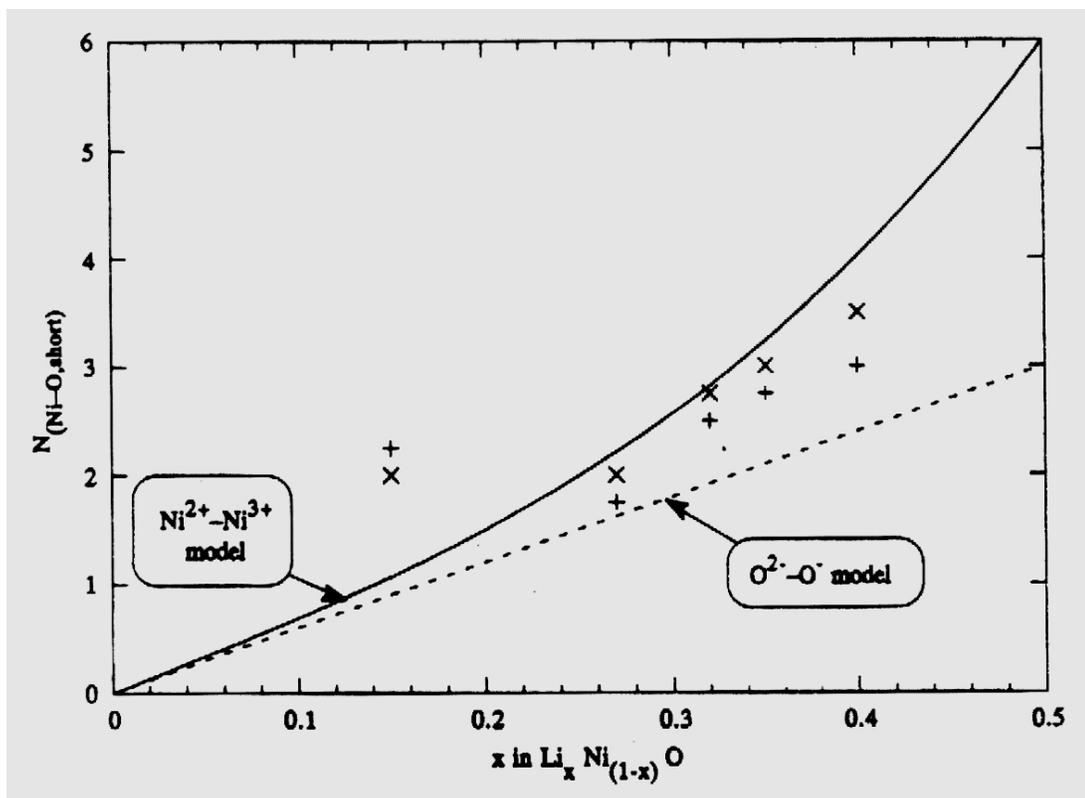


Figura 1. 8: Relação entre comprimento das ligações Ni-O_{curto} vs. x em $\text{Li}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{O}_2$ com a quantidade relativa $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ e $\text{O}^{2-}/\text{O}^{-1}$. É assumido que na confecção do material, átomos de níquel são substituídos pelos de lítio e não os de oxigênio, por isso a curva quadrática para o níquel.³⁴

Outros pesquisadores propuseram explicações sobre a compensação de carga do composto LiNiO_2 constatando também uma distorção no octaedro NiO_6 , mas com divergências quanto ao mecanismo de compensação de carga. Rougier e colaboradores³⁵ apoiaram-se na observação da estrutura eletrônica, através de medidas de magnetização do composto³⁶, e mostraram que o níquel presente na amostra possui valência +3 e configuração eletrônica ($t_2^6 e^1$) de “low spin” ($S=1/2$), que, similarmente ao composto LiMn_2O_4 (no octaedro MnO_6 o estado de oxidação do Mn é +3) estaria sujeito a uma distorção tipo Jahn Teller (Figura 1.9).

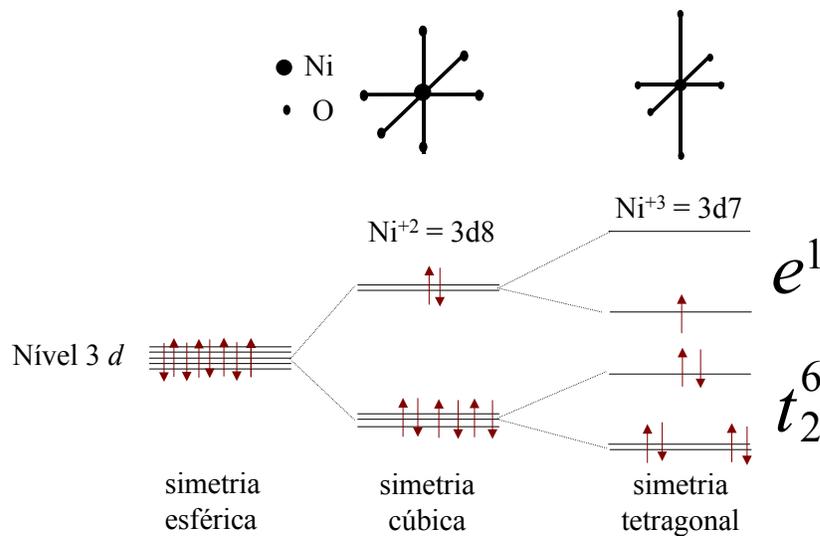


Figura 1. 9: Configuração eletrônica do nível 3d do níquel. Suposto responsável pelo efeito Jahn Teller no octaedro NiO₆. Pelo efeito Jahn Teller a quebra na degenerescência acarreta a quebra de simetria estrutural.³⁷

Nakai e colaboradores³⁸ também atribuem à distorção no octaedro NiO₆ o efeito Jahn Teller, nada inferindo sobre o balanceamento de carga.

Mansour e Melendres³⁹ propuseram em contrapartida que as predições de Pickering estavam no caminho certo. Eles discordaram de Rougier e colaboradores afirmando que as ligações Ni-O_{curto} eram devidos a presença das ligações Ni⁺³-O⁻² e Ni⁺²-O⁻¹, enquanto que as ligações Ni-O_{longo} eram devido a presença das ligações Ni⁺²-O⁻² e não ao efeito Jahn Teller. Seus resultados de EXAFS concordam com os resultados obtidos da análise da borda K do oxigênio⁴⁰ que mostram que o mecanismo de compensação de carga é devido a buracos presentes nos átomos de oxigênio.

A compensação de carga do composto LiNiO₂ ainda é polêmica, uma vez que o próprio Mansour, e colaboradores⁴¹, em trabalho mais recente baseado em experimentos de XANES e EXAFS, propuseram que o motivo da distorção na primeira esfera de coordenação do composto era devido ao efeito Jahn Teller e assim sendo a valência do níquel seria +3 e a do oxigênio -2.. Analisando a borda

K do composto $\text{Li}_{0,98}\text{Ni}_{1,02}\text{O}_2$ observaram que esta possuía valor em energia intermediário aos padrões de NiO (Ni^{+2}) e KNiO_6 (Ni^{+4}), caracterizando uma valência + 3, e que para o composto totalmente deintercalado ($\text{Ni}_{1,02}\text{O}_2$) o valor da borda coincide com o do composto KNiO_6 (Figura 1.10). Com os resultados de EXAFS, analisando a variação no número de coordenação, os comprimentos das ligações, e a desordem (σ) em função da carga (x) verificou a consistência com os seguintes fatos: 1 - uma distorção tipo Jahn Teller no octaedro NiO_6 (Ni^{+3}), 2 - uma vizinhança não distorcida para o níquel na valência + 4 (deintercalada), e 3 - a oxidação eletroquímica de Ni^{+3} para Ni^{+4} .

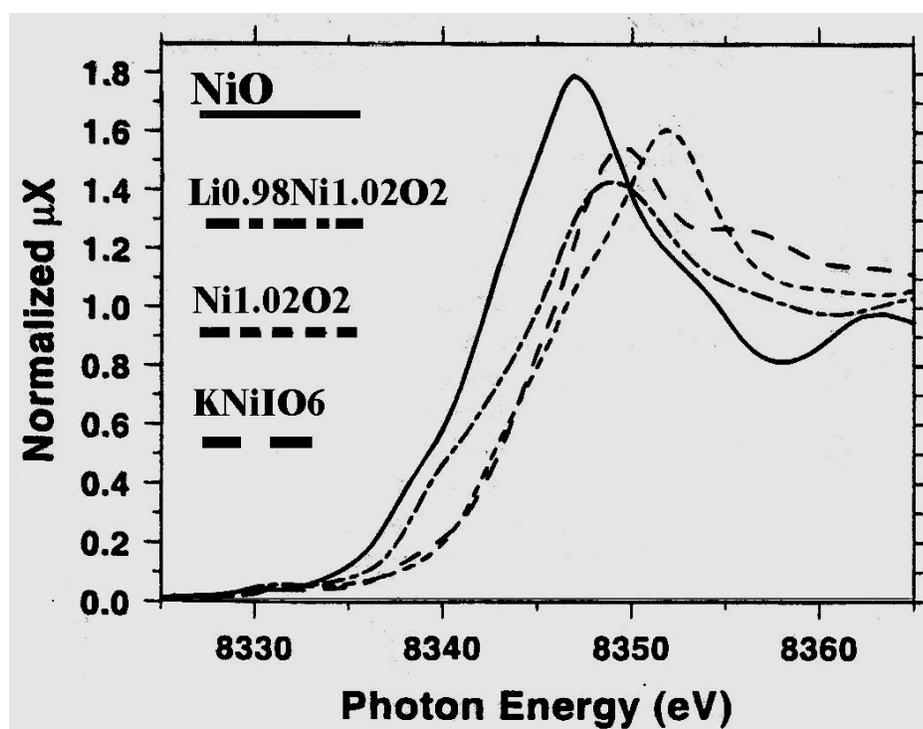


Figura 1. 10: Espectro XANES. Os padrões de NiO e KNiO_6 possuem o níquel na valência +2 e +4 respectivamente.⁴¹

Em 1999, Montoro L.A. e colaboradores, reportaram, amparados por análises de espectroscopia de raios-X, que o níquel, no composto LiNiO_2 , encontrava-se no estado de valência +2. O espectro XAS (transição $\text{Ni}2p\text{-Ni}3d$) dos compostos NiO e LiNiO_2 eram idênticos, provando-se que o estado de oxidação do níquel era o mesmo nos dois materiais. O balanceamento de carga por eles proposto foi $\text{Li}^{+1}\text{Ni}^{+2}\text{O}^{-1.5}$.⁴²

Recentemente, Uchimoto e colaboradores ⁴³ propuseram que os átomos de níquel estariam no estado de valência +2 mesmo em baixas concentrações de lítio na amostra ($x < 0,2$), atribuindo ao oxigênio o balanceamento de carga no composto tanto como sintetizado quanto como deintercalado de lítio. Seu resultado foi amparado pelo espectro da borda K do oxigênio (Figura 1.11) o qual apresentou uma clara variação do pico em 528 eV, aumentando com a diminuição da quantidade de lítio na amostra. Este resultado mostra que a oxidação influencia os orbitais 2p do oxigênio.

Neste mesmo trabalho foi mostrado, pela análise do espectro de XPS do Ni 2p, que o pico de níquel não apresentava variação com a deintercalação iônica. No estado fundamental o estado de oxidação do níquel é $Ni^{+2}L$, onde L é um estado de buraco ligado ("ligand hole state").

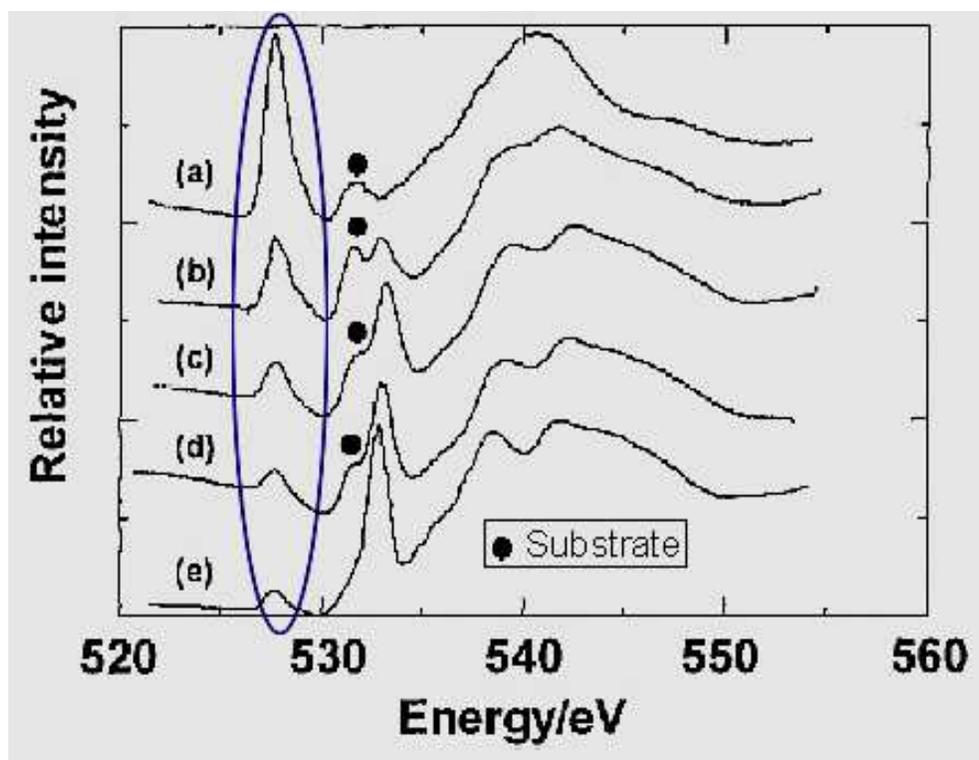


Figura 1. 11: Espectro de absorção do oxigênio 1s (borda K) do composto Li_xNiO_2 : (a) 0,2 (b) 0,5 (c) 0,6 (d) 0,8 (e) 1,0.⁴³

1.4.2 Microeletrodos de LiM_xO_y ($M = \text{Co}, \text{Mn}$).

Os compostos mais estudados na forma de filmes finos com vistas à aplicação como catodo são o LiCo_xO_y e o LiMn_xO_y ².

Bates e colaboradores estudaram os compostos LiCo_xO_y e LiMn_xO_y na forma de filmes depositados por “RF magnetron sputtering” numa montagem em estado sólido, onde o eletrólito utilizado foi LiPON ⁴⁴⁵ e o anodo foi de lítio metálico⁴⁶ (Figura 1.12). O eletrólito LiPON é também um filme fino depositado por “sputtering”.

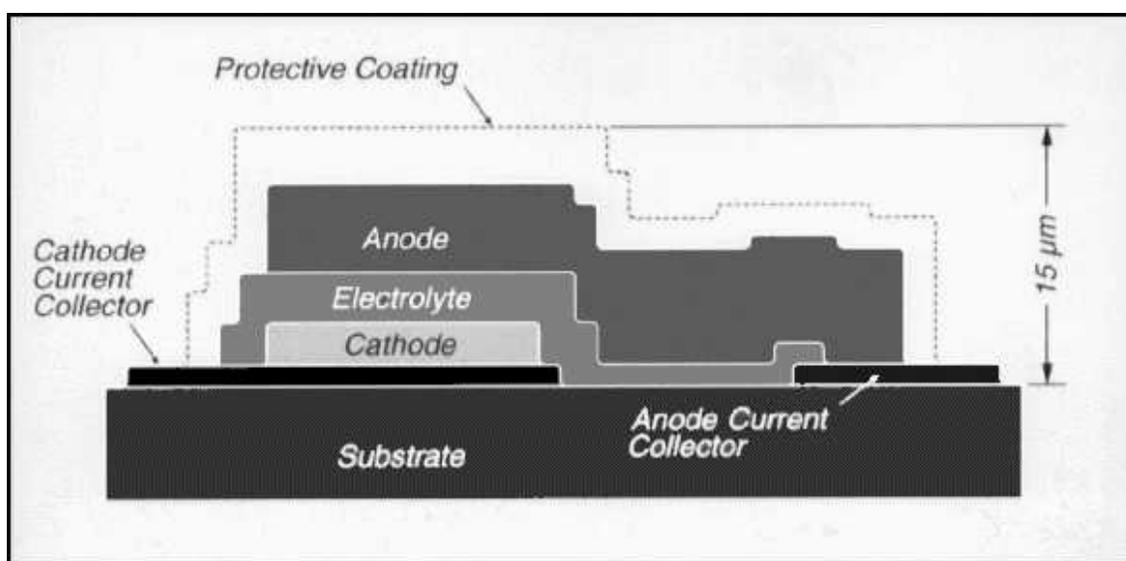


Figura 1. 12: Desenho esquemático, em corte, de uma microbateria⁴⁴.

Na configuração da bateria $\text{LiM}_x\text{O}_y/\text{LiPON}/\text{Li}$, Bates e colaboradores reportaram capacidades de carga para o composto LiCo_xO_y de $0,27\mu\text{A}\cdot\text{h}/\mu\text{m}$ (sob 1mA de corrente)⁴⁶.

² A estequiometria dos compostos não está descrita por que também para estes compostos, assim como para o LiNi_xO_y , há uma gama de composições que dependem do método de deposição.

Yoon e co-autores⁴⁷ depositaram filmes finos de LiCoO_2 em substratos de platina, pela técnica de “spray deposition”, a partir de nitratos de lítio e de cobalto, dissolvidos em etanol e obtiveram filmes com $70 \mu\text{Ah}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ de capacidade de carga.

Wang e colaboradores reportaram⁴⁸ as características do microeletrodo de $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ depositado por “laser ablation”. A capacidade de carga reportada foi de aproximadamente $60 \mu\text{Ah}\cdot\mu\text{m}^{-1}$.

1.4.3 Filmes finos de $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{O}_2$.

Devido às propriedades do composto LiNiO_2 , como catodo para baterias de íon lítio, serem atrativas, quando comparado com os compostos LiCoO_2 e Li_2MnO_4 , busca-se confeccionar filmes finos deste material para aplicação em microbaterias de lítio e íon lítio. Na forma de filme fino o composto é apresentado, na literatura com diferentes estequiometrias, dependente do método de deposição. Por essa razão os filmes serão chamados genericamente de LiNi_xO_y ao invés de LiNiO_2 .

Até o presente, os trabalhos encontrados na literatura referem-se apenas ao processo de deposição dos filmes, sua estrutura cristalina, eletrônica, e estequiometria, não apresentando dados quanto sua característica como catodo para microbateria.

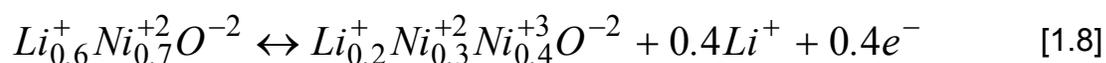
Yoshimura e colaboradores^{49,50} produziram filmes finos de LiNi_xO_y por via química (hidrotérmica e eletroquímica-hidrotérmica) a partir de solução de hidróxido de lítio sobre substrato de níquel metálico. O filme resultante deste método de deposição foi uma mistura das fases $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ e $\text{Ni}(\text{OH})_2$. A caracterização eletroquímica (voltametria cíclica) revelou que o filme era eletroativo.

Benqlilou-Moudden e co-autores⁵¹ utilizaram a técnica de sputtering magnetron reativo ($\text{Ar} + \text{O}_2$) para a deposição de filmes de LiNiO_2 , a partir de alvo

policristalino de LiNiO_2 . A composição dos filmes foi analisada por RBS e PIGE, e revelaram amostras deficientes de lítio sob várias condições de deposição.

1.4.4 Filmes finos de LiNi_xO_y eletrocromicos.

Em 1991 Campet e colaboradores⁵² apresentaram resultados referentes a filmes finos de LiNi_xO_y depositados por "reactive R.F. sputtering" depositados a partir de alvo policristalino de estequiometria $\text{Li}_{0,3}\text{Ni}_{0,7}\text{O}$. Ciclando eletroquimicamente o filme entre 1,7 e 3,5V conseguiram uma capacidade de carga de aproximadamente 30 mC.cm^{-2} . Sua proposição para os processos reversíveis é:



Rubin e co-autores⁵³ reportaram as características óticas (índice de refração) e morfológicas de filmes finos de $\text{Li}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}$ depositados por ablação laser. Observaram que sob uma pressão de 60 mTorr a rugosidade (rms) superficial foi de $0,4\text{\AA}$ enquanto a 200 mTorr foi de 14\AA . A curva de índice de refração em diferentes comprimentos de onda foi apresentada para servir como referência para desenvolvimento de dispositivos óticos.

Michalak e colaboradores⁵⁴ produziram filmes finos de $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ utilizando "R.F. reactive magnetron sputtering" como técnica de deposição. O espectro de raios-X apresenta um pico de difração em torno de $43^\circ(2\theta)$ correspondente à fase LiNiO_2 cúbica e outros picos referentes à presença de Li_2CO_3 (carbonato de lítio) no filme. A eficiência eletrocromica foi de $-40 \text{ cm}^2.\text{C}^{-1}$ e a transmitância ótica variou de 16 a 80%. Neste mesmo trabalho Michalak apresentou resultados de um dispositivo eletrocromico composto pelo filme de $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ versus filme de WO_3 , que possuiu eficiência eletrocromica de $65 \text{ cm}^2.\text{C}^{-1}$.

Svegl⁵⁵ e colaboradores depositaram filmes de Li_xNiO_2 por "dip coating" a partir de solução precursora de acetatos de lítio e de níquel em solução aquosa. A

capacidade de carga das amostras foi de $20\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$, enquanto a variação da transmitância ótica ($\lambda = 633\text{nm}$) foi de 40%.

Capítulo 2

2 Metodologia Experimental

Neste capítulo serão abordados os procedimentos experimentais utilizados para a confecção e caracterização das amostras de LiNiO_2 , em filme e em “bulk”, bem como a metodologia de análise destes resultados.

2.1 Síntese do composto LiNiO_2 e confecção do alvo

O composto LiNiO_2 foi sintetizado seguindo a rota descrita por Arai et al.⁵⁶. Misturou-se os compostos $\text{LiOH}(\text{H}_2\text{O})$ e $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2(6\text{H}_2\text{O})$ numa proporção atômica 1:1 de lítio e níquel. Obteve-se, após moagem, uma pasta verde homogênea. Esta pasta foi submetida à tratamento térmico inicial em estufa a vácuo, mantida à 100°C por ~24h, para secagem preliminar do material. O material resultante foi triturado em almofariz de porcelana e submetido à análise termogravimétrica (TGA -equipamento Du Pont - modelo 951), de modo a se determinar o melhor tratamento térmico. A taxa de aquecimento foi de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ em atmosfera de oxigênio. Na Figura 2. 1 é mostrada a curva termogravimétrica obtida. Entre 100 e 250°C as perdas de massa são atribuídas ao desprendimento de água do material; de 250 a 400°C a perda de massa é atribuída ao desprendimento de óxidos nitrosos. A partir de 600°C o material cristaliza-se na estequiometria LiNiO_2 . Baseado nesta análise, o tratamento térmico do pó foi feito sob atmosfera de oxigênio, numa seqüência de rampas e patamares de temperatura também mostrada na Figura 2. 1.

O material obtido foi analisado por difratometria de raios-X (configuração θ - 2θ), constatando-se a presença de fase única, identificada como a fase hexagonal do composto LiNiO_2 ⁵⁷ (Figura 2. 2).

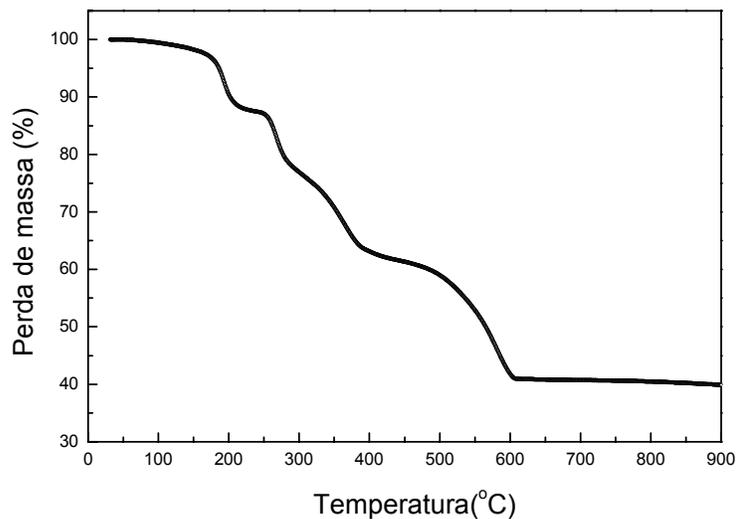


Figura 2. 1: Curva contínua: Análise termogravimétrica da mistura [LiOH(H₂O) + Ni(NO₃)₂(6H₂O)].

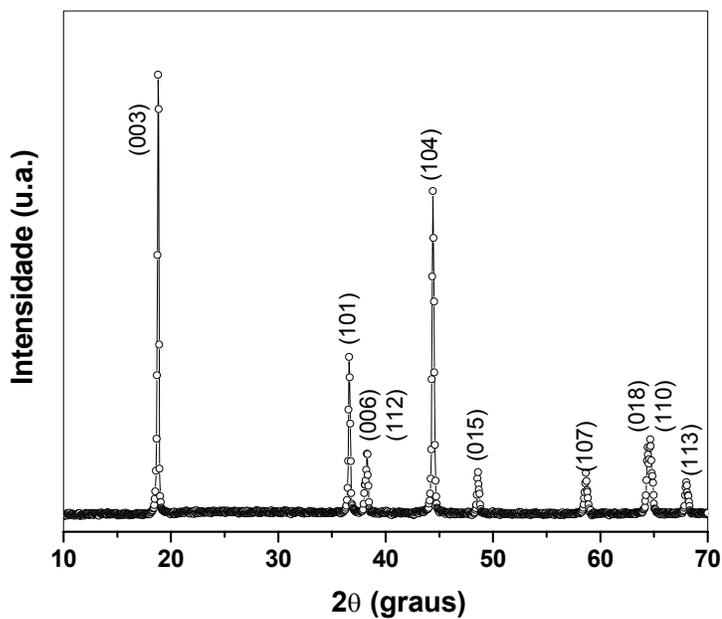


Figura 2. 2: Difratoograma do composto obtido.

Para a confecção do alvo, o pó foi triturado em moinho de bolas a 7rpm por 10min, e peneirado até um diâmetro de grão entre 0,12 e 0,088 mm. Em seguida o

pó foi prensado (200 KgF, 25°C) numa matriz de alumínio de 5 cm de diâmetro e 3 mm de altura. Nestas condições este alvo não suportava mais do que três deposições consecutivas, trincando (Figura 2. 3), e sendo necessário reconstruí-lo. O alvo era então retriturado e reprensado. Após algumas deposições o alvo apresentava mudança de coloração na região de bombardeamento iônico, devido ao processo de sputtering. O material do alvo era então re-analisado por difratometria de raios-X para certificação da sua cristalinidade ou composição, antes de ser reaproveitado. Constatou-se uma grande variação nas intensidades relativas dos picos de difração originais (composto LiNiO_2), e novos picos que puderam ser atribuídos à presença de carbonato de lítio (Li_2CO_3) (Figura 2. 4).



Figura 2. 3: Fotografia de um alvo de LiNiO_2 trincado após bombardeamento.

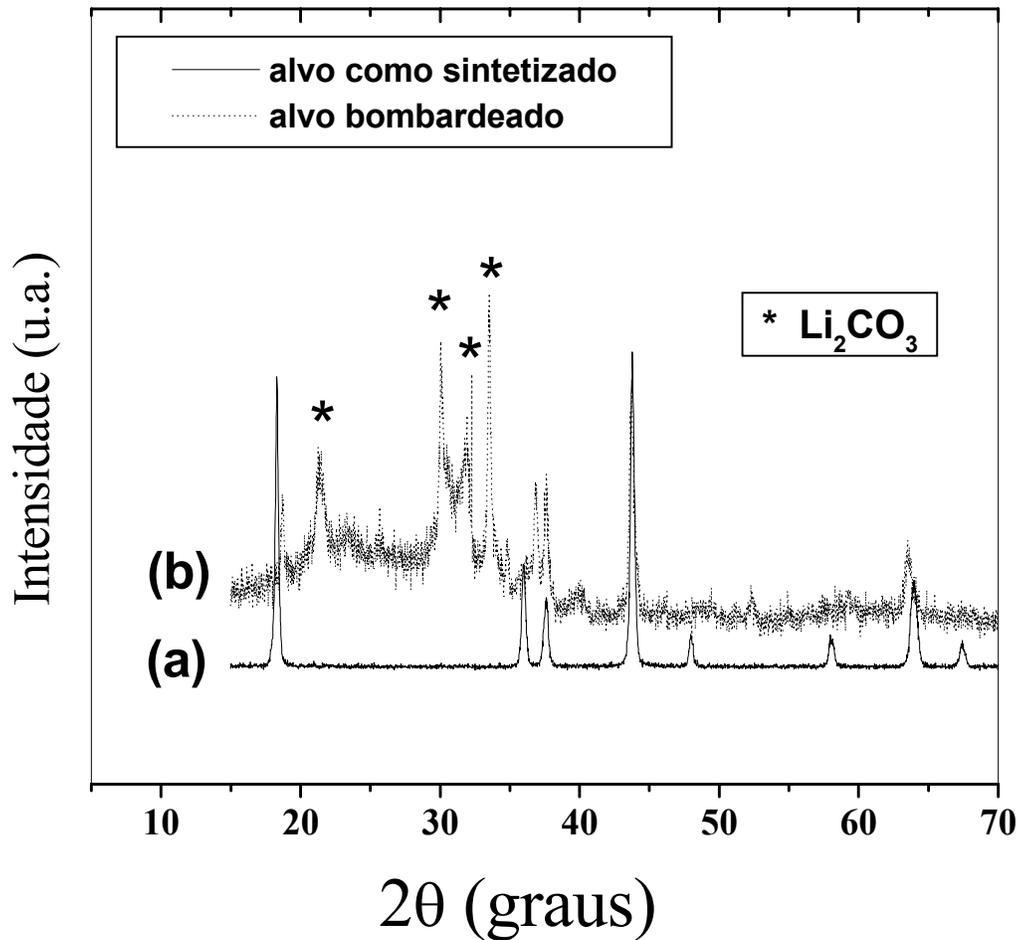


Figura 2. 4: Comparação entre os difratogramas (a) do pó original (LiNiO₂) e (b) do pó extraído de um alvo de sputtering após bombardeamento.

Com o objetivo de manter a estabilidade do alvo por muitas deposições, requisito básico para fabricação de filmes em séries reprodutíveis, foram testadas diferentes rotas de síntese para o alvo.

Baseado no trabalho de Arai e colaboradores⁵⁸, misturou-se o pó de LiNiO₂ à água de-ionizada, formando uma pasta negra, que foi derramada sobre um

suporte de aço inóx ($r = 5\text{cm}$ e $h=3\text{mm}$) e uniformizada. Após secagem a 80°C por 24 horas ao ar, fez-se um tratamento térmico a 700°C por 3 horas em atmosfera de oxigênio. Essa rota levou o nome de "método da lama". O difratograma do pó obtido após este tratamento é idêntico ao apresentado na Figura 2. 2. Este método permitiu a obtenção de alvos estáveis (sem trincas) ao longo de diversas deposições. Antes de cada deposição o alvo era pré-bombardeado de modo que a contaminação superficial com Li_2CO_3 fosse evaporada.

2.2 Deposição dos filmes finos

Os filmes foram depositados num sistema "R.F. magnetron sputtering" (Balzers BAE 250) com fonte RFX-600 e tuner ATX-600 (Advanced Energy). O fluxo dos gases argônio e oxigênio, este último adicionado para deposições reativas, foram controlados através de fluxômetros Edwards 1605. Em todas as deposições a pressão base da câmara foi de 2×10^{-6} mbar e as deposições ocorreram a 9×10^{-3} mbar. Devido ao alvo ser poroso observava-se, ao ligar o plasma, uma elevação na pressão, tipicamente para 2 até 4×10^{-2} mbar. O obturador permanecia fechado até que a pressão retornasse ao valor previamente ajustado de 9×10^{-3} mbar. A distância do alvo ao suporte dos substratos foi de 10 cm.

Os substratos utilizados dependiam da técnica de caracterização a ser utilizada e estão descritos adiante. Todos os substratos foram limpos através do seguinte processo:

- Lavagem em água com detergente
- Lavagem em água de-ionizada
- Lavagem em acetona (ultra-som)
- Lavagem em álcool isopropílico (ultra-som)
- Secagem a 150°C ao ar.

Numa primeira etapa do trabalho os filmes foram depositados sob condições de deposição previamente estabelecida em trabalhos anteriores, neste mesmo

laboratório⁵⁹ Como mencionado na seção anterior, nesta etapa o alvo foi utilizado por diversas vezes, sendo retriturado entre cada deposição. As condições de deposição utilizadas desta série estão descritas na Tabela 2.1.

Numa segunda etapa, trabalhou-se com alvos preparados pelo método da lama.

Os filmes foram depositados variando-se o fluxo de oxigênio e a potência de RF, (Tabela 2.2). Os outros parâmetros de deposição foram mantidos constantes. Nesta nova etapa a potência de RF foi diminuída, pois testes revelaram que menores potências contribuíam para a estabilidade do alvo. Estas amostras foram nomeadas conforme mostra a Tabela 2.2.

Tabela 2.1: Parâmetros de deposição de filmes finos de Li_xNiO_y – 1ª etapa.

amostra	Potência RF(W)	Fluxo (O_2) (sccm)	Espessura ($\text{kÅ} \pm 0.2$)	Taxa de deposição ($\text{Å}/\text{min}$)
A	150	0	2,9	24
B	150	9	2,5	20
C	100	0	2,8	23
D	100	9	2,3	19

Tabela 2.2: Parâmetros de deposição de filmes finos de Li_xNiO_y – 2ª etapa.

amostra	potência RF (W)	fluxo O_2 (sccm)	Espessura ($\text{kÅ} \pm 0,2\text{Å}$)	Taxa de deposição ($\text{Å}/\text{min}$)
50_0	50	0	3,5	29
50_9	50	9	3,1	26
100_0	100	0	3,2	26
100_9	100	9	3,3	27

Após a deposição dos filmes as amostras eram retiradas da câmara de deposição e acondicionadas em sacos estéreis com atmosfera de nitrogênio. Os sacos eram por sua vez guardados em dissecador com sílica gel.

Para realização das análises, as amostras eram cortadas em dimensões convenientes. Cabe ressaltar que durante o processo de manipulação de amostras era inevitável a exposição ao ar, contaminando-se com carbonato.

2.3 Difração de Raios-X

O objetivo de se empregar esta técnica de análise foi o de investigar o ordenamento cristalino dos filmes finos, e a eventual identificação do composto depositado.

As análises por difração de raios-X (geometria θ - 2θ) foram realizadas com radiação monocromática de Cu-K α (1.2 kW, $\lambda \approx 1.5418 \text{ \AA}$), passo de 0.05° , taxa de contagem de 10 segundos, potência de 40 KV e corrente de 30 mA. O equipamento utilizado foi um gerador de raios X IRIS da Zeiss Jena com difratômetro modelo URD 6, do Laboratório de Cristalografia do IFUSP.

Para estas análises as amostras foram depositadas sobre substratos de vidro Corning.

2.4 Retroespalhamento Rutherford (RBS)

As análises por RBS foram feitas com o objetivo de se determinar a razão atômica entre o níquel e o oxigênio presentes nos filmes. A quantidade relativa de lítio não pôde ser estimada por esta técnica por dois motivos principais: o sinal do lítio sobrepunha-se ao sinal referente ao substrato, e o evento do retroespalhamento da partícula alfa no átomo de lítio não é elástico (espalhamento não Rutherford).

Os filmes submetidos a esta técnica de análise foram depositados sobre substrato de carbono vítreo. A energia do feixe de partículas alfa (He^{++}) foi de 2,4MeV. O experimento foi realizado sob pressão de $\sim 10^{-6}$ mbar, tendo como principais parâmetros geométricos o ângulo de retroespalhamento $\theta = 170^\circ$, e o ângulo sólido de detecção $\Omega = 2,7^\circ$.

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Análise de Materiais por Feixes Iônicos (LAMFI-USP). Os dados de RBS foram tratados com o auxílio do programa RUMP (Rutherford Universal Manipulation Program)^{60,61}.

2.5 Espectros copia por Indução a Plasma (ICP)

A análise pela técnica ICP (Ion Coupled Plasma) foi realizada com o objetivo de se estimar a razão atômica entre o níquel e o lítio presente nos filmes. Os filmes submetidos a esta técnica de análise foram depositados sobre substrato de vidro de 5x5 cm², com espessura aproximada de 5kÅ. Uma massa de 6 mg foi obtida, estimando-se uma densidade média de 5g/cm³. As amostras foram digeridas em HNO₃.

O equipamento utilizado foi um Espectrômetro de Emissão Atômica com fonte de plasma, marca Spectroflame-Modula, da Spectro Co., Alemanha. O experimento foi realizado no Laboratório de Espectrometria de Emissão e Absorção Atômica do Instituto de Química da USP.

2.6 Espectros copia de massa de íons secundários (SIMS).

Com o objetivo de se determinar o perfil de concentração de lítio e níquel ao longo da espessura do filme, foi empregada a técnica de SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy). O equipamento utilizado foi um Cameca - 1313, tendo sido utilizado como íon bombardeante o O₂⁺ a 6 keV.

Estas análises foram realizadas no Laboratório de Pesquisa em Dispositivos (LPD), no Departamento de Física Aplicada da UNICAMP.

Utilizou-se como substrato vidro recoberto com ITO.

2.7 Análise Eletroquímica

Os experimentos eletroquímicos objetivaram analisar o comportamento dos filmes enquanto catodo de microbaterias e eletrodo eletrocromico. Foi também analisado o pó de LiNiO_2 , sintetizado no laboratório, para comparação.

2.8 Catodo e Micro-catodo

Para as caracterizações como catodo, foram realizados experimentos de cronopotenciometria. Com esta técnica avalia-se o comportamento do potencial eletroquímico do eletrodo em função do tempo, sob uma corrente fixa. Dentre as informações obtidas da curva potencial vs. tempo estão a capacidade de carga do eletrodo, e transições de fases, tanto devido à mudanças na estrutura cristalina como à estágios de preenchimento dos sítios iônicos⁶².

A capacidade de carga representa a quantidade de íons lítio que pode ser de-intercalada (processo de carga) ou intercalada (descarga)³ no eletrodo. A quantificação da carga pode ser obtida diretamente da relação $q = it$, uma vez que a cada elétron que flui pelo circuito externo, corresponde um íon lítio, seja de-intercalado ($i > 0$) seja intercalado ($i < 0$) (processo faradaico). A unidade adotada para capacidade de carga é o mA.h (miliampere.hora).

Transições de fase são observadas num cronopotenciograma quando o potencial eletroquímico torna-se constante, formando um patamar. A coexistência de duas fases cristalinas, por exemplo, promove a constância do potencial.

A configuração básica dos experimentos de capacidade de carga foi: modo galvanostático, corrente de +/- $1\mu\text{A}$, com limites de potencial entre 3,0 e 4,2V, sendo que nestes ocorria a reversão do sinal de corrente. O limite superior de 4,2V foi escolhido devido à degradação do eletrólito em potenciais mais elevados⁶³, e o limite inferior de 3,0V foi escolhido devido ao potencial de circuito

³ Os termos carga e descarga referem-se ao potencial da célula eletroquímica, enquanto os termos intercalação e de-intercalação referem-se ao movimento iônico na interface eletrodo / eletrólito.

aberto ter sido, para todas as amostras, próximo de 3,4V. Para a caracterização do catodo em pó foi utilizada uma corrente de $\pm 20\mu\text{A}$.

Os experimentos foram realizados dentro de uma câmara seca (Mbraun, Lab Master 130) com atmosfera de argônio, com níveis de água e oxigênio menores do que 1 ppm. Utilizou-se célula eletroquímica de três eletrodos. As amostras (eletrodo de trabalho) foram depositadas sobre vidro recoberto com óxido de índio-estanho (ITO, indium tin oxide) e eram cortadas nas dimensões $1 \times 2,5 \text{ cm}^2$, sendo a área imersa $1 \times 1 \text{ cm}^2$. Os eletrodos de referência e contra eletrodo eram duas tiras de lítio metálico.

O eletrólito utilizado foi perclorato de lítio 1M dissolvido em carbonato de propileno + carbonato de etileno ($\text{LiClO}_4 / \text{PC} + \text{EC}$) (Todos reagentes da marca Aldrich). O equipamento utilizado nestas análises foi um potenciostato / galvanostato Bio Logic VMP de 8 canais.

Para a caracterização do pó de LiNiO_2 foi utilizada célula eletroquímica de dois eletrodos, onde o anodo (eletrodo auxiliar e referência curto-circuitados) foi lítio metálico (Figura 2. 5). O eletrólito foi embebido em folha de fibra de vidro que foi utilizado como separador dos eletrodos. Para confecção do eletrodo, o pó de LiNiO_2 (0,022mg) foi prensado numa espuma metálica de níquel para contato elétrico. Por este processo suprimiu-se a necessidade da utilização de ligantes e condutores eletrônicos misturados ao pó.

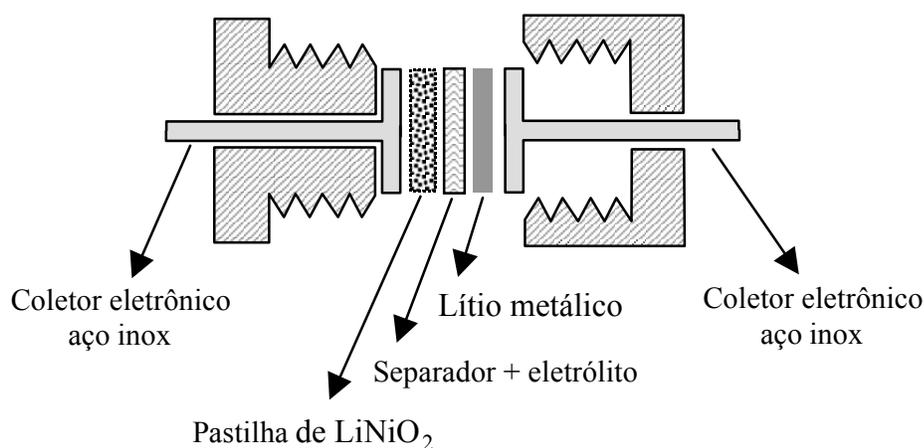


Figura 2. 5: Desenho esquemático de célula eletroquímica para caracterização de eletrodos em pó.

2.9 Eletrodo Eletrocrômico

Para avaliação da variação da transmitância ótica com o grau de intercalação iônica utilizou-se a técnica de voltametria cíclica. Nesta, o potencial do eletrodo de trabalho foi variado segundo uma onda triangular com limites de potencial entre 3,0 e 4,2V e velocidade de varredura de 1 mV/s. Estes experimentos foram realizados em célula de três eletrodos herméticamente seladas sob atmosfera de argônio, numa bancada ótica. A configuração da célula eletroquímica, com janelas de quartzo, foi idêntica à descrita acima. A variação na transmitância ótica foi avaliada utilizando-se luz monocromática ($\lambda=632\text{nm}$; laser de He-Ne). Foi utilizado um potenciostato EG&G (PAR 273) para controle do potencial e um fotodiodo como detector ótico. Ambos os equipamentos tiveram seus sinais (potencial, corrente e intensidade ótica) coletados por um voltímetro/amperímetro Keithley 199 e digitalizados em tempo real através de uma interface Lab View desenvolvida no próprio laboratório.

2.10 Espectroscopia de fotoelétrons de ultra-violeta (UPS) e Espectroscopia de fotoelétrons de Raios-X (XPS)

As análises por UPS (Ultra violet Photoelectron Spectroscopy) e XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) foram empregadas com o objetivo de se investigar a estrutura eletrônica dos filmes, bem como sua composição. A principal diferença entre estas duas técnicas foi a energia dos fótons excitadores, que era de 120 eV para UPS e 1486.6 eV para XPS.

A técnica de UPS resolve melhor o espectro de absorção para investigação de elétrons com baixas energias de ligação, enquanto XPS é responsável por informações de elétrons ligados mais fortemente ao átomo como os elétrons dos níveis K ou L (elétrons de caroço).

Os filmes investigados por estas técnicas foram previamente submetidos a um experimento eletroquímico que visou variar o grau de intercalação de íon lítio nas amostras. Os substratos utilizados foram vidro recoberto com filme condutor eletrônico de ITO.

As amostras foram depositadas em substratos com dimensões de 5x0,5cm. O procedimento para condicionamento das amostras foi, primeiro, mergulhar 1cm de amostra no eletrólito e, aplicar uma corrente de $1\mu\text{A}$, até que 10 a 20% de carga de-intercalasse do filme. A segunda etapa consistiu em mergulhar mais 1 cm no eletrólito (total de 2 cm mergulhados) e extrair mais 20 a 30% de carga, agora sob $2\mu\text{A}$ de corrente aplicada, para que a densidade de corrente nas duas etapas fossem as mesmas (0). Este procedimento objetivou a obtenção de filmes com diferentes conteúdos de íons lítio na estrutura. Foram analisadas amostras depositadas sob diferentes condições de deposição com diferentes quantidades de íon lítio nas suas estruturas.

Abaixo é mostrado um desenho esquemático do procedimento experimental empregado.

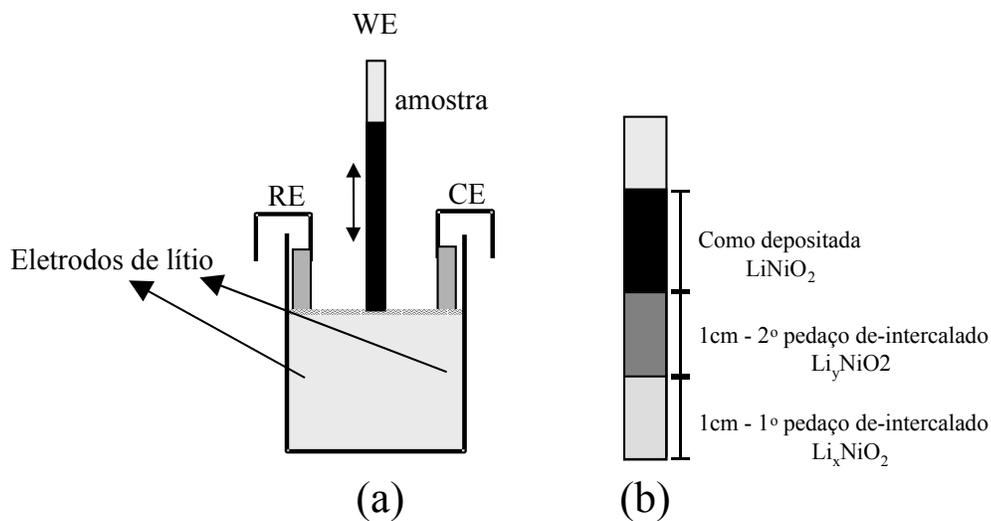


Figura 2. 6: Desenho esquemático (a) célula eletroquímica e (b) amostra de filme de Li_xNiO_y

Os experimentos de UPS foram realizados na Estação de Física de Superfícies do LNLS (linha TGM) com feixe de luz monocromático de energia de 120 eV, grade de 1.800g/mm e fenda de 100 μ m.

As análises por XPS foram feitas no laboratório de Física de Superfícies DFA/UNICAMP, no equipamento VSW - HA100, utilizando radiação Al(K α), 1486.6 eV.

2.11 Espectroscopia de raios-X da borda de absorção (XANES) e Espectroscopia de absorção de estrutura fina estendida (EXAFS).

As técnicas de XANES (X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy) e EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) foram empregadas com o objetivo de se avaliar o estado de oxidação do metal (Ni) e a estrutura atômica local em torno deste átomo em amostras: como depositadas, de-intercaladas e cicladas eletroquimicamente. As condições de deposição utilizadas estão descritas no item 2.2 (tabela 2.2), sendo 4 conjuntos de amostras sob três condições eletroquímicas, totalizando 12 análises para cada técnica. Como padrões para a correção da energia foram analisados os compostos NiO (Carlo Erba – Itália 97%) e LiNiO₂ (sintetizado no laboratório, item 2.1). Os filmes e os padrões foram analisados segundo a técnica de detecção de fotoelétrons, a qual é limitada quanto a profundidade de investigação (~1 kÅ). Para as análises, os filmes foram simplesmente presos no suporte de amostras enquanto os pós de NiO e LiNiO₂ foram pulverizados sobre uma fita colante de carbono e posteriormente presos ao suporte.

Os experimentos foram realizados na linha XAS do LNLS, com energia de fótons que variaram de 8,25 a 9,20 keV (borda K do Ni) e os dados obtidos foram tratados com auxílio do programa WinXas versão 1.2.

A calibração da energia foi feita com o padrão de NiO. Na Figura 2. 7 são mostrados dois espectros do composto obtidos em datas de análise diferentes. A

coincidência da borda de absorção para os dois experimentos confirmam a calibração em energia do equipamento.

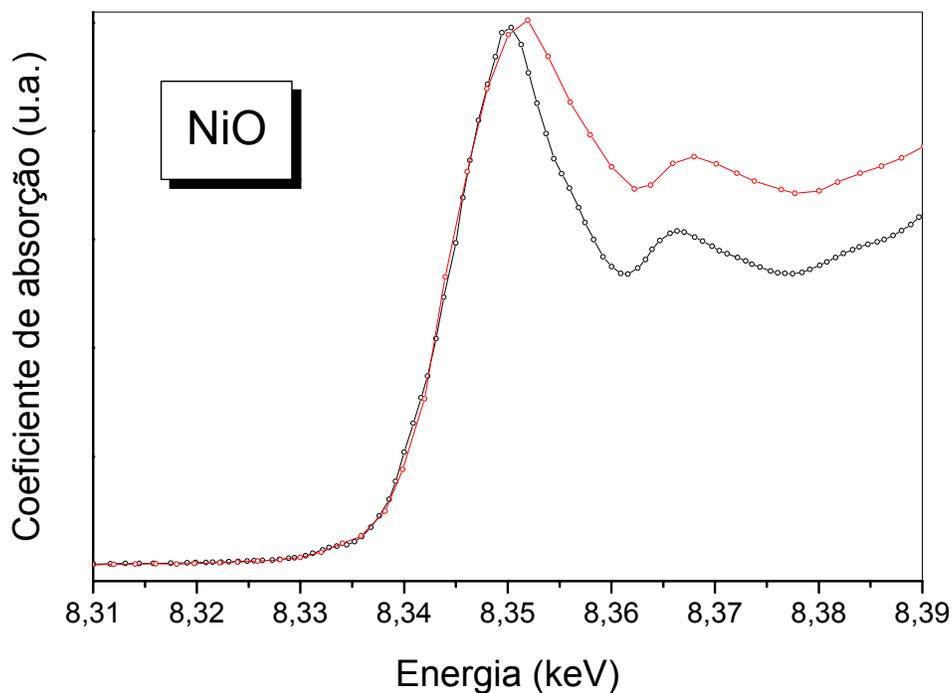


Figura 2. 7: Espectro XANES do padrão de NiO obtido, para calibração da energia, em dias de análise e injeção de feixe de elétrons diferentes.

O valor da borda de absorção, que é um indicador do estado de oxidação dos elementos, foi obtido extraíndo-se a primeira raiz ($y=0$) da segunda derivada das curvas de XANES (Figura 2. 8).

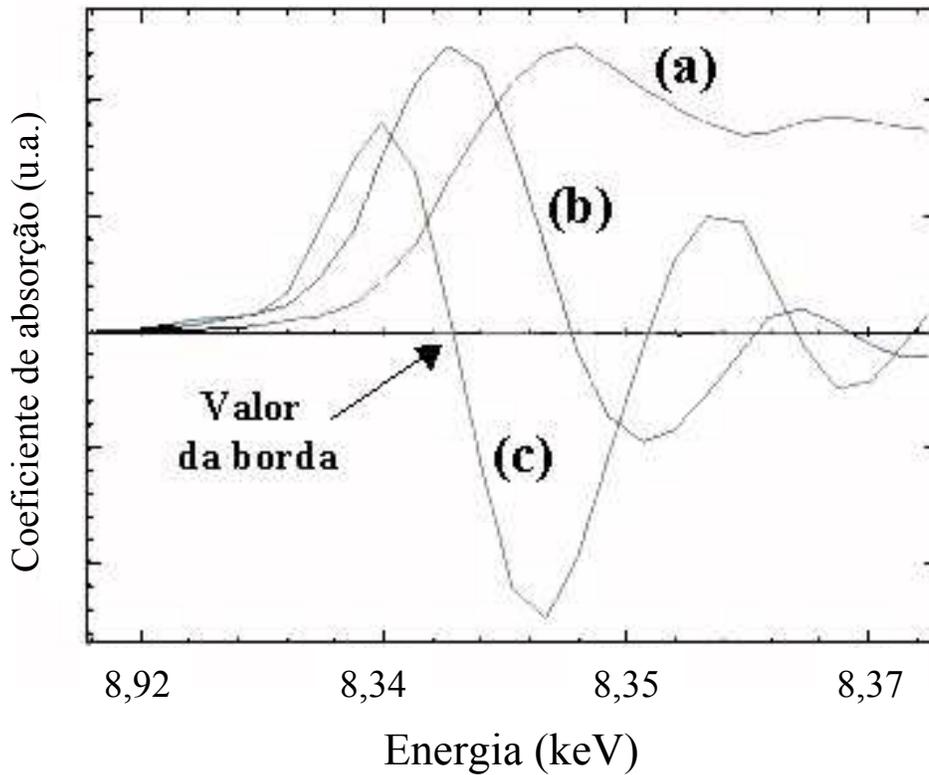


Figura 2. 8: Espectros XANES do composto LiNiO_2 ; extração do valor da borda de absorção. (a) curva original, (b) primeira derivada e (c) segunda derivada.

O sinal EXAFS foi obtido considerando-se apenas a região do espectro acima da borda de absorção (8,33 keV). Este sinal foi extraído do espectro de absorção total (Figura 2. 9a) segundo a expressão [2.1].

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)} \quad [2. 1]$$

A mudança na abcissa, de energia (E) para vetor de onda (k), se dá por meio da expressão abaixo [2.2].

$$k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (E - E_0)} \quad [2. 2]$$

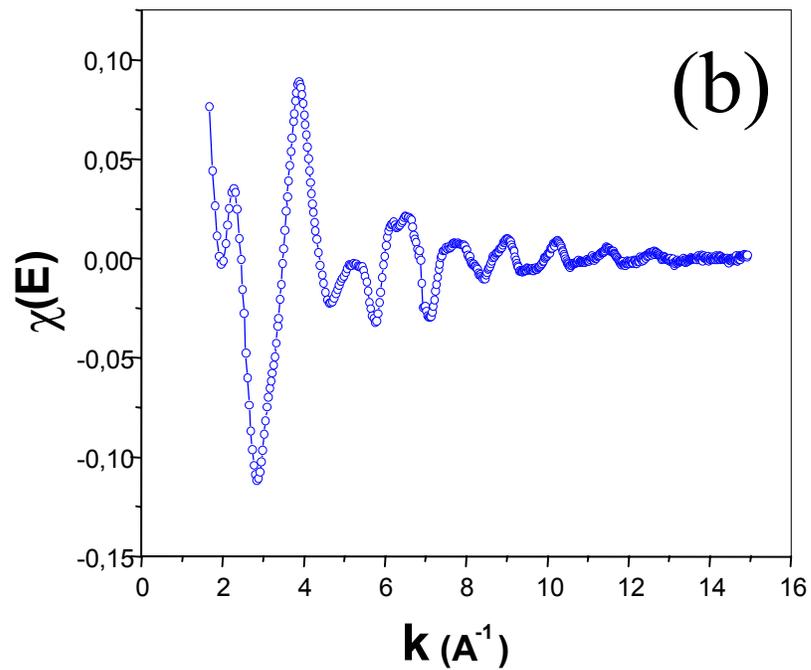
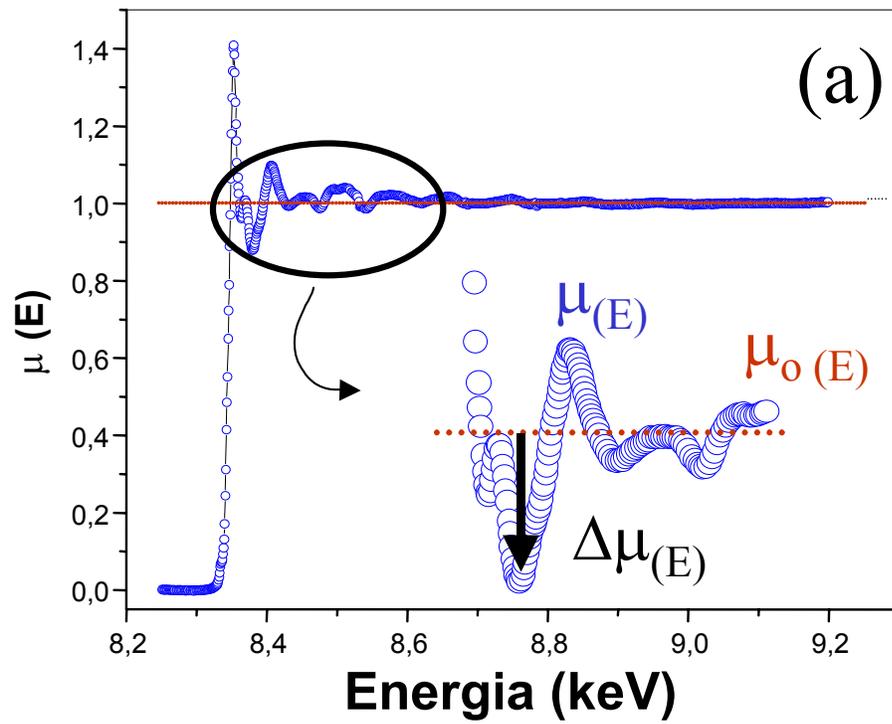


Figura 2. 9: (a) Espectro de absorção de raios-X: Borda K do Níquel.
 (b) Oscilação EXAFS [$\chi(E)$ vs. k (\AA^{-1})].

No espectro de $\chi(k)$ vs. $k(\text{\AA}^{-1})$ (Figura 2. 9b no espaço k) aplica-se uma Transformada de Fourier para mudar para o espaço R (\AA). Este espectro ($\chi(k)$ vs. R , Figura 2. 10a) apresenta em forma de picos as esferas de coordenação atômicas em torno do átomo absorvedor (Níquel). A Transformada de Fourier Inversa destes picos (TF^{-1}) (Figura 2. 10b) fornece um espectro no qual é ajustada a equação de EXAFS [2. 3].

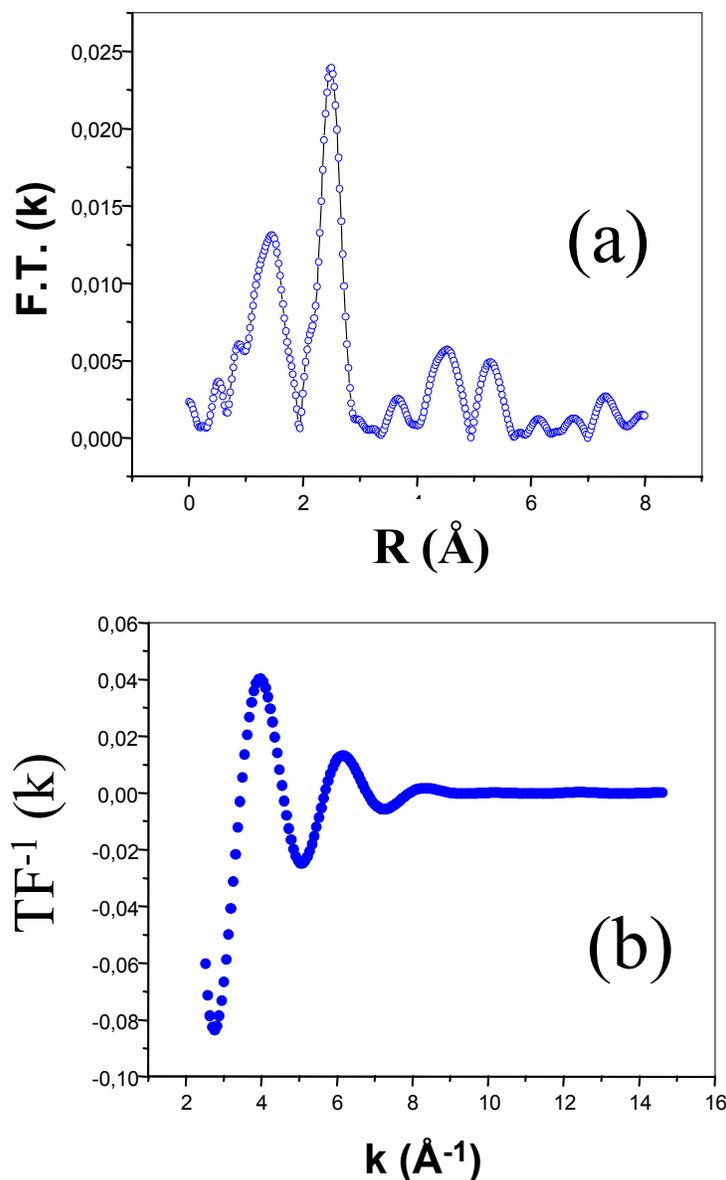


Figura 2. 10: Espectro de absorção de raios-X. (a Transformada de Fourier) (b) Transformada inversa de Fourier .

A equação EXAFS apresenta termos que se referem à fatores estruturais e à fatores eletrônicos.

$$\chi(k) = \sum_i \frac{N_j}{kR_j^2} S_0^2(k) F_j(k) \exp(-2\Delta\sigma_j^2 k^2) \exp\left(\frac{-2R_j}{\lambda}\right) \sin(2kR_j + \delta_j(k)) \quad [2. 3]$$

O ajuste da curva da Figura 2. 10b com a equação acima, forneceu três variáveis do sistema: a distância átomo absorvedor / átomo espalhador (R), a quantidade de átomos espalhadores (N) e efeitos de desordem (σ). A referência para o ajuste (F e ϕ - fase e amplitude de retroespalhamento) foi obtida do padrão de NiO. Este material é um bom padrão pois envolve os mesmos elementos do composto LiNiO₂ com distâncias interatômicas semelhantes entre os átomos de níquel e oxigênio.

Capítulo 3

3 Resultados e Discussões

Os resultados que serão apresentados neste capítulo referem-se às características dos filmes finos quanto à estrutura cristalina, composição e estrutura eletrônica.

Como discutido no capítulo anterior, as amostras foram depositadas em duas etapas, nas condições descritas no capítulo 2, item 2.1 (tabelas 2.1 e 2.2). A parte inicial da pesquisa foi realizada com amostras depositadas na primeira etapa; a maior parte da pesquisa foi realizada com os filmes depositados na segunda etapa, realizada na tentativa de se aperfeiçoar a qualidade das amostras obtidas. Os filmes depositados na primeira etapa foram caracterizados por difração de Raios-X, Retroespalhamento Rutherford e espectroscopia de fotoelétrons (XPS e UPS). Esta análise permitiu a identificação de contaminação dos filmes por uma camada superficial de carbonato de lítio. Os principais resultados referentes à caracterização destas amostras estão descritos no artigo " Electronic structure of Li_xNiO_y thin films", anexado ao final da tese. Todos os resultados descritos a seguir referem-se à amostras depositadas na segunda etapa. Na conclusão do capítulo, as duas séries de amostras serão comparadas.

3.1 Difração de Raios-X (XRD)

A Figura 3.1 apresenta os difratogramas das amostras depositadas na segunda etapa (método da lama, tabela 2.2, página 27). Para todas as amostras, observa-se um único pico de difração em torno de $2\theta = 43^\circ$, que pode ser atribuído tanto à linha (012) do NiO hexagonal⁶⁴ como à linha (104) do LiNiO_2 ⁶⁵. Resultado idêntico foi obtido por Michalak e colaboradores⁶⁶ para filmes

depositados por sputtering. A presença de um único pico de difração implica na presença de uma orientação preferencial dos grãos (textura).

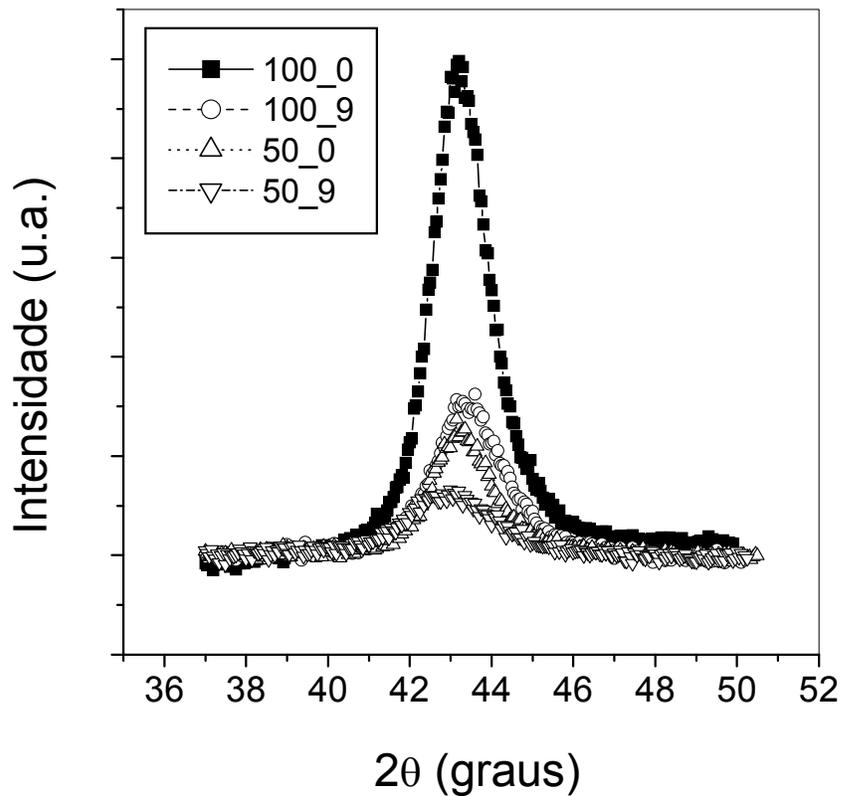


Figura 3.1: Difratomogramas dos filmes finos depositados sob [100_0], [100_9], [50_0] e [50_9].

Na Figura 3.2(a) são apresentados os tamanhos de grão das amostras. Para o cálculo do tamanho de grão foi utilizada a equação de Debye-Scherrer⁶⁷, que é descrita abaixo.

$$TG = \frac{0.9 \lambda}{B \cos \theta} \quad [3.1]$$

onde TG = tamanho de grão, λ = comprimento de onda do raio-X, B = largura à meia altura do pico de difração (rad) e θ = ângulo de máxima interferência construtiva

As amostras depositadas sob a presença de fluxo de oxigênio possuem tamanho de grão menor do que as depositadas na ausência de oxigênio. Não está claro, a partir destes resultados, a influência da potência no tamanho de grão. Por outro lado, o grau de amorficidade dos filmes pode ser estimado, em forma relativa, analisando-se a razão da área sob os picos de difração (intensidade total difratada) pela espessura das amostras. A Figura 3.2(b) mostra estes dados.

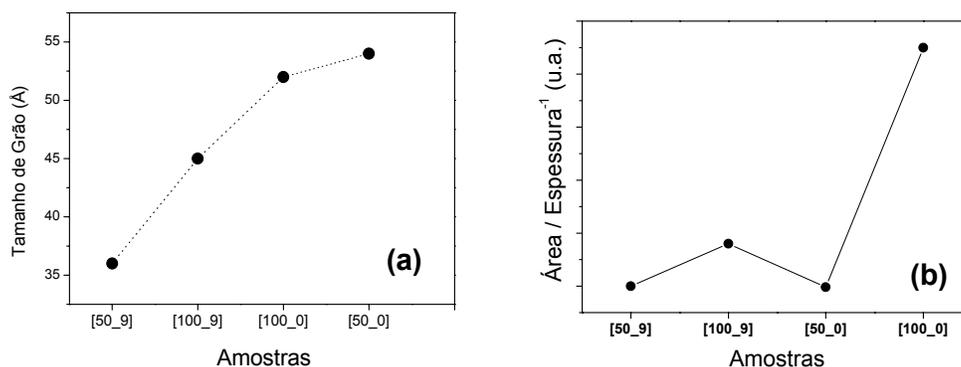


Figura 3.2: (a) Tamanho de grão, e, (b) Razão da área sob os picos de difração ($2\theta \approx 43^\circ$) com a espessura, das amostras depositados sob [50_9], [100_9], [100_0], e [50_0].

Nota-se que as amostras depositadas nas condições, [100_0] e [100_9] são as mais cristalinas e as amostras depositadas nas condições [50_0], [50_9], são mais amorfas, possivelmente indicando que o aumento da potência favorece a maior cristalização do material depositado.

3.2 Estequiometria

3.2.1 ICP

A técnica de ICP forneceu a razão atômica entre os átomos de lítio e de níquel presentes nos filmes. A razão Ni/Li é mostrada na tabela abaixo e será complementada pelos dados de RBS, que aferiu a razão atômica Ni/O.

Tabela 3.1: Razão atômica Li/Ni obtidas por ICP.

Amostra	Razão Ni/Li
[100_0]	1.09
[100_9]	1.06
[50_0]	1.09
[50_9]	0.95

3.2.2 RBS

Na Figura 3.3 são apresentados os espectros de RBS das amostras. Observa-se no espectro um pico centrado em 3 MeV referente aos átomos de níquel do filme, onde nota-se que para todas as amostras os átomos de níquel estão na superfície ou à mesma distância dela. O patamar centrado em 1,6 MeV é referente aos átomos de oxigênio e observa-se a presença, em um de seus extremos (1,75MeV), de um pico indicativo de excesso de oxigênio na superfície do filme. Considerando-se que os resultados de XPS em amostras semelhantes indicaram uma clara contaminação de carbonato de lítio na superfície das amostras, o excesso de oxigênio superficial pode ser atribuído à uma contaminação superficial com carbonato de lítio. A maior intensidade do pico de oxigênio em 1,75 MeV caracteriza uma camada mais densa que a do filme. Em 1,3 MeV aparece um pico referente a átomos de carbono. Devido às perdas de

energias e pesos atômicos envolvidos no processo de retroespalhamento da partícula alfa, é possível afirmar que estes átomos estão na superfície da amostra, e a distância que o separa do patamar (1 a 0,3 MeV), referente ao substrato, é devido ao filme de LiNi_xO_y . Conclui-se portanto que não há contaminação por carbono, ou que a contaminação é insignificante ao longo dos filmes. Note-se que mesmo para a amostra [50_0], que é mais espessa (vide largura do patamar de níquel ou oxigênio, Figura 3.3), o sinal do carbono e do excesso de oxigênio superficial são iguais, em largura, ao das outras amostras. Isto quer dizer que a contaminação superficial com carbonato possui uma espessura fixa, independentemente da espessura do filme. Em 0,5MeV observa-se um pico, sobreposto ao patamar referente ao substrato, devido aos átomos de lítio. Como descrito no item 2.4, estes não puderam ser quantificados por esta técnica.

A razão Ni/O foi obtida extraíndo-se a quantidade absoluta de átomos de níquel e de oxigênio a partir do espectro apresentado.

Considerando-se a presença de contaminante de carbonato de lítio, faz-se necessária uma correção na estequiometria dos filmes. Esta correção foi feita tomando-se por base o pico de carbono superficial. Das amostras foi obtido, utilizando o programa RUMP, o número de átomos de carbono devido ao contaminante. A partir da estequiometria do carbonato estimou-se a quantidade relativa de lítio e oxigênio capturados para a formação desta camada. É certo que os átomos de lítio provém do filme de LiNi_xO_y , mas o oxigênio pode vir tanto do filme como de espécies externas (ex: CO_2). O número de átomos de carbono devido à contaminação foi multiplicado por 3 para se encontrar a quantidade de oxigênio e por 2 para se encontrar a quantidade de lítio “roubados” pelo contaminante. A quantidade de oxigênio presente apenas no filme foi obtida subtraindo-se do número total de átomos de oxigênio (carbonato + filme) o número de átomos de oxigênio que compõe o carbonato. O número de átomos de níquel obtidos por RBS foi a base do cálculo para correção do resultado obtido por ICP. De posse do número de átomos de níquel presentes no filme e da razão Ni/Li, estimou-se a quantidade de átomos de lítio do filme. Finalmente, o número de átomos de lítio contidos na camada de carbonato (2 vezes a quantidade de

carbono do carbonato) foi descontado do número de átomos de lítio obtidos por ICP. Estes cálculos são apresentados na Tabela 3.2.

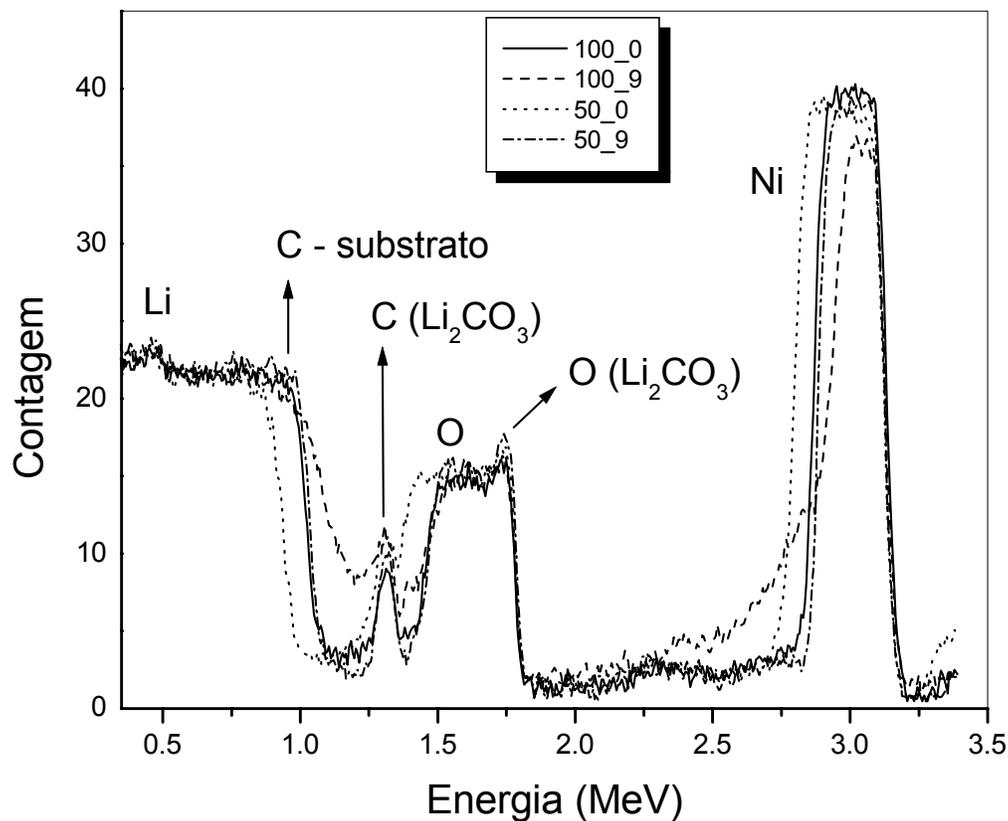


Figura 3.3: Espectro RBS de filmes finos depositados sob diferentes condições de potência de RF e fluxo de oxigênio.

Tabela 3.2: Razão O/Ni, Li/Ni, e estequiometrias nominal e corrigida

Amostra	Razão O/Ni RBS	Razão Li/Ni ICP	Estequiometria nominal	Estequiometria corrigida
[100_0]	2.03	0.91	Li _{0,91} Ni O _{2,03}	Li _{0,62} Ni O _{1,6}
[100_9]	2.88	0.94	Li _{0,94} Ni O _{2,88}	Li _{0,38} Ni O _{2,03}
[50_0]	2.29	0.91	Li _{0,91} Ni O _{2,29}	Li _{0,42} Ni O _{1,18}
[50_9]	2.83	1.05	Li _{1,05} Ni O _{2,83}	Li _{0,49} Ni O _{2,0}

Foi feita uma simulação de um espectro RBS supondo-se uma contaminação de carbonato de lítio (Li_2CO_3) superpondo-se ao filme de LiNiO_2 depositado sobre carbono vítreo. O melhor ajuste obtido da simulação do espectro RBS da amostra [100_0] forneceu uma espessura de aproximadamente 500Å para a camada contaminante, correspondente a 20% da espessura total. Na Figura 3.4 são apresentados o resultado da simulação e o espectro RBS para a amostra [100_0].

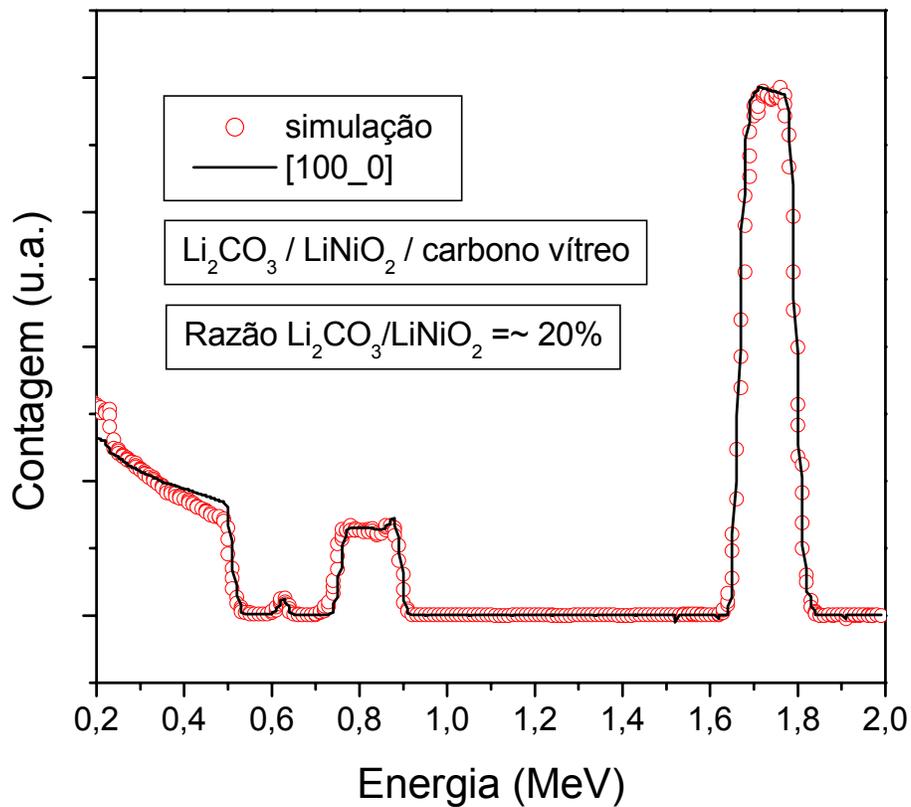
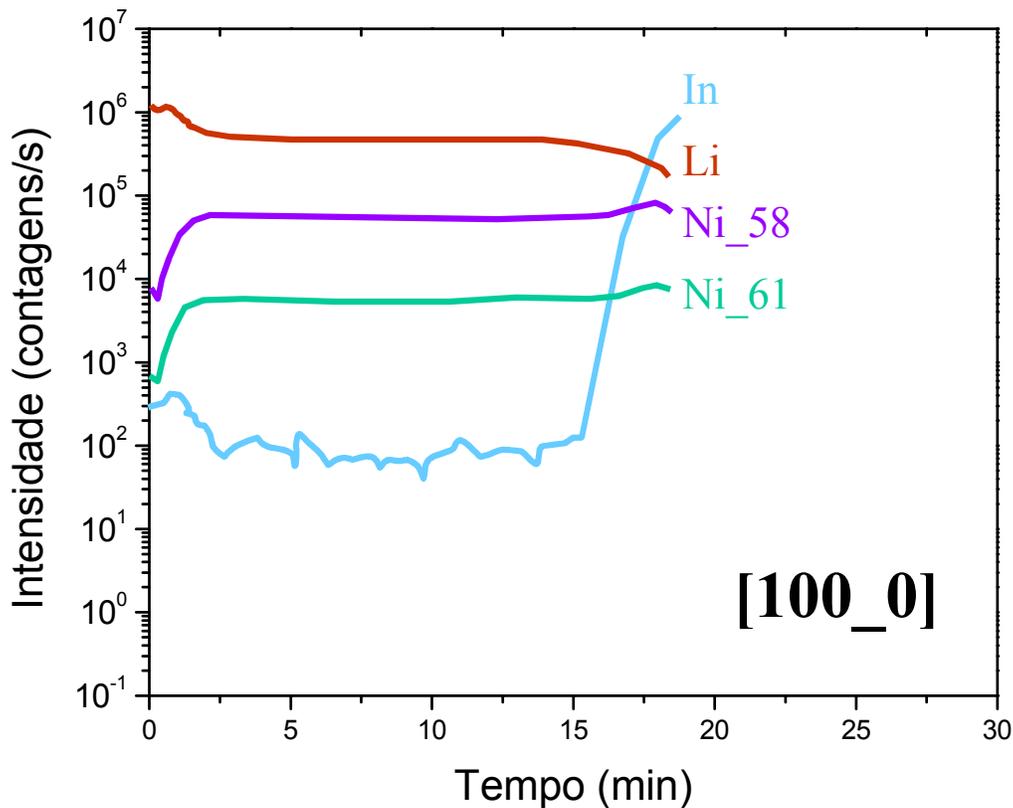


Figura 3.4: Simulação do espectro RBS da amostra [100_0].

3.3 Distribuição atômica

Devido à presença de carbonato superficial, os filmes foram analisados por SIMS para investigação da homogeneidade de concentração de lítio ao longo da amostra.

Na Figura 3.5 é mostrado o espectro SIMS dos filmes depositados nas condições [100_0] e [100_9]. Observa-se que na superfície das amostras existe um excesso de lítio e uma deficiência de níquel, concordante com a presença de carbonato de lítio. Ao longo da amostra a concentração de lítio e de níquel é homogênea, declinando ao atingir o substrato (Figura 3.5), que é revelado pela evolução do sinal dos átomos de índio que o compõem.



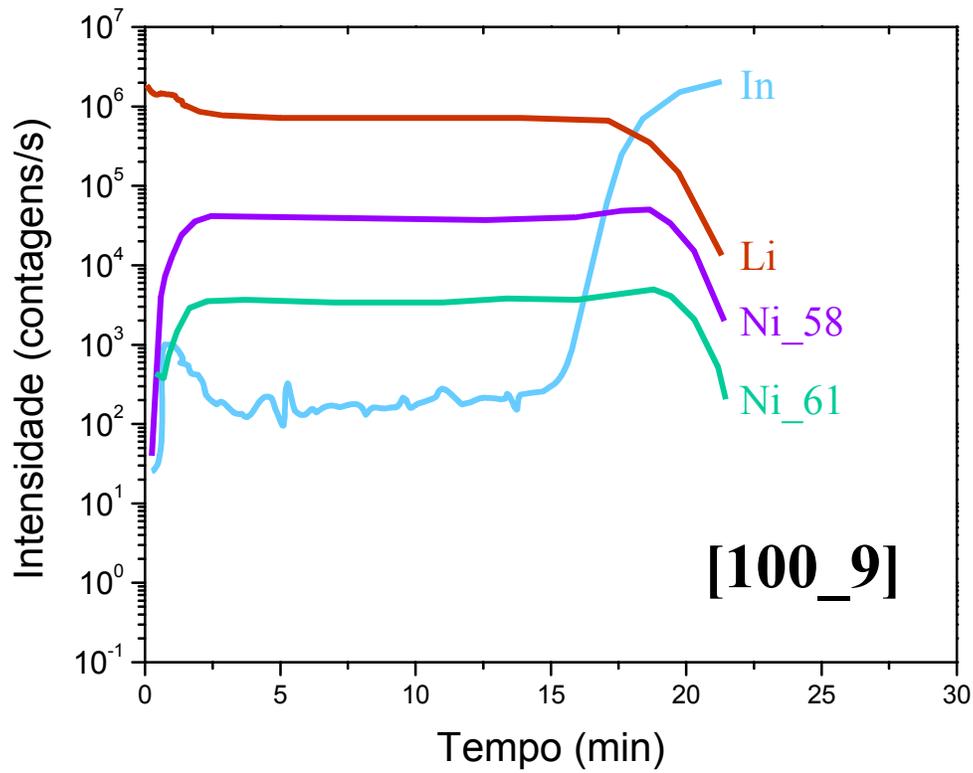


Figura 3.5: Espectros SIMS dos filmes finos depositados sob as condições [100_0] e [100_9].

Uma estimativa pode ser feita sobre a razão de espessura da camada contaminante e do filme de LiNi_xO_y , uma vez que o tempo de bombardeamento (eixo x dos espectros da Figura 3.5) é diretamente proporcional a profundidade de amostra corroída. Os percentuais de Li_2CO_3 e LiNi_xO_y obtidos são de aproximadamente 12,5 e 87,5% respectivamente. Este valores estão em razoável acordo com os obtidos por RBS (20 % para a espessura do contaminante).

3.4 Estrutura eletrônica

3.4.1 XANES

Conforme descrito no capítulo anterior, as análises XANES foram realizadas em amostras *como depositadas* e em amostras submetidas ao processo de deintercalação eletroquímica de lítio.

Observa-se na Figura 3.6 os valores das bordas de absorção (borda K) do níquel, tanto para os filmes como para os padrões de NiO e LiNiO₂. Para as amostras *como depositadas* observa-se uma dependência entre os parâmetros de deposição e o valor da borda de absorção. As amostras depositadas na presença de fluxo de oxigênio ([50_9] e [100_9]) possuem os maiores valores de borda, sendo a energia da borda da amostra [50_9] a que mais se aproxima do valor encontrado para o composto LiNiO₂. As amostras depositadas sem fluxo de oxigênio ([50_0] e [100_0]) apresentaram energia de borda mais próximas a borda do composto NiO. Por outro lado observe-se que o valor da borda de absorção diminui com o aumento da potência de R.F., tanto para deposições com fluxo como para as sem fluxo de oxigênio.

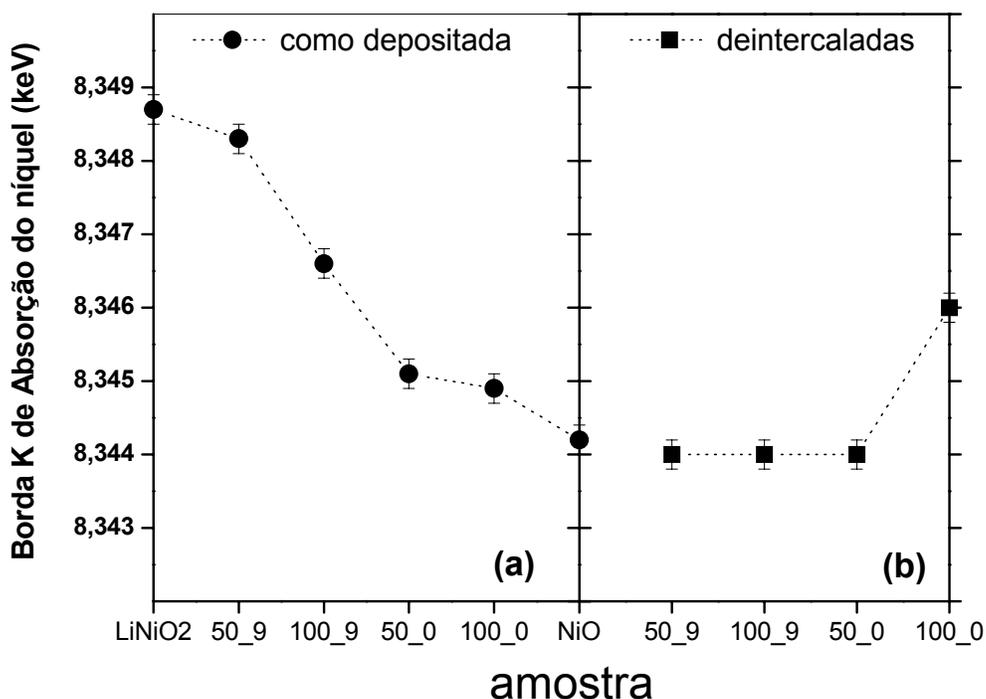


Figura 3.6: Valor da borda de absorção dos padrões de NiO e LiNiO₂ e dos filmes finos depositados a, [50_9], [100_9], [50_0] e [100_0], (a) como depositados e (b) deintercalados.

Da literatura⁶⁸ é sabido que os tratamentos térmicos sob fluxo de oxigênio favorecem o completo ordenamento cristalino do composto LiNiO₂, impedindo a “troca catiônica” e promovendo com isso a oxidação de todos os átomos do metal (Ni) para o estado (+3). Na deposição por sputtering reativo (Ar + O₂) há um aumento na probabilidade de oxidação do metal (Ni) tanto via colisão entre os átomos de níquel e de oxigênio num estágio pré-deposição quanto via colisões do oxigênio com o filme ao longo da deposição. Portanto pode-se concluir que amostras depositadas sob fluxo de (Ar + O₂) possuem uma maior probabilidade de que o metal se encontre na valência (+3) do que na (+2).

Observa-se pela Figura 3.6 que as amostras depositadas sob a presença de fluxo de oxigênio possuem um valor maior da borda de absorção, o que é

indicativo de uma maior quantidade de átomos de níquel na valência (+3) do que na (+2).

Na Figura 3.7 é mostrado o espectro XANES dos padrões de NiO e LiNiO₂. Observa-se um pequeno deslocamento em energia (para valores maiores) da borda de absorção do níquel no composto LiNiO₂. Isto se deve ao maior grau de oxidação do níquel neste composto (+3), causando mudanças na energia de ligação dos elétrons quando comparado ao composto NiO, no qual o níquel possui valência (+2).

Observa-se ainda neste espectro uma pequena banda de absorção em torno de 8,333 keV que é referente a transições eletrônicas inter-níveis no átomo de níquel (1s → 3d).

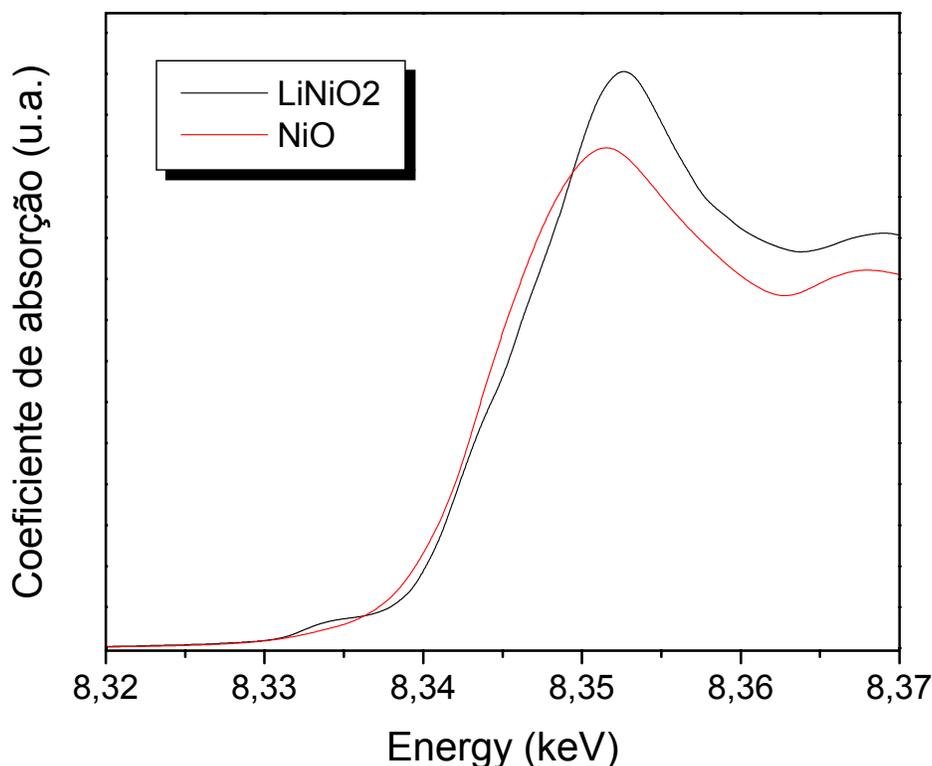


Figura 3.7: Espectros XANES dos compostos NiO e LiNiO₂.

Para as amostras deintercaladas de lítio (Figura 3.6b) o valor da borda de absorção diminui com relação as “como depositadas”, exceto o da amostra [100_0], que aumenta. A diminuição do valor da borda é um comportamento inesperado, supondo o modelo da oxidação do metal com a deintercalação iônica ($\text{Ni}^{+2} \rightarrow \text{Ni}^{+3}$). Apesar da técnica XANES ser seletiva, há que se considerar que estas amostras sofreram um processo de limpeza e exposição ao ar após o processo eletroquímico, o que pode ter mascarado o resultado.

3.4.2 EXAFS

Na Figura 3.8 são mostrados as transformadas de Fourier inversa (TF^{-1}) dos espectros EXAFS referentes aos padrões de NiO (comercial) e LiNiO_2 (sintetizado no laboratório).

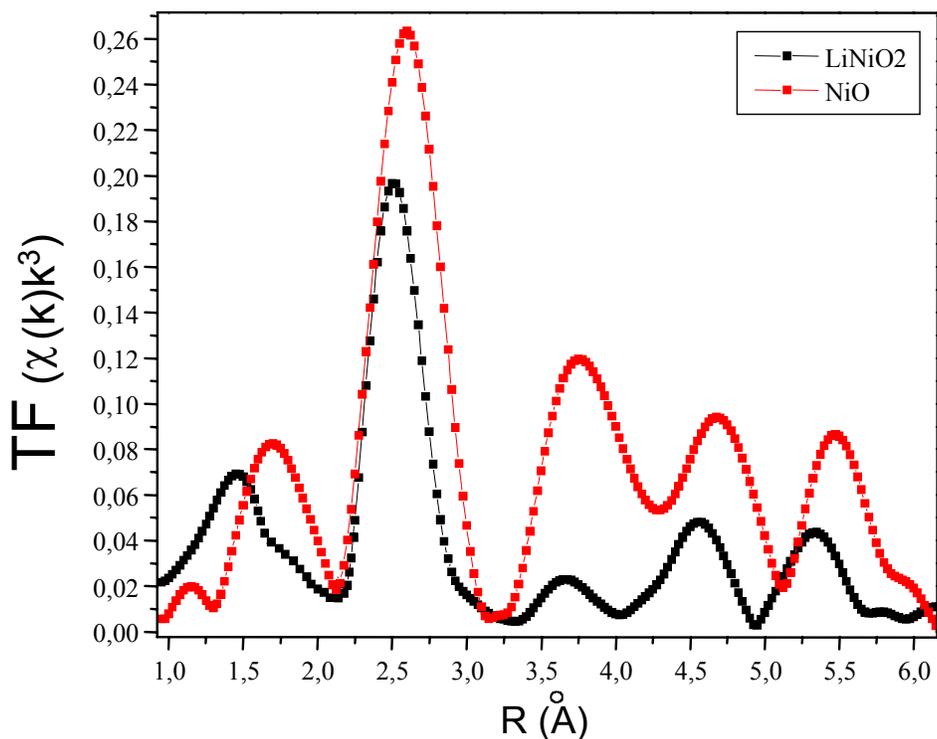


Figura 3.8: Espectro da Transformada de Fourier inversa (TF^{-1}) vs. $R(\text{Å})$ dos padrões de NiO e LiNiO_2 .

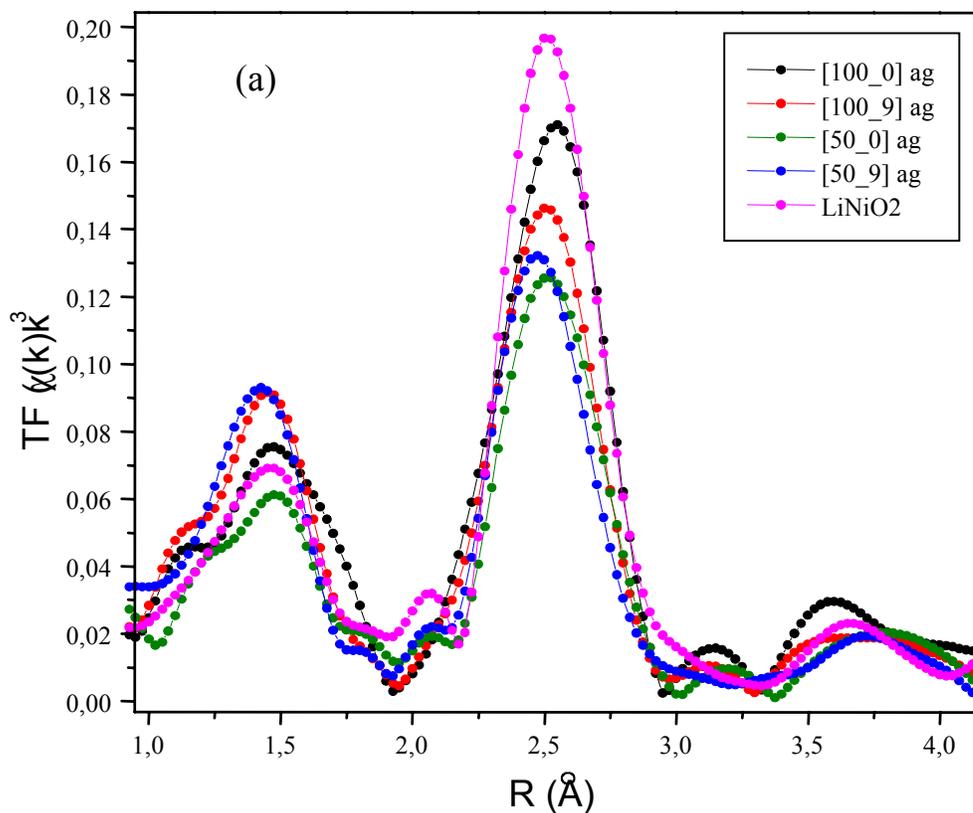
O primeiro pico em 1,8Å é referente à primeira esfera de coordenação, Ni-O. Note-se que para o composto NiO o pico é único e para o LiNiO₂ há uma duplicidade deste pico em torno de 1,6Å. Esta duplicidade é devida a deformação do octaedro NiO₆ atribuída ao efeito Jahn Teller (item 1.1.3). Em torno de 2,5Å observa-se um pico intenso que é referente ao retroespalhamento do fotoelétron na esfera de coordenação de níquel. No NiO, esta esfera possui 12 átomos de níquel, e no LiNiO₂ esta esfera é composta por 6 átomos de níquel e 6 átomos de lítio. Devido ao pequeno peso atômico do lítio seu sinal não contribui para a oscilação EXAFS. Usando a metodologia descrita no item 2.9 do capítulo 2, foram realizados os ajustes nos espectros EXAFS, de modo a obter o número de átomos na primeira esfera de coordenação (Ni-O) e na segunda esfera de coordenação (Ni-Ni), a distância interatômica, e fator de Debye. A parte inicial da Tabela 3.3 mostra estes resultados para os padrões NiO e LiNiO₂. Os valores obtidos estão em boa concordância com a literatura, indicando que a metodologia de análise dos espectros de EXAFS está coerente.

Na Figura 3.9(a) são mostrados os espectros EXAFS referentes aos filmes de LiNi_xO_y e ao padrão de LiNiO₂. Observa-se na primeira esfera de coordenação Ni-O uma coincidência entre as oscilações dos filmes e do padrão. O ajuste deste pico é um processo delicado pois como está na região de baixos valores de k, sofre interferência de outros picos que são devido a retroespalhamentos espúrios. Portanto o limite a ser tomado para a transformada inversa envolve fatores como: experiência no tratamento de dados e conhecimento prévio da estrutura do material, uma vez que o pico é largo e pouco definido em R. Os resultados obtidos a partir do ajuste são apresentados na Tabela 3. Observa-se que para todos os filmes há uma distorção no octaedro NiO₆, mas com distâncias - átomo absorvedor / átomo espalhador - e efeito de desordem ($\sigma_{\text{térmico}} + \sigma_{\text{estrutural}}$), diferentes.

O ajuste da transformada inversa do pico referente à segunda esfera de coordenação (Ni-Ni), revelou, para os filmes, a presença de um valor intermediário de átomos níquel se comparado com os padrões (Tabela 3.3). Segundo Pickering⁶⁹ os valores intermediários encontrados são devido à mistura de fases NiO e LiNiO₂. Na Figura 3.9 (b) é mostrado o gráfico do número de átomos na

segunda esfera de coordenação para cada amostra. As distâncias Ni-Ni envolvidas são de mesma magnitude para as amostras depositadas com a presença de fluxo de oxigênio (amostras [50_9] e [100_9]). A amostra [100_0] apresenta aproximadamente 10 átomos de níquel na segunda esfera de coordenação, enquanto a amostra [50_0] apresenta aproximadamente 7 átomos.

Na Figura 3.10 são apresentados os espectros da transformada de Fourier para os diferentes filmes nas condições como depositados, ciclados e deintercalados eletroquimicamente. Na Tabela 3.3 são mostrados todos os valores obtidos para R, N e σ . Nota-se que para a amostra [100_0] deintercalada de lítio ($x=0,94$ em $\text{Li}_x\text{Ni}_{1,18}\text{O}_{1,99}$), o ajuste mostra que o octaedro não é distorcido e que 12 átomos ocupam a segunda esfera de coordenação. Isto indica que com a deintercalação iônica o material se torna NiO, mesmo com baixo grau de deintercalação.



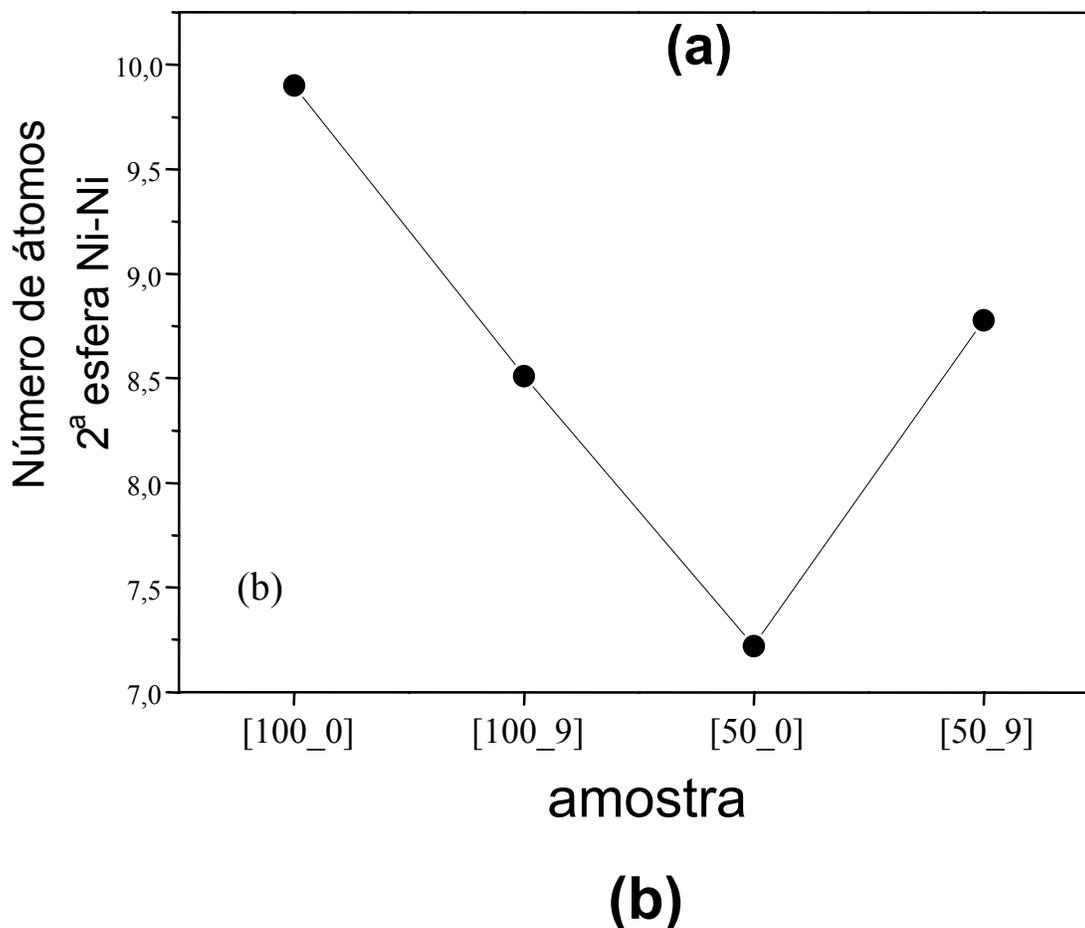
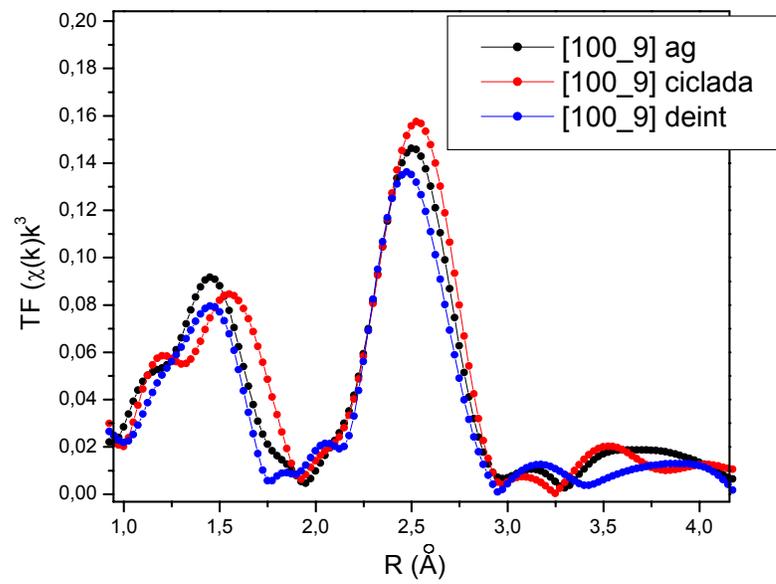
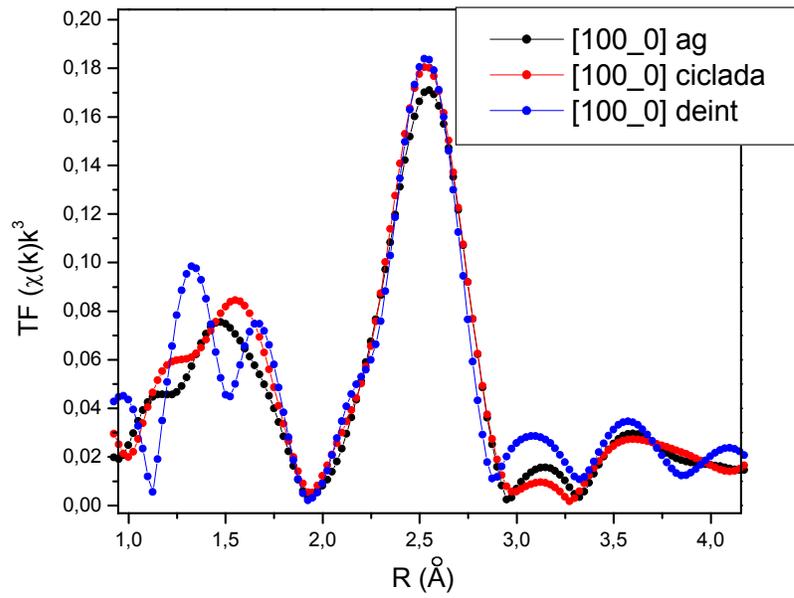


Figura 3.9: (a) Espectros EXAFS dos filmes e do padrão de LiNiO_2 , e (b) Número de átomos da 2ª esfera de coordenação por amostra.

Já para a amostra [50_9] ciclada eletroquimicamente o oposto é observado. O melhor ajuste sugere que o filme é composto unicamente de LiNiO_2 , uma vez que a distorção no octaedro NiO_6 está presente e que 6 átomos de níquel ocupam a segunda esfera de coordenação.

Todas os outros espectros dos filmes apresentam a distorção no octaedro NiO_6 e um valor intermediário (entre 6 e 12) de átomos de níquel na segunda esfera de coordenação.



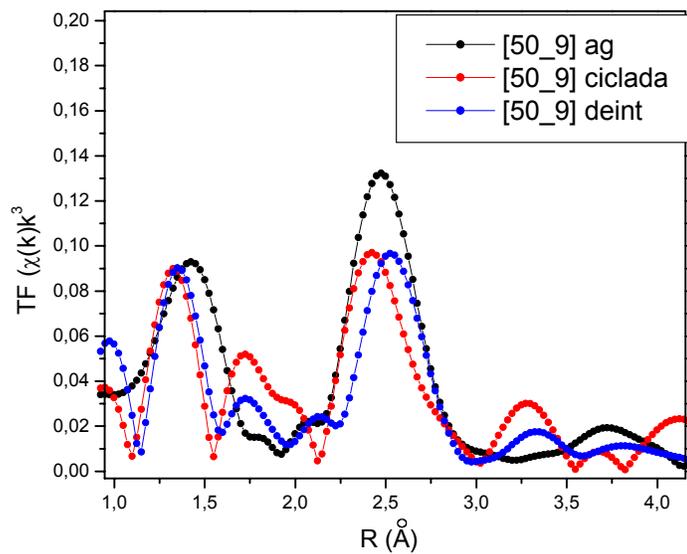
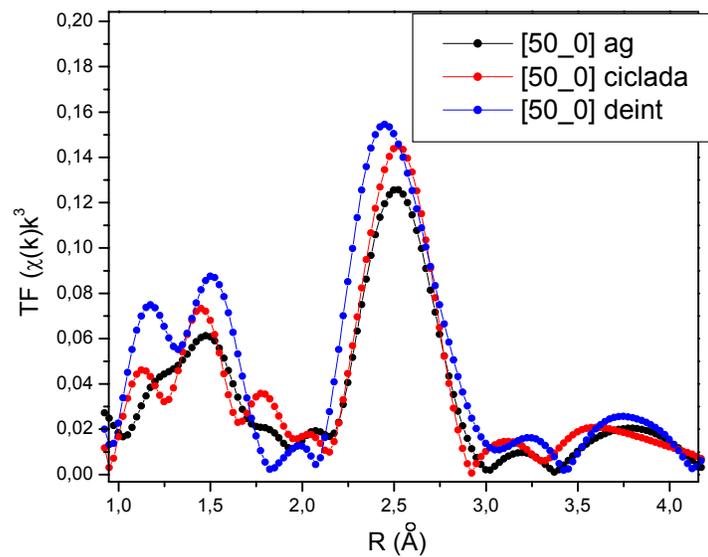


Figura 3.10: Espectros EXAFS (transformada de Foureir) dos filmes depositados à [100_0], [100_9], [50_0] e [50_9], como depositadas (ag), cicladas e deintercaladas (deint) de lítio eletroquimicamente.

Tabela 3.3: Dados extraídos do ajuste na TF⁻¹; R - distância interatômica, N - número de átomos na esfera de coordenação e σ^2 - desordem (efeito Debye Waller). O termo Ni-O refere-se a primeira esfera de coordenação composta por átomos de oxigênio e Ni-Ni refere-se a segunda esfera de coordenação composta por átomos de níquel.

Esfera de coordenação	Amostras	Parâmetros	resultados		
			Padrões		
			LiNiO ₂	NiO	
Ni-O (curto)		N (átomos)	4	6	
		R (Å)	1.85	2	
		σ^2 (Å ²)	0.00059	referência	
Ni-O (longo)		N	2.28	-	
		R	2.01	-	
		σ^2	0.00074	-	
Ni-Ni		N	6	12	
		R	2.91	2.95	
		σ^2	0.0014	referência	
			x em Li _x Ni O _{1,6}		
	[100_0]		ag*	ciclada	deintercalada
			x=0,62	x=0,57	x=0,56
Ni-O (curto)		N	4	4	6
		R	1.87	1.91	1.88
		σ^2	0.0029	0.0025	0.0032
Ni-O (longo)		N	2	2	-
		R	2.04	2.07	-
		σ^2	0.0061	0.0051	-
Ni-Ni		N	9.9	10.39	12
		R	2.93	2.93	2.96
		σ^2	0.0027	0.0024	0.0031
			x em Li _x Ni O _{2,03}		
	[100_9]		ag	ciclada	deintercalada
			x=0,38	x=-0,17	x=0,08
Ni-O (curto)		N	4	4	4
		R	1.84	1.91	1.82
		σ^2	0.0034	0.0034	0.0031
Ni-O (longo)		N	2	2	2
		R	2.013	2.07	1.96
		σ^2	0.0057	0.0061	0.0050
Ni-Ni		N	8.51	10.6	7.44
		R	2.92	2.965	2.93
		σ^2	0.0028	0.0039	

		x em $\text{Li}_x \text{NiO}_{1,18}$		
[50_0]		Ag x=0,42	Ciclada x=0,32	deintercalada x=0,001
Ni-O (curto)	N	4	4.29	4
	R	1.895	1.87	1.89
	σ^2	0.00023	0.00025	0.00015
Ni-O (longo)	N	2	2	2
	R	2.04	2.02	2.044
	σ^2	0.0019	0.0034	0.0069
Ni-Ni	N	7.22	7.45	9.341
	R	2.942	2.92	2.942
	σ^2	0.0036	0.0031	0.0029

		x em $\text{Li}_x \text{Ni}_{0,95} \text{O}_{2,44}$		
[50_9]		Ag x=0,49	Ciclada x=0,23	deintercalada x=0,001
Ni-O (curto)	N	4	4	4
	R	1.84	1.79	1.83
	σ^2	0.0022	0.0018	0.0017
Ni-O (longo)	N	2	2	2
	R	2.03	1.94	1.99
	σ^2	0.0036	0.0036	0.0045
Ni-Ni	N	8.78	6	8.42
	R	2.94	2.91	2.92
	σ^2	0.004	0.007	0.01

O primeiro ponto do intervalo em k foi escolhido próximo de 3\AA^{-1} , onde $y=0$, e o segundo foi escolhido de tal modo a se obter um intervalo total de $\sim 13\text{\AA}^{-1}$.

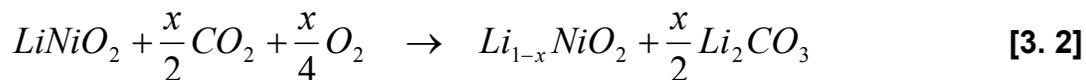
*Ag = Filmes Como depositados ("as-grown")

3.5 Conclusões do capítulo

Neste capítulo, empregou-se um conjunto de técnicas de modo a caracterizar os filmes finos depositados em condições diversas. Abaixo, discutimos conjuntamente os resultados obtidos e apresentamos as principais conclusões.

Os resultados de RBS e SIMS, referentes à amostras depositadas na segunda etapa, e os resultados de XPS e UPS, referentes à amostras depositadas na primeira etapa, demonstram claramente a existência de uma camada contaminante de carbonato de lítio, em todas as amostras. Esta contaminação é devida à reação entre o CO_2 atmosférico e os íons de lítio do filme⁷⁰. Segundo

Kazutoshi e colaboradores⁷¹ os íons de lítio podem reagir com o dióxido de carbono como descrito abaixo:



Pela técnica SIMS verifica-se a existência de um excesso de lítio na superfície, condizente com a maior quantidade relativa de átomos de lítio no composto Li_2CO_3 comparado com o composto $LiNiO_2$. Verifica-se também que a quantidade relativa de átomos de níquel na superfície é menor do que no resto do filme. Este resultado complementa os dados de RBS os quais apresentam um excesso de carbono e oxigênio na superfície do filme, mas pouco contribuem sobre a posição dos átomos de níquel. O patamar atribuído ao níquel no espectro RBS não está mais deslocado para menores energias (sinal de que não aparece na superfície) do que os picos atribuídos aos átomos de oxigênio e carbono estão. Isso talvez seja por causa da diminuta espessura do carbonato. Por outro lado, se a camada contaminante cobre toda a superfície mas possui um certo grau de porosidade, os resultados de RBS e SIMS continuam válidos. Isso por que sendo a camada superficial porosa, as partículas alfa retroespalhadas pelos núcleos de níquel no RBS perderão pouca energia ao emergirem do filme, não havendo deslocamentos significativos no espectro para o patamar atribuído ao níquel. Já pela técnica SIMS os íons bombardeiam e analisam sempre a superfície, e sendo esta porosa ou densa, o resultado mostrará que os átomos de níquel não são superficiais. Na Figura 3.11 são mostrados dois esquemas de como a camada contaminante poderia se distribuir na superfície dos filmes.

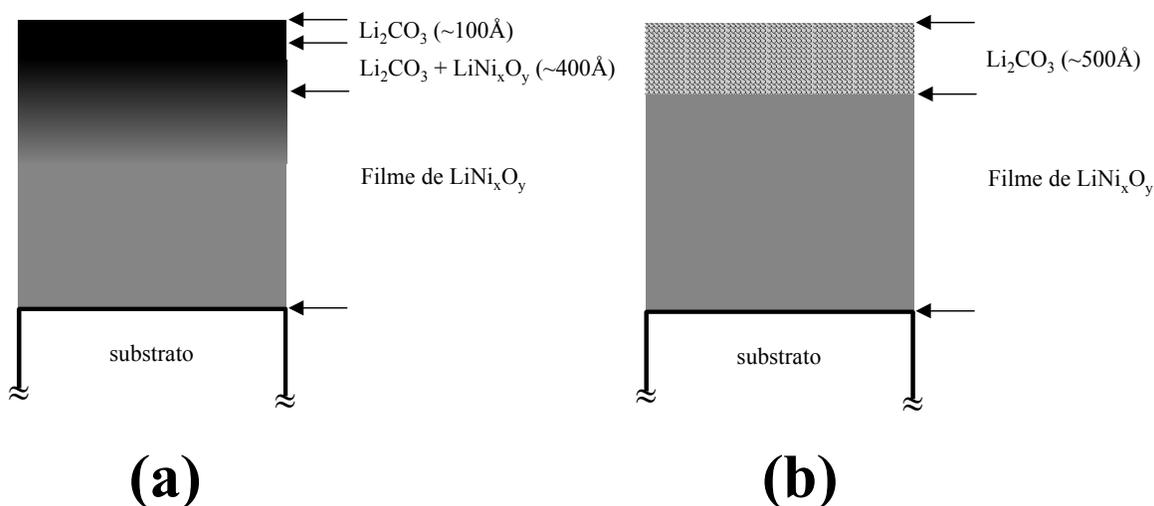


Figura 3.11: Esquema da distribuição do contaminante de Li_2CO_3 no filme de LiNi_xO_y . (a) Camada homogênea densa, (b) Camada homogênea porosa.

Estes esquemas satisfazem os resultados observados por SIMS e RBS e também por XPS e UPS, uma vez que nestes experimentos (técnicas de superfície) o sinal referente aos átomos de níquel foram pouco intensos ou quase inexistentes. Por outro lado, a presença desta camada contaminante, com elementos também presentes no filme (Li e O) tem um efeito complicador na análise da estequiometria dos filmes obtidos. Neste sentido, foi feita uma estimativa da composição aproximada de cada filme corrigindo-se os valores nominais obtidos para a concentração de cada elemento, como mostrado na (Tabela 3.2). Supondo que os filmes são depositados em fase única, esta fase, para todos os filmes, seria deficiente em lítio, sendo que as amostras que mais se aproximariam do composto $\text{Li}_{1.8}\text{NiO}_2$ seriam as depositadas sob fluxo de oxigênio (100_9 e 50_9). As análises de difração de raios-X apresentaram um único pico, mas a presença de outras fases amorfas não pode ser descartada. Em qualquer caso, contudo, a concentração de Li, e Ni ao longo do filme é homogênea, conforme indicado por SIMS.

O tamanho de grão das amostras depositadas **sob** fluxo de oxigênio é menor do que as depositadas **sem** fluxo, ainda que a diferença entre a amostra [50_9] e

a [100_9] não seja desprezível. O grau de oxidação dos átomos de Ni nestas amostras (**com** fluxo), obtido por XANES, é maior do que nas amostras **sem** fluxo, sendo mais próximo ao composto LiNiO_2 . Tentou-se estimar este grau de oxidação a partir das composições calculadas, corrigidas ou não, assumindo-se a valência (-2) para o oxigênio e (+1) para o lítio. Os resultados estão apresentados na Figura 3.12 abaixo. A valência obtida através da composição corrigida é consistente com os resultados obtidos para o comportamento da borda de absorção, excetuando-se a amostra 100_9. Os resultados obtidos através da composição não corrigida são inconsistentes com os resultados do comportamento da borda, indicando que o procedimento de correção da composição parece ser razoável.

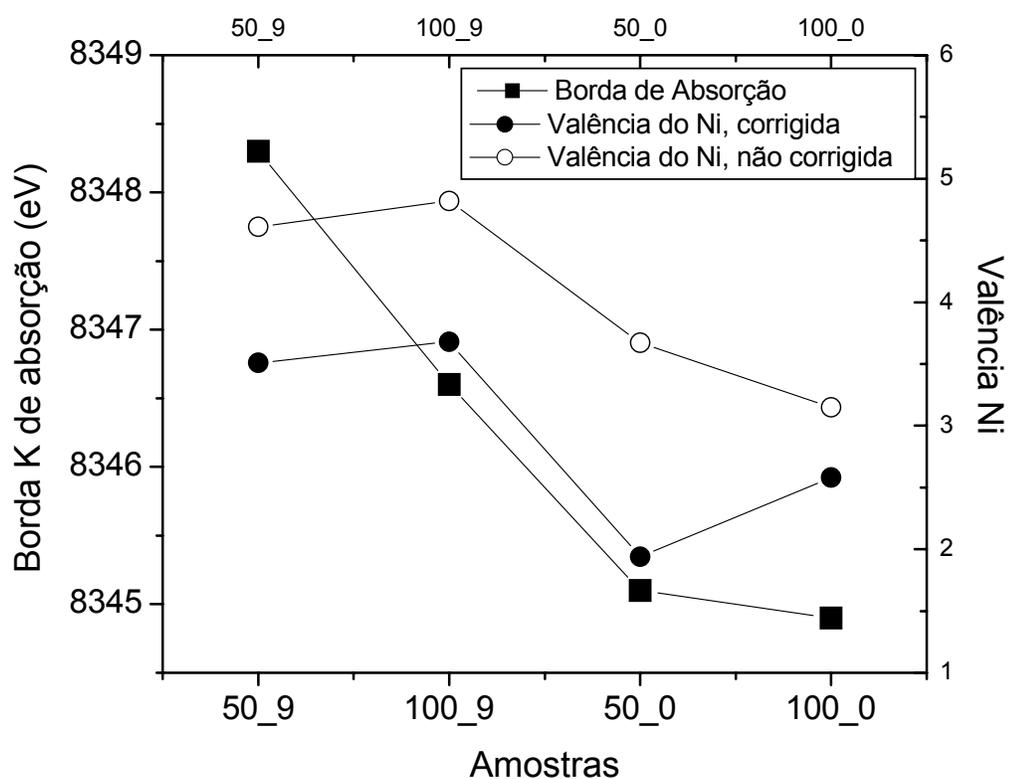


Figura 3.12: Valores da borda de absorção para as amostras depositadas a [50_9], [100_9], [50_0] e [100_0]. Os pontos quadrados identificam o valor da borda de absorção obtido por XANES,

enquanto o círculo cheio e o vazio identificam, respectivamente, a valência do metal com estequiometria corrigida e não corrigida.

Os resultados de EXAFS foram essenciais para determinar uma alta probabilidade de presença de ao menos duas fases (NiO e LiNi_xO_y) nas amostras, uma vez que na segunda esfera de coordenação (Ni-Ni), o número de átomos de níquel é intermediário ao dos padrões. Baseado neste parâmetro, depende-se que as amostras depositadas sob fluxo de oxigênio tem como fase predominante o composto litiado, o que é consistente com a composição corrigida para estas amostras

Na Figura 3.13 são apresentados os valores do parâmetro Debye-Waller (ou efeito desordem) das amostras para a segunda esfera de coordenação, Ni-Ni, nas condições: Como Depositada, Ciclada e Deintercalada eletroquimicamente. A referência destes valores foi extraída do espectro EXAFS do padrão de NiO. Observa-se, para as três condições descritas, uma maior desordem para a amostra [50_9], compatível com o menor tamanho de grão encontrado por XRD (item 3.1). Para esta amostra a desordem aumenta tanto com a ciclagem como com a deintercalação iônica. Este resultado pode estar associado à presença de átomos de níquel substitucionais aos átomos de lítio da estrutura lamelar (troca catiônica).

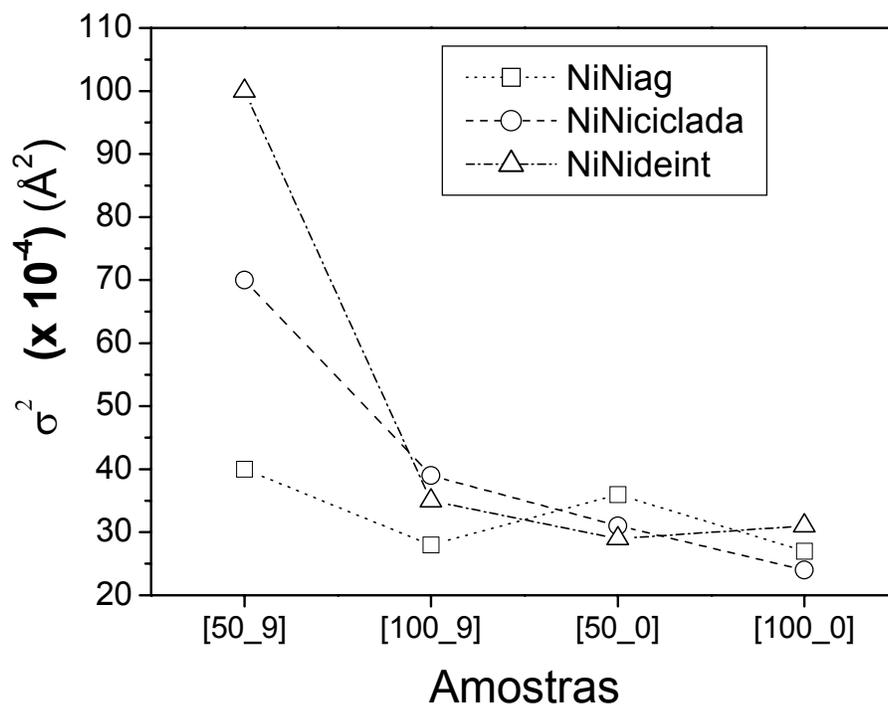


Figura 3.13: Fator de Debye-Waller (desordem) para a segunda esfera de coordenação Ni-Ni das amostras, [50_9], [100_9], [50_0] e [100_0].

As principais características da amostra [50_9], que a diferencia de todas as outras são: (1) menor tamanho de grão; (2) o maior estado de oxidação do níquel (no filme como depositado); (3) o número de átomos na primeira e segunda esferas de coordenação; e (4) o maior fator de desordem para as amostras modificadas eletroquimicamente. O estado de oxidação e o número de átomos na vizinhança do átomo absorvedor (amostra ciclada), para esta amostra, estão em conformidade com os resultados encontrados para o composto LiNiO_2 .

Pelos resultados de EXAFS (tabela 3.3) observou-se que quando o filme é ciclado eletroquimicamente, o número de átomos em torno do átomo absorvedor (Ni) coincide com o padrão de LiNiO_2 , ou seja, primeira esfera distorcida com 4 átomos a 1,79Å e 2 átomos a 1,94Å e segunda esfera de coordenação composta por 6 átomos a 2,91 Å.

Os resultados foram indicativos de que a fase LiNiO_2 foi obtida na amostra [50_9]. A amostra [100_9] parece conter uma mistura de fases LiNiO_2 e NiO , e as amostras [50_0] e [100_0] aparentam ser compostas preferencialmente pela fase NiO .

Capítulo 4

4 Caracterização Eletroquímica

Neste capítulo serão abordados os resultados da caracterização eletroquímica do pó de LiNiO_2 e dos filmes finos de LiNi_xO_y enquanto catodo para bateria de íon lítio e eletrodo eletrocromico.

4.1 Pastilha de LiNiO_2

O pó de LiNiO_2 , prensado na forma de pastilha (item 2.1), foi ciclado cronopotenciometricamente como descrito no item 2.7.1. Na Figura 4.1 é apresentada a curva de carga e descarga deste material. A partir do potencial de repouso (3,5V) aplicou-se corrente constante até 4,2V (limite de estabilidade do eletrólito). Observa-se na curva de carga (deintercalação iônica), 3 transições de fase, com início indicado por setas. Este comportamento está de acordo com o apontado na literatura⁷². A primeira transição, em $x=0,90$, é atribuída a transição cristalina de romboédrica para monoclinica (R_0 para M_1); a segunda, em $x=0,53$, à transição monoclinica para romboédrica (M_1 para R_2) e a terceira em $x=0,35$ atribuída à transição romboédrica (R_2) para romboédrica (R_3). As fases romboédricas possuem diferenças quanto ao parâmetro de rede do eixo c, o qual diminui com a deintercalação de lítio (diminuição de x em Li_xNiO_2)⁷³.

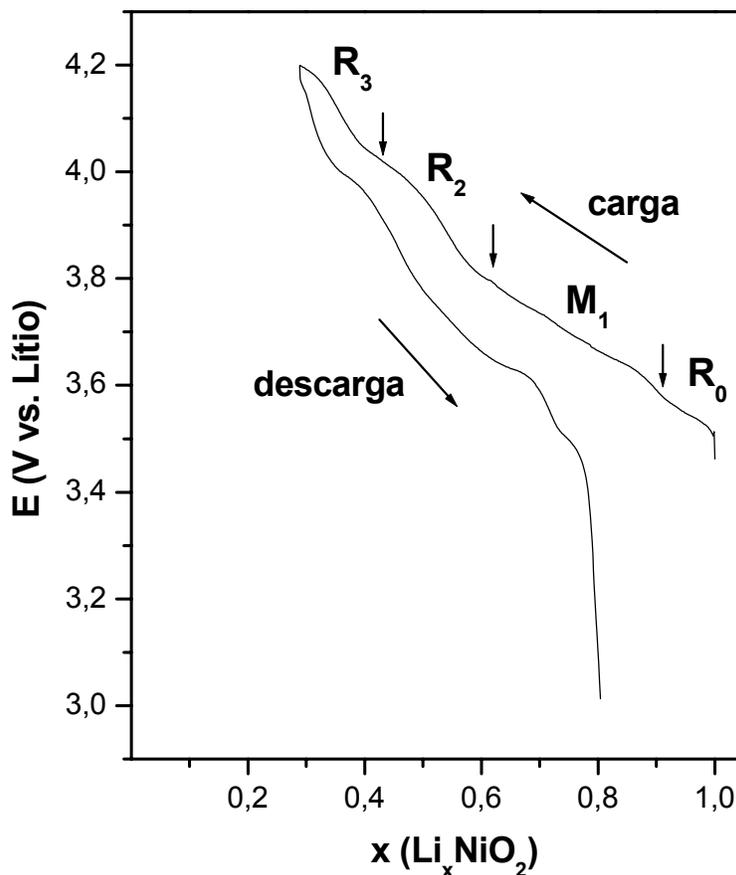


Figura 4.1: Curva de carga e descarga de pastilha do pó do composto LiNiO_2 . R = fase romboédrica e M = fase monoclinica.

A capacidade de carga teórica deste eletrodo é de 275 mA.h/g. A capacidade de carga real, no primeiro ciclo de carga, foi de 181 mA.h/g, sob $20\mu\text{A}$ de corrente, e a capacidade de carga na primeira descarga eletroquímica foi de 133 mA.h/g, sob $-20\mu\text{A}$ de corrente. O percentual de perda de carga foi de 25%, valor este comparável ao da literatura, algo em torno de 20%⁷⁴. A perda de capacidade no primeiro ciclo eletroquímico é atribuída ao constrangimento local em torno de átomos de níquel substitucionais (item 1.4.2).

4.2 Microcátodos

Nas seções subsequentes, serão apresentados os resultados de ciclagem eletroquímica para filmes finos depositados à [100_0], [100_9], [50_0] e [50_9], bem como o cálculo do coeficiente de difusão.

4.2.1 Ciclagem cronopotenciométrica

O teste de ciclagem é empregado para se avaliar a capacidade de carga e descarga, bem como o tempo de vida do eletrodo. Na Figura 4.2 são mostrados os resultados referentes ao comportamento temporal do potencial eletroquímico das amostras (lado esquerdo) e capacidade de carga ($\mu\text{A}\cdot\text{h}/\mu\text{m}$) em função do número de ciclos (lado direito). Note-se que as amostras depositadas sob diferentes condições de deposição apresentam características eletroquímicas distintas. Com exceção dos primeiros processos de carga eletroquímica e dos resultados referentes à amostra [50_0], todos apresentam alto grau de reversibilidade, na capacidade de carga com a ciclagem.

A capacidade de carga da amostra [50_0] na deintercalação iônica difere, em valor absoluto, da capacidade no processo de intercalação iônica, sendo a capacidade de carga, ciclo a ciclo, sempre maior que a de descarga. Isso significa que a cada ciclo a amostra empobrece em lítio. A capacidade de carga, no primeiro ciclo de carga, foi de $75 \mu\text{A}\cdot\text{h}/\mu\text{m}$, enquanto a capacidade na descarga subsequente foi de $30 \mu\text{A}\cdot\text{h}/\mu\text{m}$, ou seja, houve uma perda de 60% na capacidade de carga real. A capacidade de carga continua diminuindo até atingir os patamares de $30 \mu\text{A}\cdot\text{h}/\mu\text{m}$ no processo de deintercalação e $15 \mu\text{A}\cdot\text{h}/\mu\text{m}$ no processo de intercalação, resultando em $15 \mu\text{A}\cdot\text{h}/\mu\text{m}$ a perda de carga por ciclo.

A curva de potencial versus tempo desta amostra apresenta, no primeiro processo de carga (deintercalação), um estranho perfil. O valor do potencial aumenta desde o potencial de repouso até 4,08V; a partir desse valor o potencial diminui até 3,85V voltando a aumentar até 4,2V. Todo esse processo ocorre sob o mesmo valor e sinal de corrente elétrica. Este fenômeno pode estar relacionado à presença da camada contaminante superficial de Li_2CO_3 , seja por resultado de dissolução da mesma ou participação no processo de deintercalação. Após a primeira carga eletroquímica este fenômeno não se repete.

A amostra depositada sob a condição [50_9] apresenta, ciclo à ciclo, um acréscimo na capacidade de carga líquida, de $\sim 60\mu\text{A.h}/\mu\text{m}$ nos primeiros ciclos para $85\mu\text{A.h}/\mu\text{m}$ no 60º ciclo. A reversibilidade da capacidade de carga na ciclagem é de aproximadamente 98%. Pelo aumento na capacidade de carga líquida entende-se que, ciclo à ciclo, uma maior quantidade de íons lítio são deintercalados do filme. A curva de potencial versus tempo desta amostra possui comportamento monotônico tanto no processo de carga como no de descarga.

A amostra depositada a [100_0] é a que possui a menor capacidade de carga entre todas as amostras analisadas. A capacidade de carga, no primeiro processo de carga, foi de $2,2\mu\text{A.h}/\mu\text{m}$, com perda de 50% para o primeiro processo de descarga. Com exceção do 4º ciclo eletroquímico, que apresentou uma deintercalação iônica desproporcional ($4,5\mu\text{A.h}/\mu\text{m}$), todos os outros ciclos são bastante reversíveis, com capacidade de carga de $0,5\mu\text{A.h}/\mu\text{m}$. A curva de potencial versus tempo desta amostra ([100_0]) apresenta-se monotônica em todos os ciclos.

Na amostra [100_9] observa-se uma perda de capacidade de carga no primeiro ciclo eletroquímico de 70% (de 60 para $20\mu\text{A.h}/\mu\text{m}$). Até o 45º ciclo a capacidade permanece constante, com alta reversibilidade, com aproximadamente $15\mu\text{A.h}/\mu\text{m}$. Vê-se no cronopotenciograma desta amostra, no primeiro processo de carga, uma estranha evolução do potencial próximo aos 4,2V. Como na amostra [50_0] este fenômeno pode estar associado à presença de carbonato de lítio na superfície da amostra. Note-se que este evento não se repete nos ciclos de

carga posteriores, não comprometendo a reversibilidade na ciclagem eletroquímica.

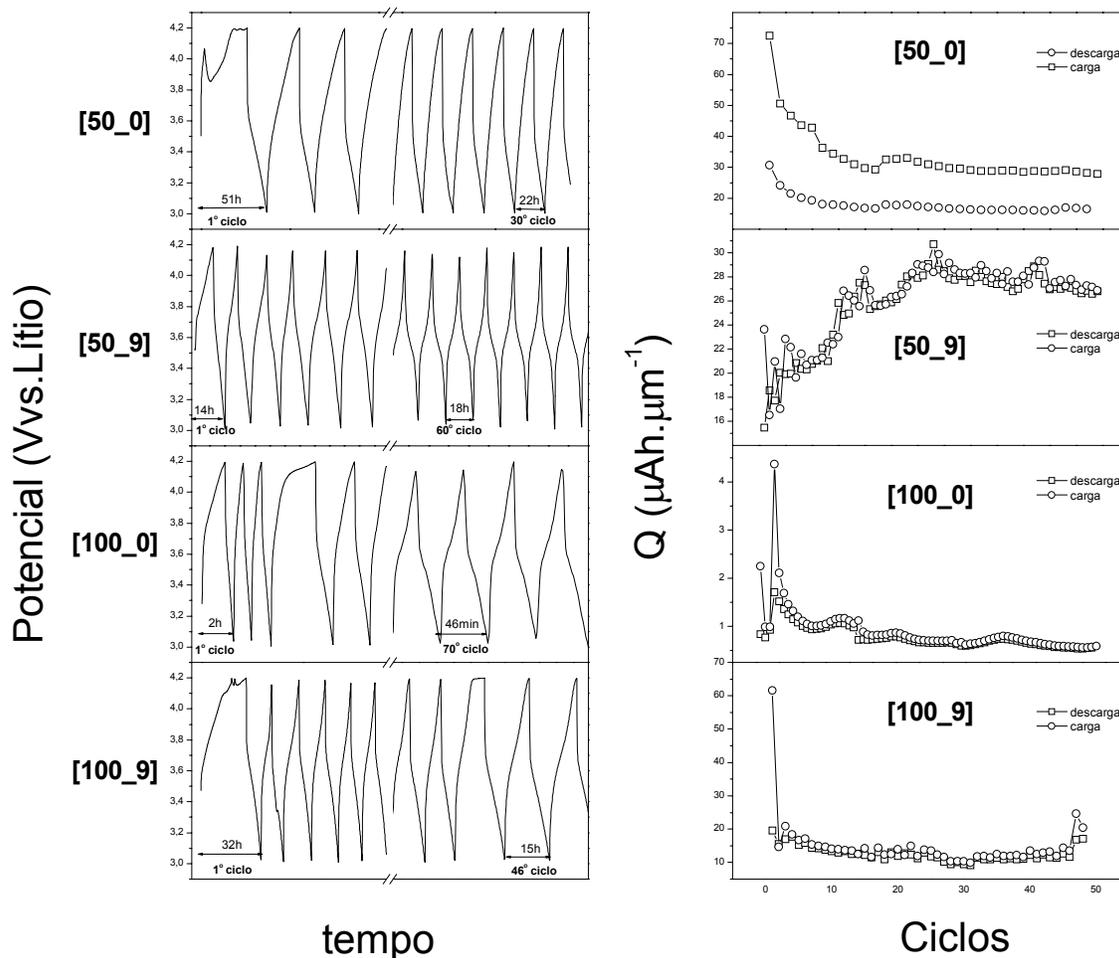


Figura 4.2: (a) Potencial vs Tempo; (b) Capacidade de Carga vs ciclos; processo de carga (quadrado) e processo de descarga (círculo); Processo inicial: carga . A corrente aplicada foi de $\pm 1\mu\text{A}$.

Na Tabela 4.1 são apresentadas as capacidades de carga teórica e real das amostras. A capacidade teórica foi encontrada a partir da estequiometria dos filmes, com e sem correção devido à presença de carbonato de lítio na superfície

dos mesmos, enquanto a capacidade de carga real foi obtida dos experimentos eletroquímicos.

Note-se que as capacidades de carga, nos primeiros ciclos eletroquímicos de carga, são maiores do que as capacidades de carga teóricas com ou sem correção devido ao carbonato. Após o primeiro processo de carga o valor da capacidade medida diminui para valores menores do que os teóricos, exceto a amostra [50_9], cujo valor de capacidade só aumenta (Figura 4.2).

O fato das capacidades, teóricas e reais, serem incompatíveis no primeiro processo de carga pode estar relacionado à presença de carbonato superficial. A partir do segundo ciclo eletroquímico os valores da capacidade de carga concordam com os valores teóricos, exceto para a amostra [50_9], como já observado.

Tabela 4.1: Capacidades de carga teórica (sem e com correção devido à presença de carbonato de lítio) e real dos filmes depositados sob as diferentes condições.

Amostra	Capacidade Teórica		Capacidade Real	
	Estequiometria	($\mu\text{A.h}/\mu\text{m}$)	Carga	($\mu\text{A.h}/\mu\text{m}$)
[50_0]	$\text{Li}_{0,91} \text{Ni O}_{2,1}$	74	1 ^a	74
	Corrigida $\text{Li}_{0,42} \text{Ni O}_{1,18}$	34	10 ^a	29
[50_9]	$\text{Li}_{1,05} \text{Ni O}_{2,56}$	63	1 ^a	24
	Corrigida $\text{Li}_{0,49} \text{Ni O}_{2,0}$	30	10 ^a	21
[100_0]	$\text{Li}_{0,91} \text{Ni O}_{1,81}$	71	1 ^a	2,2
	Corrigida $\text{Li}_{0,62} \text{Ni O}_{1,6}$	47	10 ^a	1,2
[100_9]	$\text{Li}_{0,94} \text{Ni O}_{2,08}$	34	1 ^a	63
	Corrigida $\text{Li}_{0,38} \text{Ni O}_{2,03}$	14	10 ^a	15

Com o objetivo de se investigar a dependência do potencial nos fenômenos encontrados na amostra [50_0], analisou-se o processo de carga (Figura 4.3), variando-se progressivamente o limite superior do potencial, de 3,8 para 4,0, e

para 4,2V, em experimentos distintos (amostras gêmeas, mesmo lote de deposição).

Observa-se na Figura 4.3 que quando o limite superior foi de 3,8V o comportamento do potencial da amostra é monotônico, tanto no processo de carga como no processo de descarga. A capacidade de carga, para este limite de potencial, tem um aumento nos primeiros ciclos de carga e descarga e posteriormente um decréscimo. Como já mencionado, este aumento é resultado da maior quantidade de íons de lítio intercalados (descarga) em detrimento aos deintercalados (carga). Após o 60° ciclo há uma tendência à estabilização da capacidade de carga em torno de $1\mu\text{A}\cdot\text{h}/\mu\text{m}$.

Para o limite de potencial de 4,0V, observa-se, a partir de 3,92V, oscilações de potencial. Note-se que após a primeira carga eletroquímica este fenômeno não reaparece, e, apesar da perda de capacidade inicial ($22\mu\text{A}\cdot\text{h}/\mu\text{m}$), o micro-eletrodo possui alta reversibilidade na ciclagem, com capacidade de carga de $3,5\mu\text{A}\cdot\text{h}/\mu\text{m}$.

A curva cronopotenciométrica para o limite de potencial de 4,2V foi apresentada na Figura 4.2 e novamente na Figura 4.3. Como já inferido, a perda na ciclagem eletroquímica é constante e igual a $15\mu\text{A}\cdot\text{h}/\mu\text{m}$.

A perda de capacidade ciclo à ciclo não pode ser atribuída apenas à presença de carbonato na superfície da amostra, uma vez que a amostra ciclada até o potencial superior de 4,0V, que também apresentou o evento no primeiro ciclo de carga, possui alto grau de reversibilidade na ciclagem.

[50_0]

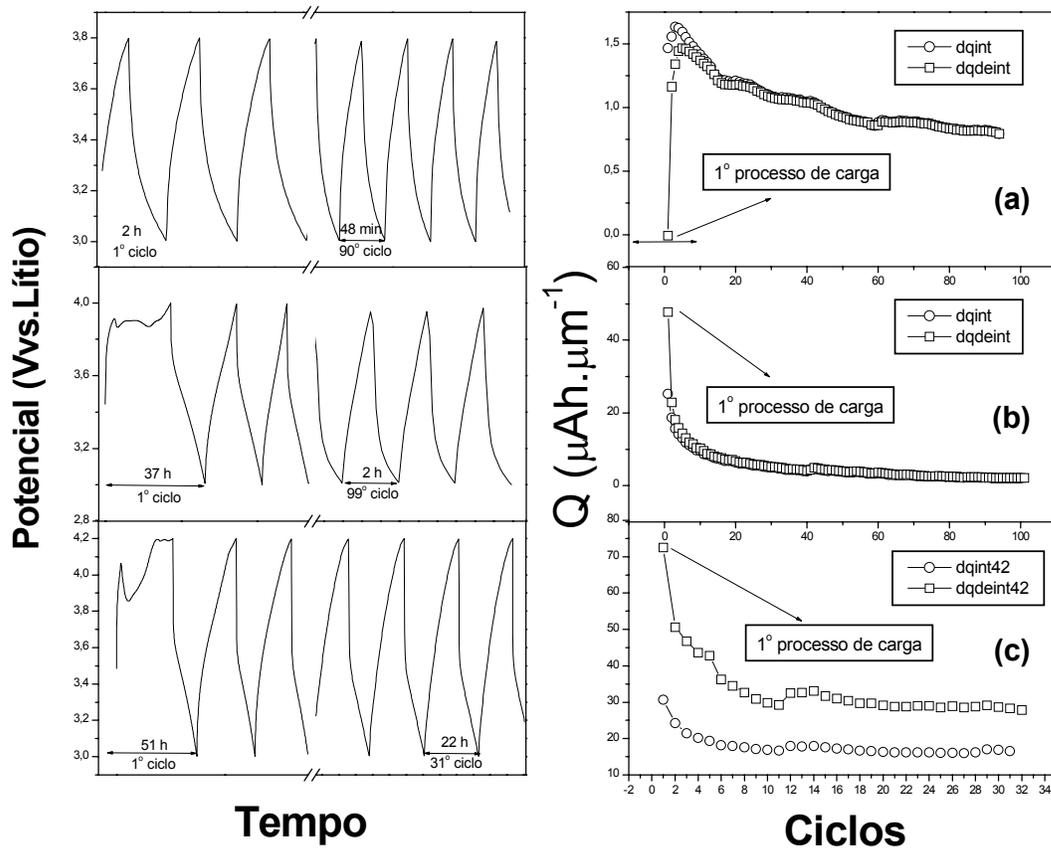


Figura 4.3: Cronopotenciogramas da amostra [50_0] com diferentes limites superiores de potencial. (a) 3,8V, (b) 4,0V, (c) 4,2V.

4.2.2 Efeito da variação da corrente

Dentre as amostras analisadas, a que apresentou alta capacidade de carga e alto grau de ciclabilidade (reversibilidade) foi a depositada nas condições [50_9]. Esta amostra foi testada quanto ao seu comportamento frente a diferentes densidades de corrente aplicadas.

As amostras foram cicladas (10 ciclos), galvanostaticamente, sob correntes de 1, 5, 10, 20 e 50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, retornando, respectivamente até 1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. A Figura

4.4 apresenta os perfis dos primeiros ciclos cronopotenciométricos, em diferentes correntes, para esta amostra [50_9]. O aumento e decréscimo do potencial, para todas as correntes, é monotônico.

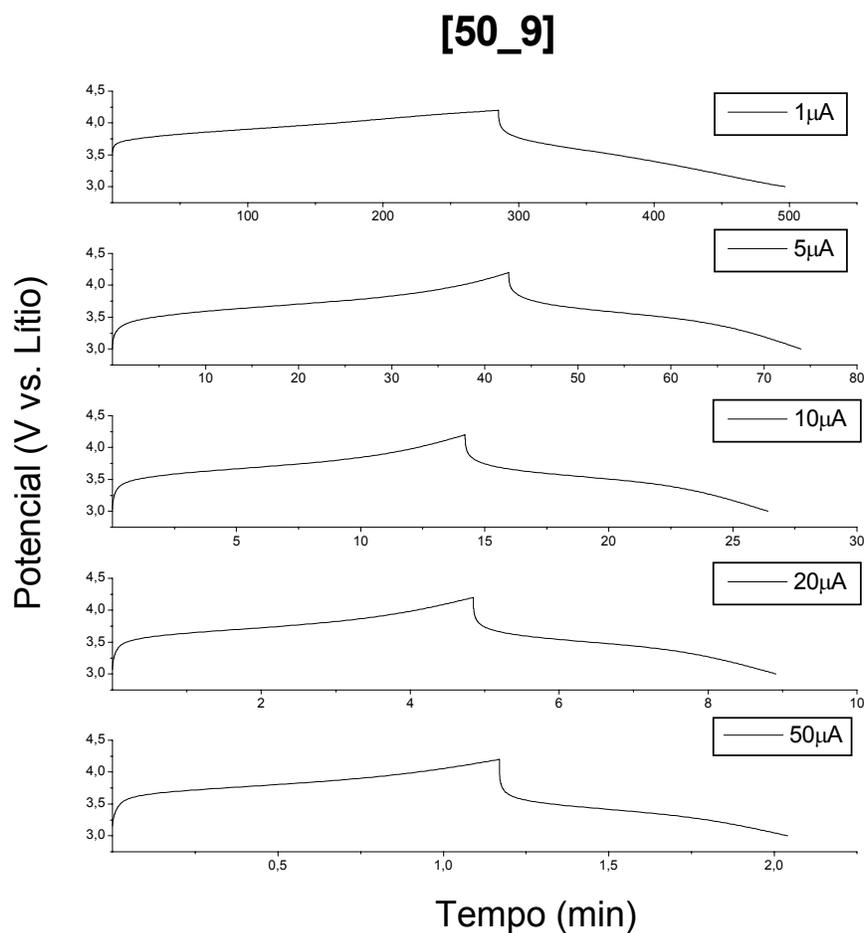


Figura 4.4: Curvas cronopotenciométricas da amostra [50_9] sob diferentes valores de corrente.

A capacidade de carga (Figura 4.5) diminui com o aumento da corrente, mas o grau de reversibilidade aumenta. Para a corrente de $1\mu\text{A}/\text{cm}^2$, similarmente ao perfil apresentado na Figura 4.2, a capacidade de carga tende a aumentar com a ciclagem. Mesmo após ciclar sob correntes maiores esse comportamento é novamente verificado, partindo de $10\mu\text{A}\cdot\text{h}/\mu\text{m}$ (2° ciclo) até $21\mu\text{A}\cdot\text{h}/\mu\text{m}$ (190° ciclo).

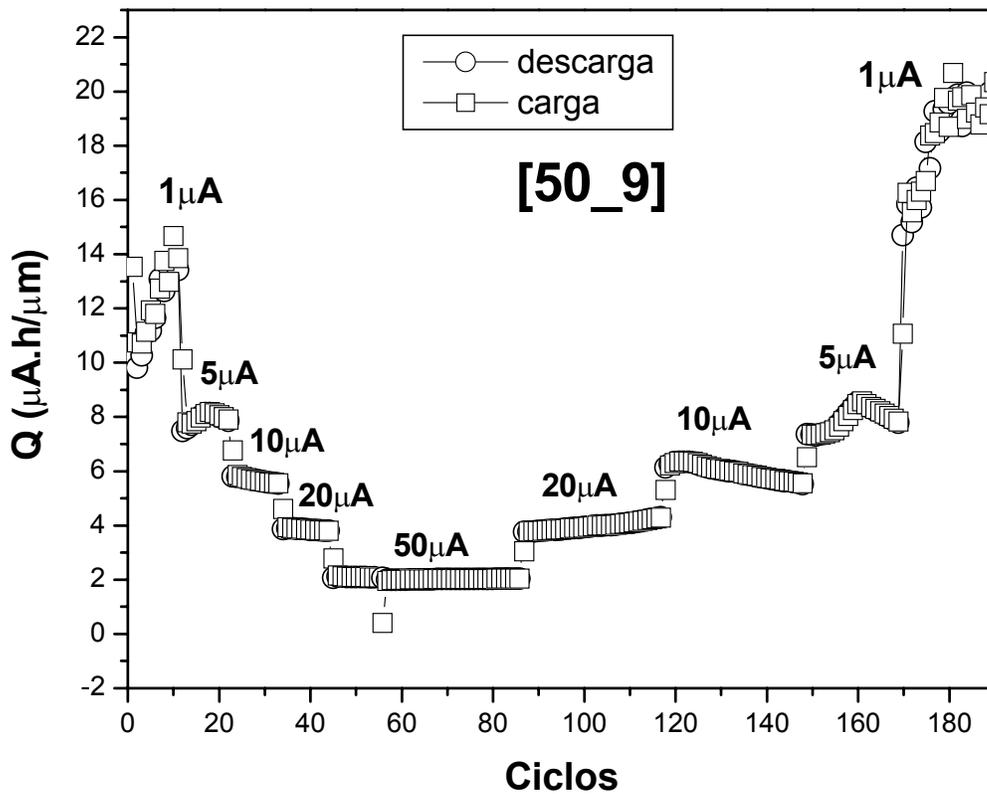


Figura 4.5: Capacidade de carga da amostra [50_9] em diferentes correntes aplicadas.

Note-se pela Figura 4.6 que a capacidade de carga descrece exponencialmente com o aumento da corrente aplicada.

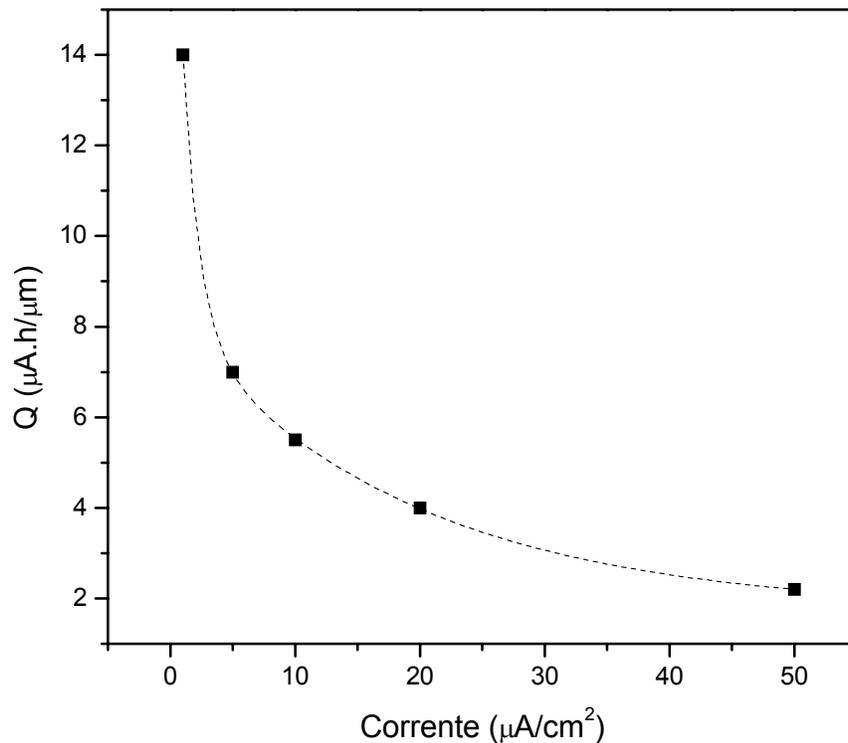


Figura 4.6: Capacidade de carga da amostra [50_9] versus a corrente aplicada ao eletrodo.

4.3 Eletrodo e letrocromico

Os filmes caracterizados opto-eletroquimicamente foram depositados segundo os parâmetros da primeira etapa de deposição [100_0, 100_9, 150_0, 150_9] (Tabela 2.1). No anexo 2 pode ser encontrado um trabalho que foi publicado relativos à esses resultados.

Foram caracterizadas as suas estruturas cristalinas (XRD) (Figura 4. 7), eletrônicas (XPS e UPS), e o comportamento opto-eletroquímico

Assim como para os filmes depositados pela 2ª etapa (Tabela 2.2), apenas um pico de difração referente à fase $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{O}_2$ aparece no difratograma, representando uma textura no filme.

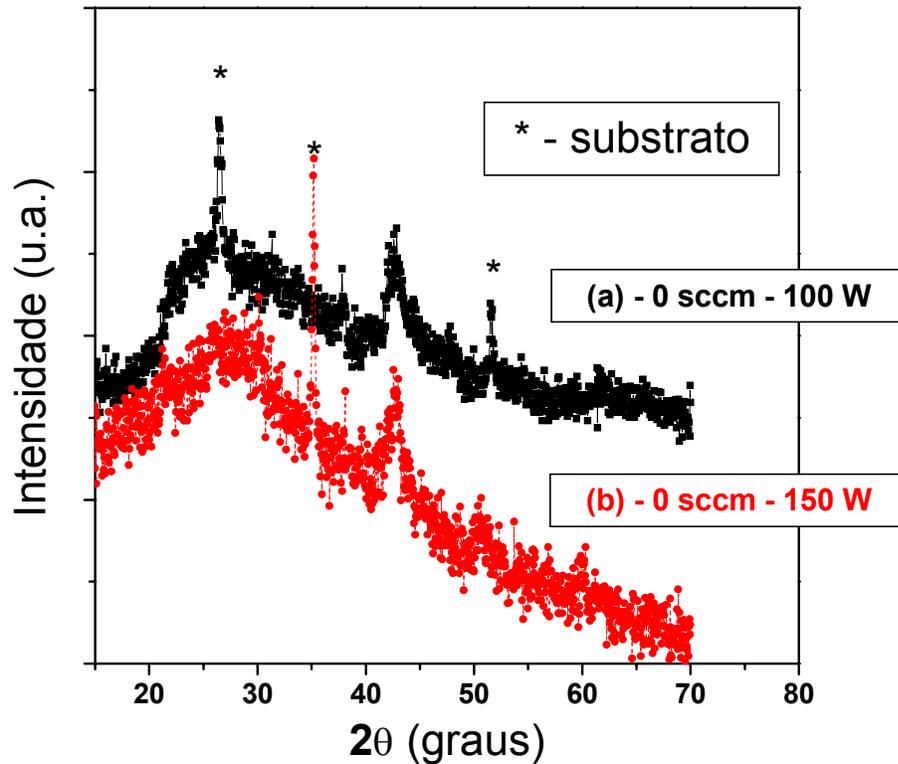


Figura 4. 7: Difratomogramas de raios-X de filmes de $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{O}_2$ depositados sob atmosfera sem a presença de O_2 (a) a 100W e (b) a 150W de potência de R.F..

As curvas de espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS) e ultra-violeta (UPS) (Figura 4. 8), detectaram elétrons referentes ao nível 3d do níquel apenas para as amostras depositadas a [100_0] e [150_9]. Este resultado indica uma dependência entre aparecimento de elétrons Ni3d e energia cinética dos átomos evaporados ("sputerados"), uma vez que o aumento dessa energia é diretamente proporcional ao aumento da potência de R.F. e inversamente proporcional à presença de oxigênio no momento da deposição.

Na Figura 4. 9 são mostrados as curvas de carga e descarga (ciclos voltamétricos) com as respectivas variações de transmitância ótica ($\lambda=632\text{nm}$). As amostras que apresentaram as maiores variações de carga bem como de

transmitância ótica são as que exibiram a presença dos elétrons Ni3d (Figura 4.8).

As eficiências electrocrômicas foram de $36 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$ para a amostra [100_0] e $28 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$ para a amostra [150_9].

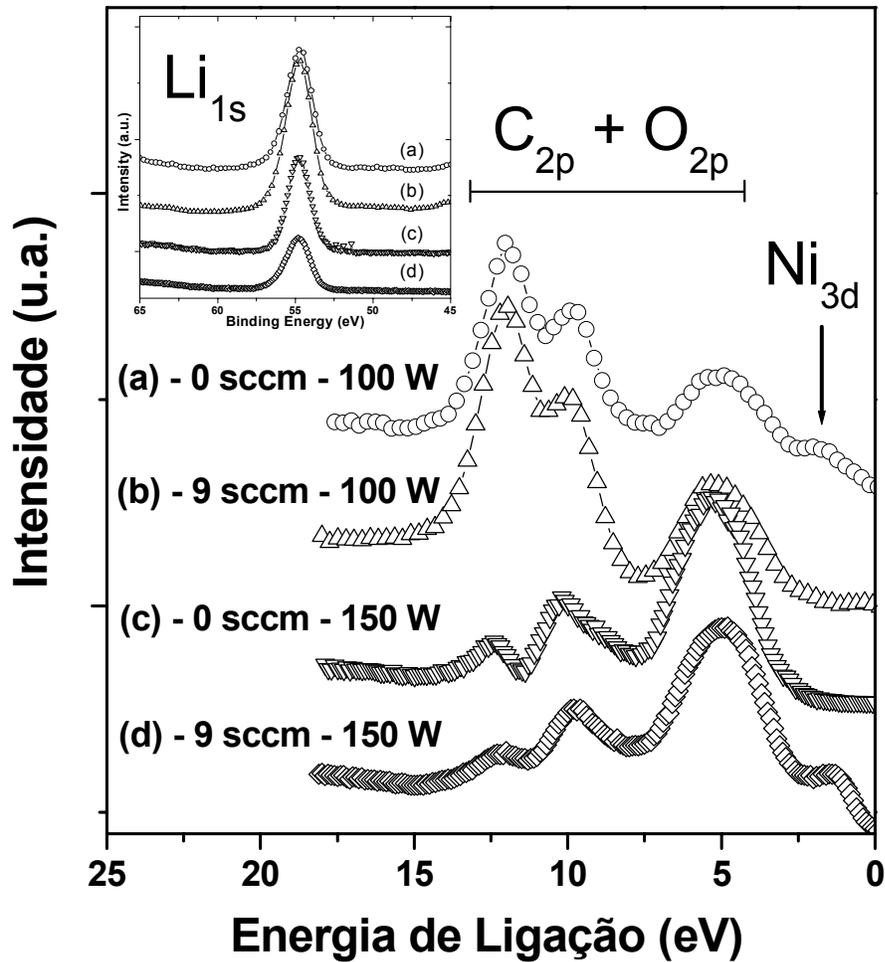


Figura 4. 8: Espectro da banda de valência obtidos por XPS e UPS de filmes de $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{O}_2$ depositados a: (a) [100_0], (b) [100_9], (c) [150_0] e (d) [150_9].

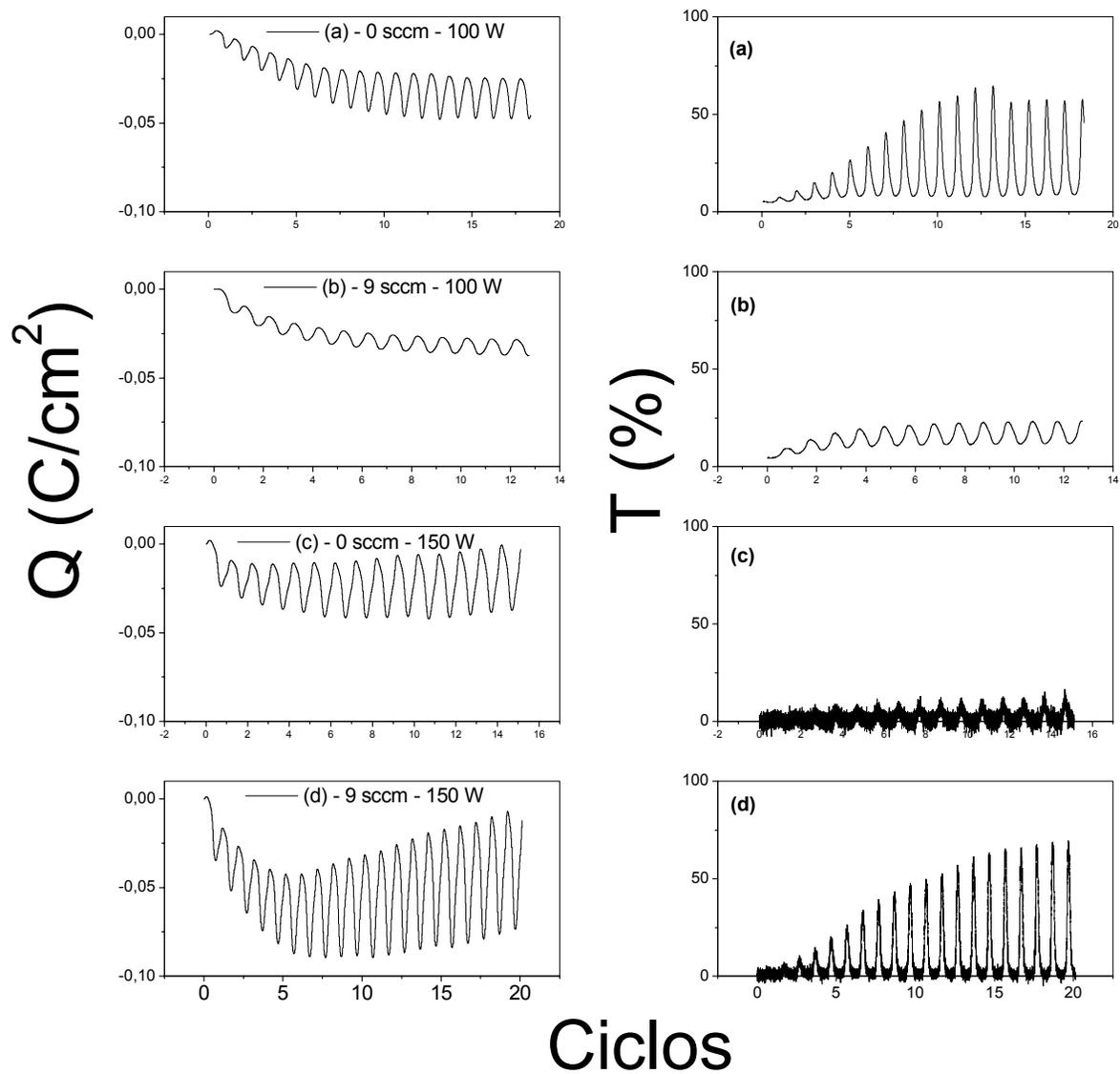


Figura 4. 9: Curvas de variação da carga (Q) e da transmitância (T) versus o número de ciclos eletroquímicos (Voltametria Cíclica).

4.4 Discussão e Conclusões do capítulo

Neste capítulo, apresentamos os resultados referentes ao comportamento eletroquímico das amostras. Como discutido anteriormente, as amostras apresentam uma camada contaminante superficial.

Seja qual for o arranjo da camada contaminante superficial nos filmes, é fato que todas as amostras exibem atividade eletroquímica. Sendo densa ou porosa esta camada age como um eletrólito interfacial (do inglês **SEI**), uma vez que permite a difusão dos íons de lítio através dela. Há que se considerar portanto que a difusibilidade dos íons de lítio, determinante na cinética de carga e descarga do eletrodo, não depende apenas da matriz de do filme LiNi_xO_y , mas do conjunto $\text{LiNi}_x\text{O}_y/\text{Li}_2\text{CO}_3$.

Apesar da camada contaminante eventualmente impor uma barreira à difusão iônica, viu-se no item 4.2 que os eletrodos exibem comportamentos eletroquímicos distintos, que são dependentes das condições de deposição (item 3.2.2).

Segundo Chang e colaboradores⁷⁵ a capacidade de carga de catodos de LiNiO_2 aumenta com a quantidade de lítio presente na amostra, mas depende também da contaminação com **carbonato de lítio**, que além de diminuir a massa ativa de material impõe efeitos capacitivos na superfície dos grãos.

A reversibilidade na intercalação e deintercalação iônica e a capacidade de carga do eletrodo foram as principais características investigadas ao se variar a potência de RF e o fluxo de oxigênio. Por este aspecto, as amostras depositadas **sem** fluxo de oxigênio [0] tiveram a pior performance. A amostra depositada sob a condição **[50_0]** possuiu alta capacidade de carga, se comparada com as demais, mas sua reversibilidade na ciclagem foi muito pobre. No gráfico da Figura 4.2 não é mostrado o momento onde o eletrodo “morre”, mas isso certamente teria acontecido com a continuidade da ciclagem. Já a amostra **[100_0]** a capacidade de carga é muito pequena ($<1\mu\text{Ah}\cdot\mu\text{m}^{-1}$), embora apresente boa reversibilidade.

As amostras depositadas **com** fluxo de oxigênio [9] apresentaram os melhores resultados do ponto de vista de eletrodos para baterias de íon lítio. A

amostra depositada sob a condição [50_9] possui capacidade de carga de $\sim 30 \mu\text{Ah} \cdot \mu\text{m}^{-1}$, e, além de possuir alto grau de reversibilidade, fornece mais íons de lítio para o dispositivo a cada ciclo. Esse comportamento é típico para eletrodos cujo condicionamento é essencial para a obtenção de melhor rendimento. Mais ainda, se considerarmos que em sistemas ion-lítio o contra eletrodo (anodo) é também um material de intercalação iônica, este comportamento em nada prejudicaria o dispositivo, uma vez que quanto mais ciclos de carga e descarga fossem impostos, mais capacidade possuiria o sistema. Na amostra [100_9] observou-se, apesar da grande perda de capacidade do primeiro ciclo, uma capacidade de carga próxima à $15 \mu\text{Ah} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ com alto grau de reversibilidade. Num hipotético dispositivo com carbono (grafite) como anodo, esta perda inicial seria utilizada para formação da camada SEI, a qual indisponibilizaria todo íon lítio reagido. No balanço final o dispositivo poderia operar exatamente com a mesma característica apresentada na Figura 4.2d.

Ainda que existam diferenças entre as curvas de capacidade de carga das amostras [50_9] e [100_9], conclui-se que a presença de fluxo de oxigênio no momento da deposição beneficia o comportamento eletroquímico dos eletrodos.

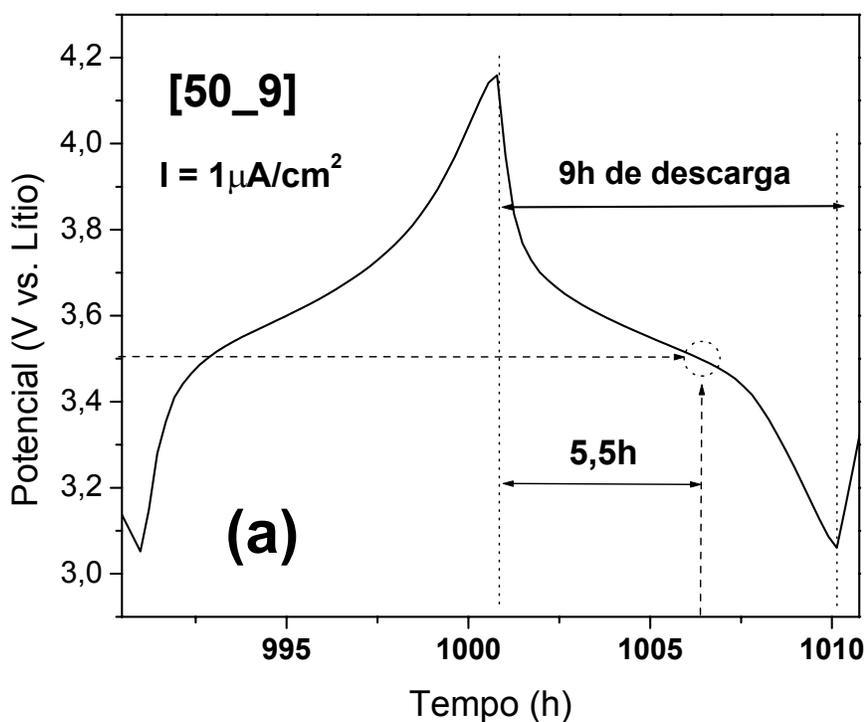
Na Tabela 3.4 (capítulo anterior) foram apresentadas as estequiometrias corrigidas dos filmes. A amostras depositadas **com** fluxo de oxigênio apresentaram maiores concentrações de oxigênio e maiores capacidades de carga. A amostra [50_9] possui maior quantidade de lítio do que a amostra [100_9], e maior capacidade de carga (Figura 4.10). Este resultado é concordante com o fato de que a capacidade de carga é maior quanto maior a concentração de lítio na amostra⁷⁵.

Como visto no capítulo anterior, o tamanho de grão das amostras depositadas **sob** fluxo de oxigênio é menor do que as depositadas **sem** fluxo, ainda que a diferença entre a amostra [50_9] e a [100_9] não seja desprezível. O grau de oxidação dos átomos de níquel nestas amostras é maior do que nas amostras **sem** fluxo, apesar de possuírem valor intermediário entre 2,5 e 3,0, uma vez considerado que o níquel no composto LiNiO_2 possui valência +3,0 e no composto NiO é +2,0. As amostras cujo comportamento eletroquímico foi

satisfatório para aplicação como eletrodos foram as que apresentaram: menor tamanho de grão, maior estado de oxidação e maior desordem estrutural local.

Na Figura 4.10 são apresentados os perfis de descarga eletroquímica das amostras depositadas nas condições [50_9] e [100_9]. O tempo de descarga, sob uma corrente de $1\mu\text{A}/\text{cm}^2$, é de aproximadamente 8 horas para a amostra [50_9] e de 4 horas para a amostra [100_9].

Num dispositivo estes eletrodos fornecerão todo este tempo de descarga elétrica se o potencial requerido for de 3,0V. Se os dispositivos requererem potenciais de trabalho maiores, por exemplo 3,5V, terão seu tempo de descarga diminuído como mostrado na Figura 4.10. Esta diminuição de tempo de descarga é particular para cada amostra. A capacidade de carga da amostra [50_9] (Figura 4.10a), tendo como limite de potencial 3,5V, é de aproximadamente 50% da capacidade de carga com limite de 3,0V. Já para a amostra [100_9] (Figura 4.10b) a capacidade de carga é 35% da capacidade com limite até 3,0V.



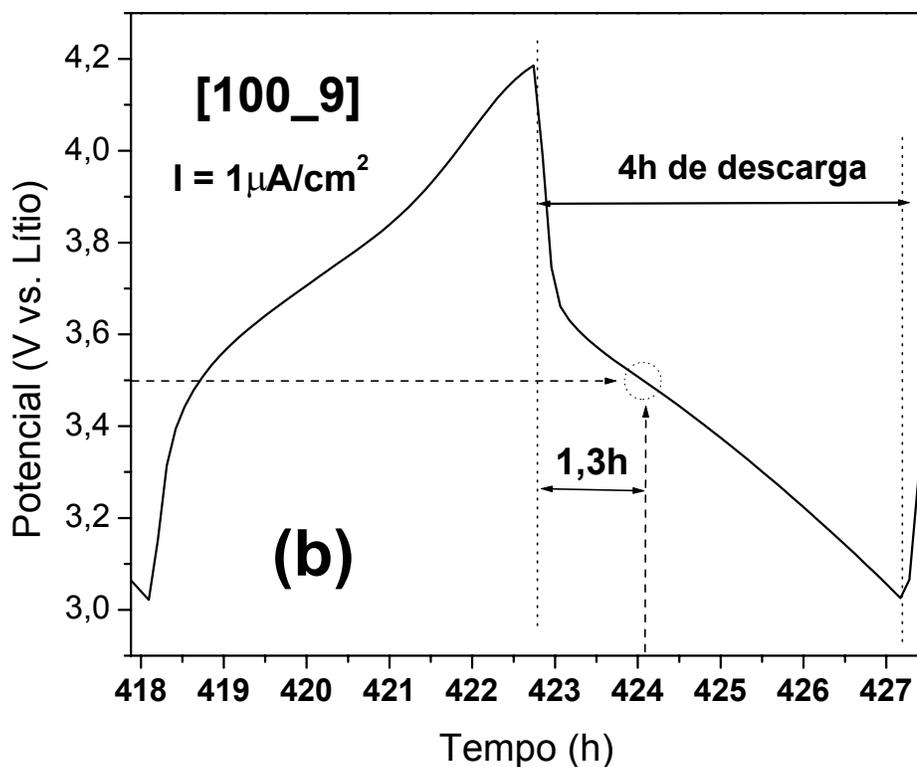


Figura 4.10: Perfil da descarga eletroquímica das amostras [50_9] e [100_9] sob corrente de $1\mu\text{A}/\text{cm}^2$. O círculo representa o valor da capacidade de carga em 3,5V.

Dentre todas as amostras analisadas a que se destaca, para aplicação como eletrodo (catodo) para microbateria, é a depositada nas condições [50_9]. De acordo com as conclusões do capítulo 3 esta amostra é a que mais se aproxima da fase LiNiO_2 , apresentando também o melhor comportamento eletroquímico.

Capítulo 5

5 Conclusões Gerais

O objetivo deste trabalho foi avaliar a potencialidade de filmes finos de óxido de níquel litiado como catodo em microbateria de íon lítio e elemento ópticamente ativo em dispositivos eletrocromicos.

Os filmes foram depositados pela técnica de “magnetron R.F. sputtering” em diferentes condições de deposição, a partir de alvo de LiNiO_2 sintetizado no laboratório. Para cada condição de deposição, foram estudadas as características estruturais de curto e longo alcance, a estrutura eletrônica, composição, bem como as propriedades eletroquímicas e optoeletroquímicas.

As principais conclusões obtidas no trabalho foram:

1) O material sintetizado para formação do alvo (originalmente um pó) foi caracterizado como sendo a fase hexagonal do composto LiNiO_2 , na estequiometria correta, e sem contaminantes. O comportamento eletroquímico da pastilha produzida com este material está de acordo com a literatura.

2) O alvo sintetizado apresentou inicialmente dois problemas: falta de estabilidade mecânica e contaminação com carbonato de lítio em deposições sucessivas. A utilização do aqui chamado “método da lama” para formação do alvo permitiu a formação de alvo mecanicamente estável; a utilização de um tempo longo de pré-sputtering do alvo garantiu a deposição a partir de material não contaminado por carbonato.

3) Todos os filmes apresentaram em sua composição Li, Ni e O, distribuídos homogeneamente na direção perpendicular ao substrato, exceção feita à região superficial. A razão Li:Ni:O presente em cada filme é fortemente dependente das condições de deposição. Os filmes depositados sob fluxo de oxigênio tem composição mais próxima do composto $\text{Li}_{1-\delta}\text{NiO}_2$.

4) As análises também indicaram a presença, em todas as amostras, de uma camada superficial de carbonato de lítio, provavelmente formada após a deposição, por contato com o CO₂ atmosférico.

5) As análises de XAS (XANES e EXAFS), realizadas na borda K do Ni, não são diretamente mascaradas pela presença desta camada contaminante, isenta de Ni. A análise XANES mostrou que o grau de oxidação dos átomos de Ni nas amostras depositadas sob fluxo de oxigênio é maior do que nas amostras na ausência deste gás; as análises XANES realizadas em amostras deintercaladas foram inconclusivas. A análise EXAFS indicou a possível presença de duas fases (NiO e LiNi_xO_y) nas amostras. A análise por XRD não permitiu determinar a presença de uma ou mais fases, dado que foi observado um único pico de difração consistente tanto com a presença de NiO como de LiNi_xO_y.

6) Todos os filmes apresentaram alguma atividade eletroquímica. Tomando por base a otimização do comportamento enquanto eletrodo para microbaterias, concluiu-se que os melhores parâmetros de deposição são: baixa potência de R.F. na presença de oxigênio na câmara durante o crescimento do filme. A amostra produzida nestas condições tem, comparativamente, menor tamanho de grão, e maior estado de oxidação do níquel. O estado de oxidação e o número de átomos na vizinhança do átomo absorvedor (amostra ciclada), para esta amostra, estão em conformidade com os resultados encontrados para o composto LiNiO₂.

7) A capacidade de carga do melhor eletrodo foi de 30μAh.μm⁻¹ sob corrente de 1μA. Esta capacidade de carga está na faixa de capacidades que vêm sendo obtidas em filmes finos.

6 Referências Bibliográficas

-
- ¹ Nagaura T. e K. Tozawa; Prog. Batt. Solar Cells, 9 (1990) 209.
- ² Li W., W. R. Mckinnon e J. R. Dahn; J. Electrochem. Soc., 141(1994) 2310.
- ³ Armand M.B. em *Fast Ion Transport in Solids*, G. van Nool (ed), North Holland, 1973, p. 685.
- ⁴ Johnson BA; White RE; J. of the Power Souces 70, (1998) 48.
- ⁵ <http://www.saftbatteries.com>, acessado em 20/08/2002.
- ⁶ Ohzuku T., Ueda A. e Nagayama M., J. Electrochem. Soc., 140 (1993) 1862
- ⁷ Xia Y. e Yoshio M.; J. Power Sources, 66 (1997) 129.
- ⁸ Striebel K. A., Deng C. Z., Wen S. J. E E. Cairns J.; J. Electrochem. Soc., 143, (1996)1821.
- ⁹ Lee S.J., Lee J.K., Kim D.W., Baik H.K., J. Electrochem. Soc., 143 (1996) L268.
- ¹⁰ Pistoia G.; Lithium Batteries - New Materials, Development and Perspectives; Elsevier, 1994.
- ¹¹ *Lithium Batteries*, Jean - Paul Gabano, Academic Press, 1983.
- ¹² *Intercalation in Layered Materials*, ed. by M.S.Dresselhaus, NATO ASI Series, 1986
- ¹³ Julien C. and Nazri G.A., *Solid-State Batteries*, Kluver Academic Pub., Ma, USA, 1994.
- ¹⁴ Granqvist C.G.; *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*; Elsevier, 1995.
- ¹⁵ <http://windows.lbl.gov>, acessado em 20-08-2002.
- ¹⁶ Lee E.S., DiBartolomeo D.L.; Solar Energy Materials & Solar Cells 71 (2002) 465.
- ¹⁷ Granqvist C.G., Azens A., Isidorsson J., Kharrazi M., Kullman L., Lindstrom T., Niklasson G.A., Ribbing C.G., Ronnow D., Stromme M., Veszelei M.; J. of Non-Crystalline Solids, 218 (1997) 279.

-
- ¹⁸ Alcantara R., Lavela P., Tirado J.L., Zhecheva E., Stoyanova R.; J. of Solid State Electrochem., 3(1999) 121.
- ¹⁹ Ceder G., Van der Van A.; Electrochim. Acta, 45 (1999) 131.
- ²⁰ Croguennec L., Pouillier C., Delmas C.; Solid State Ionics 135 (2000) 259.
- ²¹ Dahn J.R., Sacken U.von, Michal C.A., Solid State Ionics 44 (1990) 87.
- ²² Broussely M., Perton F., Labat J., Staniewin R. J., Romero A.; J. Power Sources, 43-44 (1993) 209.
- ²³ Yamada S., Fujiwara M., Kanda M.; J. of Power Sources 54 (1995) 209.
- ²⁴ Mashtev R.V., Zlatilova P., Manev V., Sato A.; J. of Power Sources 54 (1995) 329.
- ²⁵ Arai H., Okada S., Ohtsuka H., Ichimura M., Yamaki J.; Solid State Ionics 80 (1995) 261.
- ²⁶ Sun Y.K., Hwan I.O.; J. of Mat. Science Letters 16 (1997) 30-.
- ²⁷ Palacin M.R., Larcher D., Audemer A., Sac-Épée N., Amatucci G.G., Tarascon J.M; J. Electrochem. Soc., 144 (1997) 4226.
- ²⁸ Wang G.X., Zhong S., Brandhurst D.H., Dou S.X., Liu H.K.; J. of Power Sources 76 (1998) 14.
- ²⁹ Moshtev R., Zlatilova P., Vaselev S., Bakalova I., Kozawa A.; J. of Power Sources, 81-82 (1999) 434.
- ³⁰ Yang H.X., Dong Q.F., Hu X.H., Ai X.P., Li S.X.; J. of Power Sources 79 (1999) 256.
- ³¹ Maruta J., Yasuda H., Yamachi M.; J. of Power Sources 90 (2000) 89.
- ³² Delmas C., Peres J.P., Rougier A., Demourgues A., Weill F., Chadwick A., Broussely M., Perton F., Biensan Ph., Willmann P.; J. of Power Sources, 68 (1997) 120-.
- ³³ Balasubramanian M., Sun X., Yang X.Q., McBreen J.; J. Power Sources, 92 (2001) 1.
- ³⁴ Pickering I.J., George G.N., Lewandowski J. T., Jacobson A.J.; J. Am. Chem. Soc., 115 (1993) 4137.

-
- ³⁵ Rougier A., Chadwick A.V., Delmas C.; Nuclear Instr. and Methods in Physics Research B, 97 (1995) 75.
- ³⁶ Takano M., Kanno R., Takeda T.; Mat. Science and Eng. B, 63 (1999) 6-.
- ³⁷ The Electronic Structure and Chemistry of Solids; P. A. Cox; Oxford Science Publications; 1987.
- ³⁸ Nakai I., Takahashi K., Shiraishi Y., Nakagome T.; J. Phys. IV 7 (1997)
- ³⁹ Mansour A.N., Melendres C.A.; J. Phys. Chem. A, 102(1998) 65
- ⁴⁰ Elp J. van, Eskes H., Kuiper P., Sawatzky G.A.; Phys, Rev. B, 45 (1992) 1612
- ⁴¹ Mansour A. N., Yang X.Q., Sun X., McBreen J., Croguennec L., Delmas C.; J. Electrochem. Soc.,147 (2000) 2104.
- ⁴² Montoro L.A., Abbate M., Almeida E.C., Rosolen J.M.; Chem. Phys. Letters 309 (1999) 14
- ⁴³ Uchimoto Y., Sawada H., Yao T.; J. Power Sources 97-98 (2001) 326.
- ⁴⁴ Neudecker B.J., Zuhr R.A., Bates J.B.; J. Power Sources 81-82 (1999) 27
- ⁴⁵ Bates J.B., Dudney N.J., Neudecker B., Ueda A., Evans C.D.; Solid State Ionics, 135 (2000) 33.
- ⁴⁶ Neudecker B. J., Dudney N. J., Bates J. B.; J. Electrochem. Soc., 147 (2000) 517-523
- ⁴⁷ Yoon W.S., Ban S.H., Lee K.K., Kim K.B., Kim M.G., Lee M.J.; J.Power Sources, 97-97 (2001) 282.
- ⁴⁸ Wang G.X., Lindsay M.J., Ionescu M., Bradhurst D.H., Dou S.X., Liu H.K.; J. Power Sources, 97-98 (2001) 298.
- ⁴⁹ Yoshimura M., Han K.S., Tsurimoto S.; Solid State Ionics, 106 (1998) 39.
- ⁵⁰ Han K.S., Song S.W., Fujita H., Yoshimura M.; Solid State Ionics, 135 (2000) 273.
- ⁵¹ Benqlilou-Moudden H., Blondiaux G., Vinatier P., Levasseur A.; Thin Solid Films, 333 (1998) 16.

-
- ⁵² Campet G., Morel B., Bourrel M., Chabagno J.M., Ferry D., Garie R., Quet C.; *Mat. Science and Eng. B*, 8 (1991) 303.
- ⁵³ Rubim M., von Rottkay K., Wen S.J., Ozer N., Slack J.; *Solar Energy Mat. Solar Cells*, 54 (1998) 49.
- ⁵⁴ Michalak F., von Rottkay K., Richardson T., Slack J., Rubin M.; *Electrochim. Acta*, 44 (1999) 3085.
- ⁵⁵ Svegl F, Orel B, Kaucic V; *Solar Energy*, 68 (2000) 523.
- ⁵⁶ Arai H., Okada S., Ohtsuka H., Ichimura M., Yamaki J.; *Solid State Ionics* 80 (1995) 261.
- ⁵⁷ JCPDS, ficha 9-63
- ⁵⁸ Arai H., Okada H., Ohtsuka M., Ichimura M., Yamaki J.; *Solid State Ionics*, 80 (1995) 261.
- ⁵⁹ Polo da Fonseca C.N., Davalos J., Kleinke M., Fantini M.C.A., Gorenstein A.; *Journal of Power Sources*, 81-82 (1999) 575.
- ⁶⁰ Doolittle, L.R. *Nucl. Instrum. Meth. B*, 9(1985) 344.
- ⁶¹ <http://www.genplot.com>.
- ⁶² Pistoia G.; *Lithium Batteries - New Materials, Development and Perspectives*; Elsevier, 1994.
- ⁶³ Jean Paul Gabano, *Lithium Batteries*; Academic Press 1983.
- ⁶⁴ JCPDS, ficha 22-1189.
- ⁶⁵ JCPDS, ficha 9-63.
- ⁶⁶ Michalak F., Rottkay K. von, Richardson T., Slack J., Rubin M., *Electrochim. Acta* 44 (1999) 3085.
- ⁶⁷ Cullity B.D., *Elements of X-ray diffraction*, Adilson-Wesley, 1967.

-
- ⁶⁸Delmas C., Peres J.P., Rougier A., Demourgues A., Weill F., Chadwick A., Broussely M., Perton F., Biensan Ph., Willmann P.; J. Power Sources, 68 (1997) 120.
- ⁶⁹Pickering I.J., George G.N., Lewandowski J. T., Jacobson A.J.; J. Am. Chem. Soc., 115 (1993) 4137.
- ⁷⁰Ostrovskii D., Ronci F., Scrosati B., Facobsson P.; J. Power Sources, 94 (2001) 183.
- ⁷¹Matsumoto K., Kuzuo R., Takeya K., Yamanaka A.; J. Power Sources, 81-82 (1999) 558.
- ⁷²Arai H., Okada S., Ohtsuka H., Ichimura M., Yamaki J.; Solid State Ionics, 80 (1995) 261.
- ⁷³Yamada S., Jujiwara M., Kanda M.; Journal of Power Sources 54 (1995) 209.
- ⁷⁴Arai H.; Okada S.; Ohtsuka H.; Ichiumura M.; Yamaki J.; Solid State Ionics, 80 (1995) 261.
- ⁷⁵Chang C.C., Scarr N., Kurnta P.N.; Solid State Ionics 112 (1998) 329



ELSEVIER

Journal of Power Sources 97–98 (2001) 328–331

JOURNAL OF
**POWER
SOURCES**

www.elsevier.com/locate/jpowersour

Electronic structure of Li_xNiO_y thin films

A. Urbano^{a,*}, S.C. deCastro^a, R. Landers^a, J. Morais^a, A.D. Siervo^a,
A. Gorenstein^a, M.H. Tabacniks^b, M.C.A. Fantini^b

^aInstituto de Física (Gleb Wataghin), Universidade Estadual de Campinas, DFA/IFGW/UNICAMP,
CP 6165, CEP 13084-970 Campinas, SP, Brazil

^bInstituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brazil

Received 20 June 2000; accepted 7 January 2001

Abstract

In this work, thin films of Li_xNiO_y were deposited by rf reactive magnetron sputtering, from a LiNiO_2 target. The composition of the films was analyzed by Rutherford backscattering spectroscopy. The electronic structure was analyzed by photoelectron spectroscopy, using either X-ray ($\text{Al K}\alpha$) or synchrotron light (120 eV). X-ray diffraction showed a clear presence of Li_2CO_3 in the target material, after some deposition runs. The presence of superficial lithium carbonate was also evidenced, for all films. © 2001 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: Lithium nickel oxides; Microbatteries; Photoelectron spectroscopy; Thin films

1. Introduction

LiNiO_2 in powder form is one of the most studied materials for applications in lithium ion batteries [1,2]. However, the storage of this material in air can cause degradation, mainly by reaction with atmospheric CO_2 , and formation of Li_2CO_3 [3].

In thin film form, only a few studies have been reported [4–6]. In this work, Li_xNiO_y films were deposited by rf reactive magnetron sputtering. The samples were characterized by surface and bulk techniques, and the presence of superficial Li_2CO_3 was evidenced. The surface carbonate seems not to drastically affect the electrochemical performance of the film, but it acts de-intercalating lithium from the host material, which affect the charge capacity in secondary devices.

2. Experimental

The films were deposited by rf sputtering on tin dioxide/7059 corning glass substrates and on ultra dense amorphous carbon wafers. The target material was produced by heat treatment of $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mixture. The

final powder was cold pressed, in the dimensions of the target. The films were deposited in an oxygen plus argon atmosphere, under a 7×10^{-3} mbar total pressure. The oxygen flow (ϕ_{O}) was varied between 0 (pure Ar atmosphere) and 9.0 sccm, at room temperature. The power levels were either 100 or 150 W.

Rutherford backscattering spectroscopy (RBS) analysis was done using a 2.4 MeV He^+ beam, with scattering angles of 100 and 170° (α, α'). Photoelectron spectroscopy was used to investigate the core-level and valence band spectra of the different films. Some films were submitted to a constant current electrochemical deintercalation process in LiClO_4/PC , and cleaned by immersion in isopropyl alcohol before analysis. A pressed Li_2CO_3 sample, and a thermally oxidized nickel were also analyzed. The equipment was a VSW: HA100 using radiation $\text{Al K}\alpha$. The binding energies were referenced to the C 1s line of surface carbon taken as 284.6 eV. The pressure in the chamber was kept around 2×10^{-9} Torr. The valence band was also studied by photoelectron spectroscopy, at the TGM beamline (National Laboratory of Synchrotron Light, LNLS, Campinas, Brazil) using the surface science work station. The excitation energy was 120 eV.

The X-ray diffraction (XRD) measurements were performed on fresh synthesized LiNiO_2 powder or on the powder scratched from the target surface, after a few depositions. The diffractograms were obtained using Ni filtered Cu $\text{K}\alpha$ radiation.

* Corresponding author. Tel.: +55-19-7885411;

fax: +55-19-7885376.

E-mail address: aurbano@ifi.unicamp.br (A. Urbano).

3. Results and discussion

Fig. 1 presents the C 1s, O 1s and Ni 2p XPS spectra for films deposited under different conditions. The sample number indicates the deposition run, beginning with a fresh target (e.g. sample 1 was deposited at the first run; sample 8, at the eighth run). Spectra for deintercalated samples are also shown. Two main peaks are present at all the C 1s spectra (Fig. 1a). The peak located at ~ 290 eV is attributed to C in carbonate [7] (present at 289.9 eV at the Li_2CO_3 reference sample). The peak centered at 284.6 eV is assigned to hydrocarbon present in the residual gas of the analysis chamber.

The O 1s spectra (Fig. 1b) also present two peaks. For all samples, with the exception of the sample 8, the peak at higher energies is centered at $\sim 531.4/531.7$ eV, and is the characteristic of carbonate binding energies; the Li_2CO_3 control sample presents the single O 1s peak at 531.5 eV. This binding energy is dislocated to higher energies (532.6 eV) for sample 8; this shift is an indication of the presence of OH groups at the sample surface. The second O

1s peak is located at $\sim 529.3/530.1$ eV, at an energy characteristic of NiO [8,9].

The Ni $2p_{3/2}$ spectra (Fig. 1c) presents the well known double peaked lines, centered at ~ 855.4 and ~ 861.2 eV (satellite). These energies are characteristic of Ni valence state in Ni_2O_3 (855.8 and 861.4 eV) or $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (856.6 and 862.4 eV) and higher than the energies observed for NiO (854.5, 856.3) [10]. Interestingly, the deintercalated sample did not present any energy shift for core levels, in comparison with the as-grown sample (Fig. 1).

Fig. 2 presents the valence band spectra, at two different excitation energies. The Li 1s peak is centered at ~ 55 eV. This energy is characteristic of the presence of Li_2CO_3 [7], in accordance with the observations for the core level spectra. Also, the O 2s (energy range 18–32 eV) and the C 2p + O 2p lines (energy range 3.2–15 eV) presents a series of peaks that can be attributed to the carbonate. For the as-grown sample 8, the Ni 3d signal at ~ 1.0 eV (XPS and UPS data) is also present (see the spectrum for the nickel oxide sample, Fig. 2), but disappears for the deintercalated sample (UPS data).

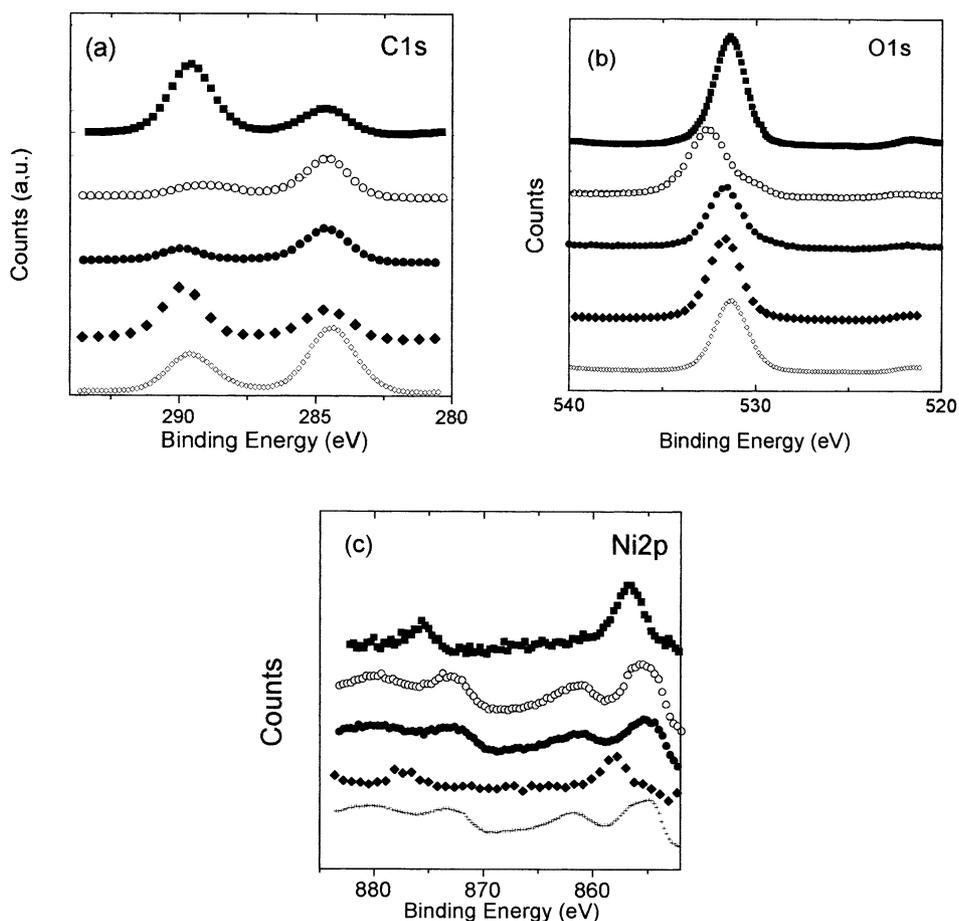


Fig. 1. Core level photoelectron spectra. Excitation energies: Al $K\alpha$ (1486.6 eV): (a) C 1s spectra; (b) O 1s spectra and (c) Ni 2p spectra (■) sample 2, film deposited at $P = 100$ W, O_2 flow = 9 sccm, as-grown; (○) sample 8, film deposited at $P = 150$ W, O_2 flow = 9 sccm, as-grown; (●) sample 8, film deposited at $P = 150$ W, O_2 flow = 9 sccm, de-intercalated; (◆) sample 1, film deposited at $P = 100$ W, without O_2 flow; (◇) Li_2CO_3 powder; (+) nickel oxide.

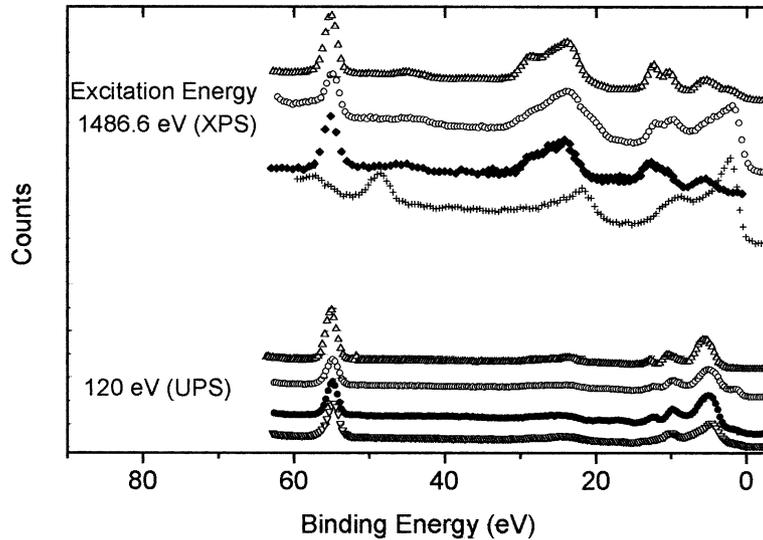


Fig. 2. Valence band photoelectron spectra at two different excitation energies: Al K α (1486.6 eV, upper spectra) and synchrotron radiation (120 eV, lower spectra). Samples: (Δ) sample 9, film deposited at $P = 150$ W, without O $_2$ flow during deposition; (\circ) sample 8, film deposited at $P = 150$ W, O $_2$ flow = 9 sccm, as-grown; (\bullet) sample 8, film deposited at $P = 150$ W, O $_2$ flow = 9 sccm, de-intercalated; (\blacklozenge) Li $_2$ CO $_3$ powder; (+) nickel oxide; (∇) LiNiO $_2$ powder.

Table 1
Atomic ratios ($\pm 20\%$) calculated from XPS data

Sample	Power of rf (W)	O 1s/C 1s	O 1s/CCO $_3$	O 1s/Ni 2p	O 2s/O 1s	Li 1s/O 1s
1	100	1.5	2.5	>100	0.7	1.6
2	100	1.6	2.2	>100	0.7	1.6
8	150	0.7	3.2	10	1.6	0.70
Deintercalated 8	150	0.6	2.6	22	1.5	0.80
9	150	1.6	2.3	31	1.4	1.05
Li $_2$ CO $_3$	–	0.94	2.5	–	0.80	1.2
Ni $_{\text{oxid}}$	–	0.75	–	3.2	1.1	–

Table 1 presents the atomic ratios, calculated from the XPS data. The huge O 1s/Ni 2p values can be explained only if the sample surface is dominated by carbonate compounds. On the other hand, Fig. 3 presents a characteristic RBS spectra. The carbon pre-peak, located at 0.60 MeV, is well separated from the main substrate signal. Also, the oxygen signal presents a non-statistical bump, located at 0.86 MeV. These two features are a clear indication of the presence of a carbon–oxygen compound located at the sample surface. The O/Ni ratio, calculated from this data, is 2.3 (sample 2); the values obtained from XPS data (Table 1) are much higher, which is compatible with the fact that XPS is a surface technique in contrast to the bulk character of the RBS technique.

Fig. 4 presents the XRD data from the LiNiO $_2$ powder, which was used to construct the target for film deposition. The experiments were performed both from a fresh synthesized powder (Fig. 4a) and from the powder scratched from the target surface, after a few depositions (Fig. 4b). A clear

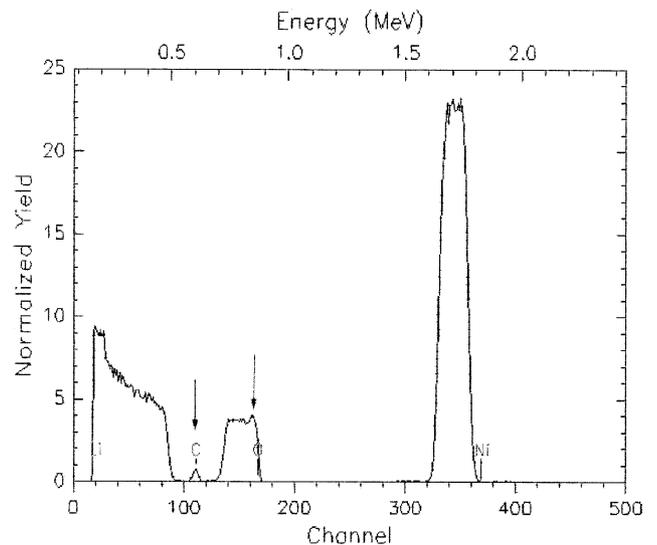


Fig. 3. RBS spectrum, sample 2.

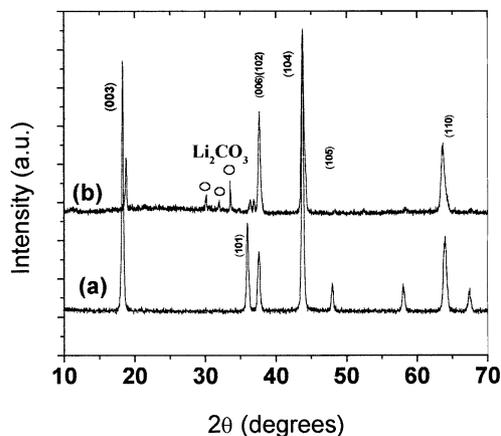


Fig. 4. XRD from (a) a fresh LiNiO₂ powder and (b) powder scratched from the surface of the target, after a few depositions. The Li₂CO₃ diffraction peaks are indicated by the open circles around $2\theta = 30^\circ$.

presence of Li₂CO₃ is seen in the diffractogram relative to the bombarded target.

The main conclusion, from these data, is that LiNiO₂ is a very sensitive material to C–O atmosphere. The sputtering process, even from a carbonate-contaminated target, can destroy the carbonate groups, and the main compound present in the films are carbonate-free. After deposition,

the films react with air, and a thin Li₂CO₃ layer is formed, but only at the sample surface. The electrochemical process, or the cleaning process, is unable to destroy, or can reconstruct, this superficial carbonate layer..3

References

- [1] C. Delmas, J. Peres, A. Rougier, A. Demourgues, F. Weill, A. Chadwick, M. Broussely, F. Pertion, Ph. Biensan, P. Willmann, *J. Power Sources* 54 (1995) 329.
- [2] M. Broussely, P. Biensan, B. Simon, *Electrochim. Acta* 45 (1999) 3–22.
- [3] K. Matsumoto, R. Kuzuo, K. Takeya, A. Yamanaka, *J. Power Sources* 81/82 (1999) 558–561.
- [4] M. Rubin, S.-J. Wen, T. Richardson, J. Kerr, K. von Rottkay, J. Slack, *Solar Energy Mater. Solar Cells* 54 (1998) 59.
- [5] H. Benqlilou-Moudenn, G. Blondiaux, P. Vinatier, A. Levasseur, *Thin Solid Films* 333 (1998) 16–19.
- [6] K. Yamada, N. Sato, T. Fujino, C.G. Lee, I. Uchida, J.R. Selman, *J. Solid State Electrochem.* 3 (1999) 148–153.
- [7] S. Thomas, P.M.A. Sherwood, *Surf. Interface Anal.* 20 (1993) 595–599.
- [8] J. Chastain (Ed.), *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin Elmer, Eden Prairie, USA.
- [9] F. Parmigiani, L. Sangaletti, *J. Electron Spect. Rel. Phen.* 98/99 (1999) 287–302.
- [10] K.S. Kim, N. Winograd, *Surf. Sci.* 43 (1974) 625–643.



Electrochromism in lithiated nickel oxide films deposited by rf sputtering

A. Urbano ^{a,*}, F.F. Ferreira ^b, S.C. deCastro ^a, R. Landers ^a, M.C.A. Fantini ^b,
A. Gorenstein ^a

^a *DFA/IFGW/UNICAMP, CP 6165, 13081-970 Campinas, SP, Brazil*

^b *Instituto de Física, USP, CP 66318, 05389-970 São Paulo, SP, Brazil*

Received 22 August 2000; received in revised form 2 November 2000

Abstract

Lithiated nickel oxide films were deposited by rf sputtering from an LiNiO₂ target. Different samples were obtained by changing the deposition atmosphere or rf power during deposition, all other parameters remaining constant. The electrochemical/electrochromic performance during lithium extraction/insertion was investigated using aprotic electrolytes, over the whole stability range of the electrolyte.

The results showed that all films, independent of the deposition conditions, were electrochemically active. Films deposited under pure Ar atmosphere and high rf power or under Ar + O₂ atmosphere and low power did not present significant electrochromic activity, and the valence band photoelectron spectrum did not show the presence of the Ni 3d line for the as-grown samples. In contrast, samples deposited under Ar + O₂ atmosphere and high power, or pure Ar atmosphere and low power showed a 70% transmittance change, and a stable voltammetric profile after some cycles. For these samples, the valence band photoelectron spectrum clearly presented the Ni 3d line. The electron population at the Ni 3d levels in the as-grown state seems to be responsible for the electrochromic ability. © 2001 Elsevier Science Ltd. All rights reserved.

Keywords: Electrochromism; Lithium nickel oxide; Photoelectron spectroscopy; Films; Intercalation

1. Introduction

Non-lithiated nickel oxide films [1] have been extensively studied as optically active materials in electrochromic devices, due to the optical balance existing between this material and the transition metal oxides of column VI of the periodic table (mainly WO₃ and MoO₃). Most of the work has been done in aqueous, liquid electrolytes (normally KOH) in spite of the poor stability of these materials in aqueous basic media [2]. In order to use nickel oxide for the counter electrode in

lithium insertion devices with MoO₃ or WO₃ cathodes, its behavior in lithium containing electrolytes has to be investigated [3,4].

On the other hand, charge balance is an important factor in rocking-chair electrochromic devices with good performance, and the use of lithiated metal oxide thin films as one of the active electrodes can contribute to optimizing this factor. Very few studies have been published on the deposition of lithiated nickel oxides [5–8] or their electrochromic properties [5,6,9].

In this study, Li_xNiO_y thin films were deposited by rf reactive magnetron sputtering. The electrochemical/electrochromic properties were investigated by cyclic voltammetry, in the potential range 1.0–4.2 V vs Li, which corresponds to the electrolyte stability range.

* Corresponding author. Fax: +55-19-7885376.

E-mail address: aurbano@ifi.unicamp.br (A. Urbano).

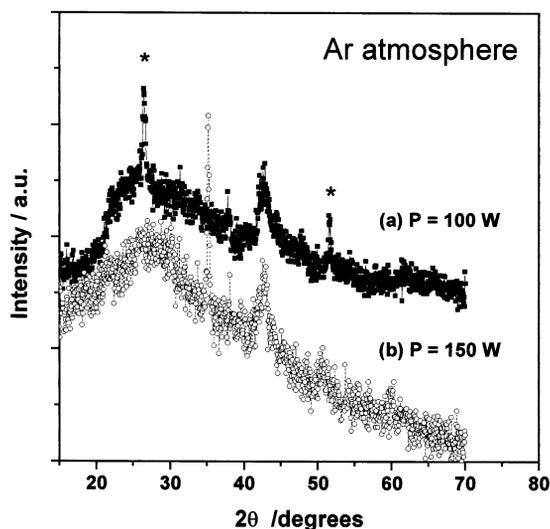


Fig. 1. Diffractograms of the samples deposited in a pure Ar atmosphere, and different power levels: (a) $P = 100$ W; and (b) $P = 150$ W. The peaks marked with asterisk are from the substrate ($\text{SnO}_2/\text{glass}$).

Further, valence band photoelectron spectroscopy experiments were performed, with the aim of contributing to the understanding of the electrochromism presented by nickel oxide compounds.

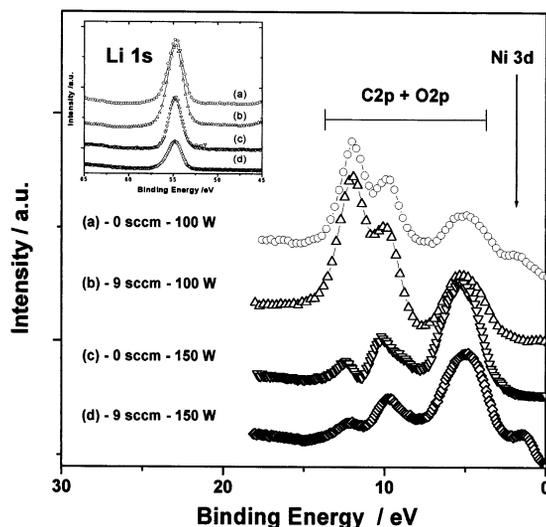


Fig. 2. Valence band photoelectron spectra. Excitation energies: $E = 1486.6$ eV (curves (a) and (b)) or $E = 120$ eV (curves (c) and (d)). Curves (a) and (b) refer to samples deposited with $P = 100$ W, in a pure Ar atmosphere or with $\text{Ar} + \text{O}_2$, respectively. Curves (c) and (d) refer to samples deposited with $P = 150$ W, in a pure Ar atmosphere or with $\text{Ar} + \text{O}_2$, respectively. Inset: Li 1s level.

2. Experimental

The films were deposited by rf magnetron sputtering. The target material was produced by heating a mixture of $\text{LiOH}(\text{H}_2\text{O})$ and $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2(6\text{H}_2\text{O})$. The final powder was cold pressed to the dimensions of the target. No binding agent was used.

With the aim of varying the metal oxidation state, the films were deposited under Ar or $\text{Ar} + \text{O}_2$ atmosphere. In this last case, the O_2 flow (ϕ) was maintained at 9 sccm. The rf power (P) was either 100 or 150 W, all other deposition parameters were constant. The total pressure during deposition was 7.7×10^{-3} mbar. The target/substrate distance was 10 cm.

At $P = 150$ W, the target presented cracks after some runs. The presence of Li_2CO_3 was also detected in the target material, in spite of the carbonate-free original LiNiO_2 powder [10]. At $P = 100$ W, the target was stable. Film thickness was 3000 ± 100 Å.

The X-ray diffraction (XRD) measurements were done using monochromatic $\text{CuK}\alpha$ radiation (1.2 kW, $\lambda \approx 1.54$ Å), step scanning of 0.05° and counting time of 10 s.

The photoelectron spectroscopy experiments were performed using a VSW-HA100 equipment, and $\text{AlK}\alpha$ radiation. The binding energies were referenced to the C 1s line of surface carbon taken as 284.6 eV. The pressure in the chamber was kept around 2×10^{-9} Torr. The valence band was also studied by photoelectron spectroscopy, at the TGM beam line (National Laboratory of Synchrotron Light, LNLS, Campinas, Brazil) using the Surface Science Work Station. The excitation energy was 120 eV. The composition of the films was determined by Rutherford backscattering spectroscopy (RBS) and nuclear reaction analysis (NRA).

The electrochemical experiments were performed by cyclic voltammetry, using a three-electrode cell (Li foil as reference and counter electrodes) containing two parallel, glass windows. The electrolyte was PC/LiClO_4 (1 M). The cell was assembled in an Ar dry-box, and sealed.

The monochromatic transmittance was followed in situ, using an He–Ne laser beam ($\lambda = 632.8$ nm) and a photodiode. For calibration, the transmittance of the cell + electrolyte was considered 100%.

3. Results

Fig. 1 presents the XRDs of two as-grown samples, deposited without O_2 in the deposition chamber, but with different rf power. Both diffractograms, as well as the ones related to all other samples discussed in this work, present a broad band centered at $2\theta \approx 43^\circ$, which can be assigned either to the (012) diffraction line of the hexagonal NiO [11] or the (104) line of LiNiO_2 [12].

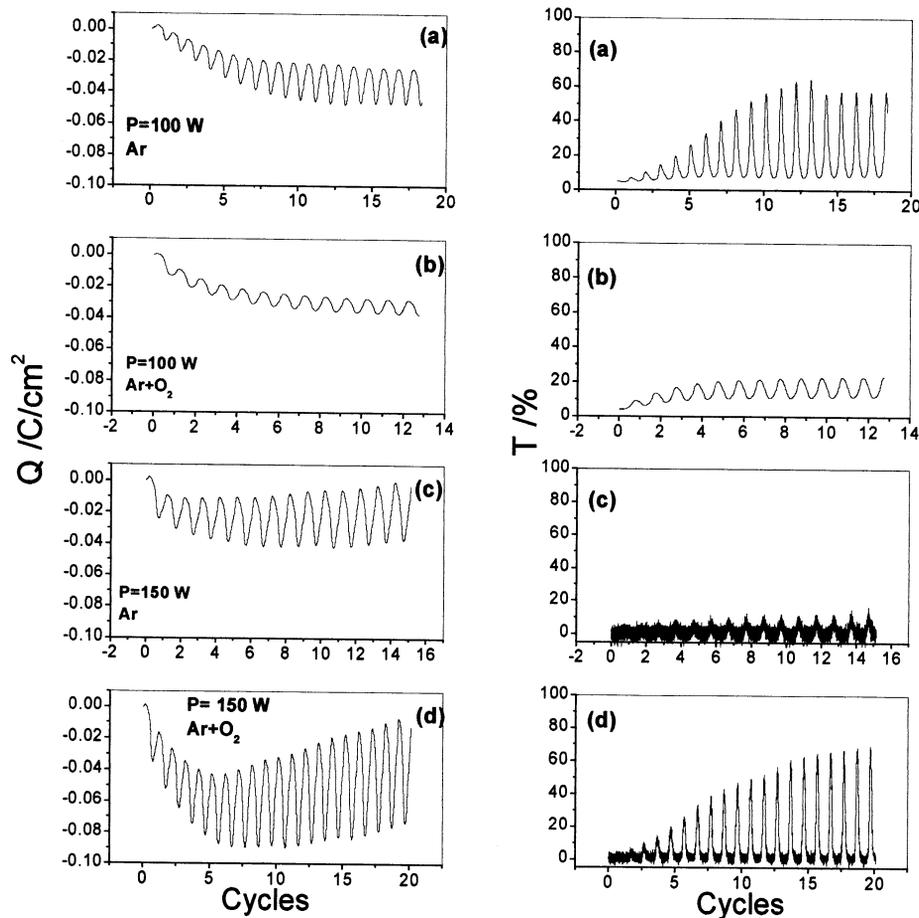


Fig. 3. Charge capacity (left side) and transmittance changes (right side, $\lambda = 632$ nm) vs cycle number. Graphs (a) and (b) refer to samples deposited with $P = 100$ W, in a pure Ar atmosphere or with Ar + O₂. Graphs (c) and (d) refer to samples deposited at $P = 150$ W, in a pure Ar atmosphere or with Ar + O₂, respectively.

This band was also observed by Michalak et al. [6]. In the diffractogram of the sample deposited at $P = 150$ W, other diffraction peaks were observed at $2\theta \approx 35^\circ$ and $2\theta \approx 60^\circ$ that cannot be attributed to any nickel oxide but can be related to Li₂O₂ [13], indicating that at high power levels other phases are obtained. These lines are not seen in the diffractograms of samples deposited at low power. The composition of the sample deposited at $P = 100$ W, in pure Ar atmosphere, was Li_{0.52}NiO_{2.1}, as identified by RBS. The sample deposited at the same power, but under Ar + O₂, had the composition Li_{0.82}NiO_{2.3}.

The core level photoelectron spectroscopy results have been discussed elsewhere [10]. The valence band spectra are presented in Fig. 2. The spectra were acquired at two different excitation energies ($E = 1486.6$ eV for samples deposited at $P = 100$ W and $E = 120$ eV for samples deposited at $P = 150$ W). The inset presents the Li 1s level, observed for all samples at ~ 55 eV. A

series of peaks are present in the energy range 3.2–15 eV (C 2p + O 2p levels) that have been assigned to the presence of Li₂CO₃ [14]. This result indicates the presence of superficial lithium carbonate in all samples. The core level O 1s results are consistent with this interpretation [10]. In the spectra of samples deposited at low P and a pure Ar atmosphere (Fig. 2a) or high P and with oxygen in the deposition atmosphere (Fig. 2d), the Ni 3d signal at ~ 1.0 eV is present. In all the other spectra, this signal is absent.

The samples were submitted to electrochemical cycling in the potential range 1.0–4.2 V. The full optical transmittance changes are attained after a conditioning process, as was observed by other authors [15]. Fig. 3 presents both the transmittance and the charge changes, for the first cycles. For the samples deposited at low P , lithium ions are inserted irreversibly at the first cycles, and do not participate in the electrochemical/electrochromic process, being incorporated into the oxide

structure (Fig. 3a and b, left side). The reversible charge capacities are 23 mC cm^{-2} (sample deposited in pure Ar atmosphere) and 9 mC cm^{-2} (sample deposited in Ar + O₂ atmosphere). For the samples deposited at high P , after the conditioning process, all lithium inserted in the structure could be reversible extracted (Fig. 3c and d, left side). The reversible charge capacities are 37 mC cm^{-2} (sample deposited in pure Ar atmosphere) and 63 mC cm^{-2} (sample deposited with Ar + O₂ atmosphere). In spite of these higher charge capacity values, the sample deposited with pure Ar atmosphere and high P did not present any electrochromic effect (Fig. 3c, right side). Samples deposited at low P and with pure Ar atmosphere (Fig. 3a) or at high P with oxygen in the deposition atmosphere (Fig. 3d) present the highest optical changes, at this wavelength. In order to attain the maximum transmittance changes, the sample deposited at low P and in pure Ar atmosphere has to be cycled in the whole

potential range (Fig. 4a), but the potential range can be limited to lower anodic potentials for the sample deposited at high P with Ar + O₂ atmosphere (Fig. 4d), indicating a higher kinetics for the electrochemical lithium extraction process for this sample. The electrochromic efficiencies, calculated from the data presented in Fig. 4, are $36 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$ (sample deposited at low P and in pure Ar atmosphere) and $28 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$ (sample deposited at high P with Ar + O₂ atmosphere).

Comparing the data obtained in the optoelectrochemical measurements, and the spectroscopic data, it can be suggested that the initial electronic state determines the optoelectrochemical behavior. The samples that presented the electrochromic effect also presented an electron population at the Ni 3d levels in the as-grown state. The opposite is verified for the optically passive samples, even in the case of high charge capacity samples.

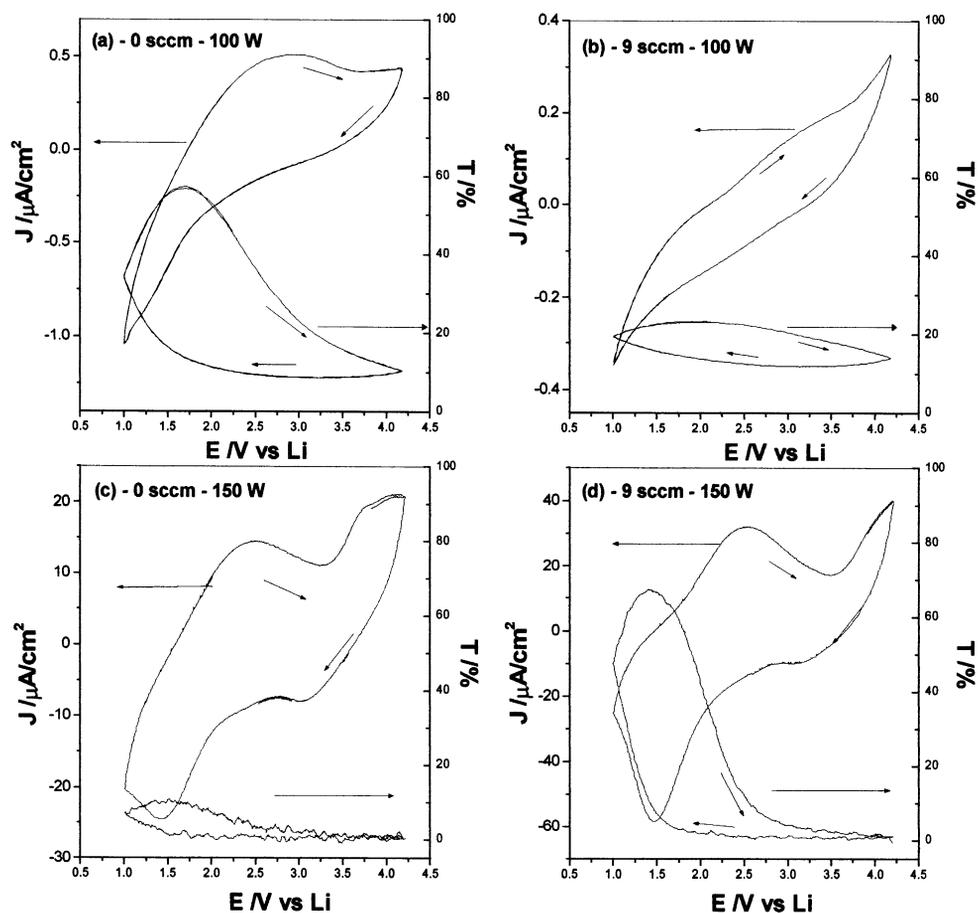


Fig. 4. Potentiodynamic profiles and associated transmittance changes ($\lambda = 632 \text{ nm}$) Graphs (a) and (b) refer to samples deposited at $P = 100 \text{ W}$, in a pure Ar atmosphere or with Ar + O₂. Graphs (c) and (d) refer to samples deposited at $P = 150 \text{ W}$, in a pure Ar atmosphere or with Ar + O₂.

4. Conclusions

Li_xNiO_y thin films can be deposited by rf sputtering from a LiNiO_2 target. By changing the deposition parameters, optically passive or active electrochromic films are obtained. The results indicate that the optoelectrochemical behavior could be dictated by the initial electronic state. The electron population at the Ni 3d levels in the as-grown state seems to determine the optoelectrochemical behavior during the ion/electron intercalation process.

Acknowledgements

The authors thank Dr M.H. Tabacniks for providing the RBS and NRA analysis. Financial support was provided by FAPESP under contract 99/11126-6. CAPES and FAPESP are thanked for studentships to A.U. and F.F.F., respectively.

References

- [1] C.G. Granqvist, *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*, Elsevier Science, Amsterdam, 1995.
- [2] S.I. Cordoba de Torresi, A. Gorenstein, R.M. Torresie, M.V. Vazquez, *J. Electroanal. Chem.* 318 (1991) 131.
- [3] S. Passerini, B. Scrosati, A. Gorenstein, A.M. Andersson, C.G. Granqvist, *J. Electrochem. Soc.* 136 (1989) 3394.
- [4] S. Passerini, B. Scrosati, A. Gorenstein, *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990) 3297.
- [5] M. Rubin, S.-J. Wen, T. Richardson, J. Kerr, K. von Rottkay, J. Slack, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 54 (1998) 59.
- [6] F. Michalak, K. von Rottkay, T. Richardson, J. Slack, M. Rubin, *Electrochim. Acta* 44 (1999) 3085.
- [7] F. Svegl, B. Orel, V. Kauci, *Sol. Energy* 68 (2000) 523.
- [8] H. Benqlilou-Moudden, G. Blondiaux, P. Vinatier, A. Levasseur, *Thin Solid Films* 333 (1998) 16.
- [9] G. Campet, B. Morel, M. Bourrel, J.M. Chabagno, D. Ferry, R. Garie, C. Quet, C. Geoffroy, J.J. Videau, J. Portier, C. Delmas, J. Salardenne, *Mater. Sci. Engng. B8* (1991) 303.
- [10] A. Urbano, S.C. de Castro, R. Landers, J. Morais, A.D. Siervo, A. Gorenstein, M.H. Tabacniks, M.C.A. Fantini, *J. Power Sources*, in press.
- [11] JCPDS, file 22-1189.
- [12] JCPDS, file 9-63.
- [13] JCPDS, file 9-355.
- [14] S. Thomas, P.M.A. Sherwood, *Surf. Interface Anal.* 20 (1993) 595.
- [15] M. Kitao, S. Yamada, S. Yoshida, H. Akram, K. Urabe, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 25 (1992) 241.