



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA

---

**DANIEL ANDRES SANCHEZ LOPEZ**

**FILMES FINOS DE ÓXIDOS TERNÁRIOS LITIADOS  
*Li(NiCoMn)O<sub>2</sub>* DEPOSITADOS POR RF MAGNETRON  
SPUTTERING**

Londrina, PR

---

2018

**DANIEL ANDRES SANCHEZ LOPEZ**

**FILMES FINOS DE ÓXIDOS TERNÁRIOS LITIADOS  
*Li(NiCoMn)O<sub>2</sub>* DEPOSITADOS POR RF MAGNETRON  
SPUTTERING**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós  
Graduação em Física da Universidade estadual  
de Londrina como parte dos requisitos para  
obtenção do título de Mestre em física.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Urbano

Londrina, PR

2018

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

Lopez, Daniel Andres Sanchez.

FILMES FINOS DE ÓXIDOS TERNÁRIOS LITIADOS  $\text{Li}(\text{NiCoMn})\text{O}_2$  DEPOSITADOS POR RF MAGNETRON SPUTTERING / Daniel Andres Sanchez Lopez. - Londrina, 2018.  
108 f.

Orientador: Alexandre Urbano.

Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física, 2018.  
Inclui bibliografia.

1. Óxido ternário - Tese. 2. Bateria de íons de Lítio - Tese. 3. Planejamento fatorial - Tese. 4. RF Magnetron Sputtering. - Tese. I. Urbano, Alexandre. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

**DANIEL ANDRES SANCHEZ LOPEZ**

**FILMES FINOS DE ÓXIDOS TERNÁRIOS LITIADOS  
*Li(NiCoMn)O<sub>2</sub>* DEPOSITADOS POR RF MAGNETRON  
SPUTTERING**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Física da Universidade estadual de Londrina como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em física.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Urbano  
Universidade Estadual de Londrina - UEL

---

Prof. Dr. Paulo Rógeiro Catarini da Silva  
Universidade Estadual de Londrina - UEL

---

Prof. Dr. Luis Henrique Amorin  
Universidade Tecnológica Federal Do  
Paraná- UTFPR

Londrina-PR, 26 de outubro de 2018.

*Dedico este trabalho à Deus, à minha família,  
à meu Avô Alfonso Lopez por seus conselhos  
e a todos que Contribuíram para culminação  
desta meta.*

## **AGRADECIMENTOS**

Neste trabalho quero agradecer a muitas pessoas que fizeram possível o desenvolvimento desta pesquisa. Sempre que cumprimos com nossos objetivos merecemos ser aplaudidos, mas nunca podemos nos esquecer de dar louvor a quem nos deu oportunidade de vencermos. Por isso, hoje quero te agradecer muito, meu Deus, pela formatura e por ter conseguido alcançar uma das metas que tanto sonhei.

Agradeço a minha família por ser meu maior tesouro, meu amparo e meu apoio incondicional. Sem vocês eu não seria nada, pois em vocês eu tenho minha principal fonte de carinho e amor. Por isso, a todos eu quero hoje agradecer por serem tão maravilhosos, e por me amarem e me aceitarem como sou. Em especial quero agradecer a minha sobrinha Eva Luna, embora você ainda não tenha nascido, você está fazendo parte de nossas vidas e é mais um motivo para seguir em frente e dar a você um futuro melhor.

A todos os meus amigos que sempre estiveram ao meu lado e que mesmo longe me fazem companhia. Vocês todos são importantes para mim, pois embelezam meus dias com todo carinho que demonstram. Quero marcar a meus amigos Victor de la Hoz, Daina Arenas, Gustavo Yamanishi, Isaele Aparecida, Adalgiza Mendoza e a todos os amigos do laboratório de Filmat por estarem ali quando precisei.

Nesta parte quero agradecer a musa da minha inspiração e aqueles olhos que me fascinam.

À meu orientador Prof. Dr Alexandre Urbano pela orientação, dedicação, paciência, disponibilidade, mesmo em período de férias e incentivos que foram fundamentais para realizar e prosseguir este estudo. Agradeço também pelo apoio incondicional prestado e principalmente pela amizade durante estes dois anos de formação.

Quero agradecer de forma especial ao técnico e amigo Prof. Dr. Paulo Rogério Catarini da Silva pelos ensinamentos, discussões e ajuda fornecida durante todo o desenvolvimento do trabalho.

À técnica MSc. Kelly por ter que me suportar durante as intermináveis deposições dos filmes e as centenas de medidas no LARX.

À Universidade Estadual de Londrina pelo suporte necessário para que este trabalho fosse desenvolvido.

À Capes por acreditar em nós alunos e fornecer o apoio financeiro.

*Muito obrigado!*

*O maior presente que você pode dar aos outros é o exemplo de sua própria vida (Bertolt Brecht)*



SANCHEZ, Daniel. **Filmes finos de óxidos ternários lítiados  $Li(NiCoMn)O_2$  Depositados por RF Magnetron Sputtering**. 2018. 92fls. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Estadual de Londrina, 2018.

## RESUMO

A demanda crescente por baterias com altas densidades de energia, para dispositivos portáteis e veículos elétricos, esbarra na origem esgotável dos materiais atualmente empregados. A previsão de esgotamento das reservas de cobalto, principal componente das baterias de íon lítio, é entorno de cinquenta anos. Os óxidos de metais de transição ternários do tipo lamelar com parcial substituição do cobalto em sua composição ( $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ ) são os compostos mais promissores para substituírem os eletrodos ricos em cobalto ( $LiCoO_2$ ), e isso já vem acontecendo comercialmente. Contudo, a eficiência desse material como eletrodo não é plenamente alcançada devido à instabilidade dos eletrólitos nos altos potenciais de oxidação requeridos nos processos de carga. Nesse trabalho, filmes finos foram depositados por RF sputtering com objetivo de compreender como as propriedades cristalográficas e morfológicas dos eletrodos ternários podem impactar na otimização da sua eficiência eletroquímica. Os parâmetros de deposição que influenciam na estequiometria, morfologia superficial e rendimento eletroquímico foram investigados utilizando-se um planejamento fatorial de experimentos do tipo  $2^2$ , sendo a composição atômica, a caracterização cristalográfica, a morfológica, e a eletroquímica dos filmes ternários caracterizadas respectivamente por fluorescência de raios X, difração raios X, espectroscopia no infravermelho, microscopia de força atômica, e cronopotenciometria. Cada experimento do planejamento mostrou filmes relativamente diferentes tanto em morfologia como em composição química. As medidas de difração e fluorescência de raios X indicam, respectivamente, eletrodos parcialmente cristalinos com pronunciada orientação preferencial e concentrações maiores de manganês em relação aos outros metais, para todos os filmes depositados por sputtering. Os estudos topográficos exibiram filmes com morfologia granular e tamanhos de grãos diferentes, diretamente dependentes da potência de deposição. A capacidade de carga dos filmes sofre forte influência da potência de deposição, que produz filmes subestequiométricos e com maior rugosidade superficial. O valor da capacidade de carga para o filme depositado com 100 W e 5 mL/min foi de aproximadamente 250 mAh/g, valor superior ao encontrado na literatura para eletrodos convencionais em pó com aditivos que é de 200 mAh/g. Esses resultados revelaram que os caminhos a serem trilhados para se aumentar a capacidade de carga dos eletrodos de baterias recarregáveis de íon lítio com óxidos ternários, que mais se relaciona com as características morfológicas e cristalográficas do que com a concentração de metais.

**Palavras-chave:** Óxido ternário, filmes finos, bateria de íons de Lítio, planejamento fatorial e RF Magnetron Sputtering.

SANCHEZ, Daniel. **Lithium ternary oxide thin films  $\text{Li}(\text{NiCoMn})\text{O}_2$  deposited by RF Magnetron Sputtering**. 2018. 92 P. Dissertation (Master's Degree physics) - State University of Londrina, 2018.

## ABSTRACT

The growing demand for batteries with high energy densities, for portable devices and electric vehicles, runs into the exhaustible source of the materials currently employed. The prediction of the depletion of cobalt reserves, the main component of lithium-ion batteries, is around fifty years. The ternary transition metal oxides of the lamellar type with partial substitution of the cobalt in their composition as ( $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ) are the most promising compounds to be used to replace the cobalt-rich ( $\text{LiCoO}_2$ ) elements as electrodes in, lithium ion batteries and this has already been happening commercially. However, the efficiency of this material as an electrode is not fully achieved due to the instability of the electrolytes in the high oxidation potentials required in the charging processes. In this work, thin films were deposited by RF sputtering in order to understand how the crystallographic and morphological properties of ternary electrodes can impact the optimization of their electrochemical efficiency, since they have excellent electrochemical characteristics such as high load capacity, good structural stability and low cost of manufacturing compared to other cathode materials. The electrochemical performance of ternary oxides depends on several factors, such as their stoichiometry, surface area, electrical and ionic conductivity, among others. As a way of investigating the physical and chemical properties of lithiated ternary oxides in different stoichiometries and roughness without addition of binder or conductive additives, thin film technology was used for the production of ternary electrodes deposited by RF magnetron sputtering. The deposition parameters influencing the stoichiometry, surface morphology and electrochemical efficiency were investigated using a factorial design of experiments of the type  $2^2$ , being the atomic composition, the crystallographic characterization, the morphological characterization, and the electrochemistry of the ternary films characterized respectively by X-ray fluorescence, X-ray diffraction, infrared spectroscopy, atomic force microscopy, and chronopotentiometry. Each planning experiment showed relatively different films in both morphology and chemical composition. The X-ray diffraction and fluorescence measurements indicate, respectively, partially crystalline electrodes with pronounced preferential orientation and higher concentrations of manganese in relation to the other metals, for all films deposited by sputtering. Topographic studies showed films with granular morphology and different grain sizes, directly dependent on deposition power. The loading capacity of the films is strongly influenced by deposition power, which produces sub-stoichiometric films with a higher surface roughness. The value of the load capacity for the film deposited at 100 W and 5 mL / min was approximately 250 mAh / g, higher than that found in the literature for conventional powdered electrodes with additives that is 200 mAh / g. These results revealed that the paths to be taken to increase the charge capacity of the rechargeable lithium ion electrodes with ternary oxides, which is more related to the morphological and crystallographic characteristics than to the concentration of metals.

**Key words:** Ternary oxides, thin films, Lithium-ion battery, factorial design and RF Magnetron Sputtering.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Princípio básico de funcionamento de uma bateria de íons de lítio. ....	22
Figura 2 - Representações das estruturas cristalinas da maioria de materiais catódicos, comumente utilizados em baterias de íons de lítio.....	23
Figura 3- Capacidade específica de descarga durante os ciclos de carga-descarga do $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ .....	26
Figura 4 - Imagem do equipamento de RF Magnetron Sputtering. ....	37
Figura 5- Diagrama da configuração substrato-fonte na evaporadora. ....	39
Figura 6- Imagem da evaporadora por aquecimento resistivo. ....	39
Figura 7- Esquema básico de um indentador.....	40
Figura 8-Diagrama do método das quatro pontas.....	42
Figura 9- Ilustração da difração de raios X.....	45
Figura 10 - Modos de vibração molecular .....	47
Figura 11 - Representação gráfica do fenômeno de fluorescência de raios X .....	48
Figura 12- Esquema básico de um AFM. A sonda interage diretamente por meio do contato com a superfície da amostra, deslocando-se com precisão no plano XY e a deflexão do cantilever é monitorada por um laser cuja luz é refletida sobre um fotodetector .....	49
Figura 13- Compostos obtidos no processo de síntese a) Solução final da mistura dos acetatos com o ácido cítrico e b) Gel obtido do processo de aquecimento e agitação. ....	50
Figura 14- Resultado do processo de pré-calcinação. ....	51
Figura 15- Limpeza de substrato em banho de ultrassom. ....	52
Figura 16- Confeção do alvo ternário a) pó umedecido e b) Pó prensado no alvo de inox.....	54
Figura 17-Representação gráfica da confecção dos eletrodos (a) vista lateral e (b) vista frontal.....	55
Figura 18- Cella utilizada para avaliar o rendimento eletroquímico dos filmes .....	56
Figura 19- Padrões de difração para $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ preparado por o método sol-gel e calcinado em ar a 450, 550, 600 e 700 °C.....	60
Figura 20- Fases de impureza nos Padrões de difração para $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ preparado por o método sol-gel e calcinado em ar a 450, 550, 600 e 700 °C.....	61

Figura 21- Espectro infravermelho do $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ sintetizado pelo método sol-gel, na região de 1800 a 400 $\text{cm}^{-1}$ .....	63
Figura 22- Ilustração da formação de camadas superficiais não desejadas durante a exposição ao ar. ....	64
Figura 23- Espectro infravermelho do $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ sintetizado pelo método sol-gel, na região de 1800 a 400 $\text{cm}^{-1}$ .....	65
Figura 24- Imagem topográfica da superfície a) substrato de vidro. b) Substrato de vidro recoberto com titânio .....	67
Figura 25-Topografia superficial dos filmes de Alumínio depositados sobre a) substrato de vidro. b) substrato de vidro recoberto com Ti .....	69
Figura 26- Resistividade dos filmes de Al e Ti/Al em função da temperatura de tratamento térmico .....	72
Figura 27- Difratoograma do $\text{Li}(\text{CoMnNi})\text{O}_2$ depositado sobre substrato de vidro e esquema da orientação preferencial do filme.....	74
Figura 28- Difração de raios X para os filmes finos de $\text{Li}(\text{CoMnNi})\text{O}_2$ depositados sobre Ti/Al com planejamento fatorial em função da temperatura. ....	75
Figura 29- Difração de raios X para os filmes finos de $\text{Li}(\text{CoMnNi})\text{O}_2$ depositados sobre Ti/Al tratados a 500°C .....	76
Figura 30- Difração de raios-X para os filmes finos de $\text{Li}(\text{CoMnN})\text{O}_2$ depositados sobre Al com planejamento fatorial em função da temperatura .....	77
Figura 31 - Morfologia superficial dos filmes depositados sobre Ti/Al.....	79
Figura 32-Interpretação geométrica dos efeitos para o planejamento fatorial $2^2$ para o tamanho de grão. ....	81
Figura 33- Espectro no infravermelho dos filmes depositados sobre substrato de (a) vidro recoberto com Ti/Al e (b) Al.....	82
Figura 34- Comparação do espectro infravermelho dos eletrodos e o ternário depositado sobre vidro .....	83
Figura 35- Ciclo de carga e descarga a uma densidade de corrente constante $i=13,50\text{mA/g}$ . ....	84
Figura 36- Interpretação geométrica dos efeitos para o planejamento fatorial $2^2$ para a capacidade nominal de descarga.....	87
Figura 37- Ciclos de carga e descarga a uma densidade de corrente constante $i=13,50\text{mA/g}$ . ....	89

Figura 38- Ciclos de carga e descarga a uma densidade de corrente constante $i=16,20\text{mA/g}$ .....	91
Figura 39- Ciclos de carga e descarga a uma densidade de corrente constante $i=19,00\text{mA/g}$ .....	93
Figura 40- Capacidade de descarga em função dos ciclos para uma densidade de corrente $i$ de a) $13,50\text{mA/g}$ , b) $16,20\text{mA/g}$ e c) $19,00\text{mA/g}$ . ....	95
Figura 41- Difractogramas das deposições de Ti e Al sobre substrato de vidro (Detetor Pixel) .....	106

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Matriz de planejamento .....	29
Tabela 2- Planejamento experimental para um sistema de dois fatores com dois níveis. .....	29
Tabela 3 - Tabela de coeficientes de contrastes para planejamento fatorial $2^2$ .....	30
Tabela 4- Matriz estendida de planejamento.....	54
Tabela 5- Matriz estendida de planejamento duplicata. ....	55
Tabela 6- Parâmetros obtidos no refinamento Rietveld das amostras calcinadas a 450, 550, 650 e 700°C .....	62
Tabela 7- Rugosidade e tamanho de grão encontrado a partir das imagens de microscopia de força atômica numa área ( $5 \times 5 \mu m$ ).....	68
Tabela 8 - Resultados de dureza obtidos das amostras em estudo.....	69
Tabela 9 - Resistividade elétrica dos filmes de alumínio depositados sobre substrato nu e recoberto pelo método das quatro pontas .....	70
Tabela 10 - Análise de fluorescência de raios-X por energia dispersiva para os filmes de óxido ternário lítiado .....	78
Tabela 11- Rugosidade e tamanho de grão encontrado a partir das imagens de microscopia de força atômica num área ( $5 \times 5 \mu m^2$ ).....	80
Tabela 12- Efeitos calculados para o planejamento fatorial $2^2$ para o tamanho de grão. .....	80
Tabela 13- Valores da capacidade específica para o primeiro ciclo de carga e descarga a uma densidade de corrente $i=13,50 \text{ mA/g}$ .....	85
Tabela 14-Capacidade nominal de descarga dos filmes do planejamento .....	85
Tabela 15- Efeitos calculados para o planejamento fatorial $2^2$ para a capacidade de descarga nominal.....	86
Tabela 16- Valores de capacidade específica para os três primeiros ciclos, para cada planejamento a uma densidade de corrente constante $i=13,50 \text{ mA/g}$ .....	88
Tabela 17- Valores de capacidade específica para os três primeiros ciclos, para cada planejamento a uma densidade de corrente constante $i=16,20 \text{ mA/g}$ .....	90
Tabela 18- Valores de capacidade específica para os três primeiros ciclos, para cada planejamento a uma densidade de corrente constante $i=19,00 \text{ mA/g}$ .....	92

## LISTA DE ABREVIATURAS

BILs- Baterias de íons de lítio

L333- Óxido ternário com estequiometria  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$

DRX- Difração de Raios-x

FT-IR- Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

TgR- Tamanho de grão por Rietveld

TgS- Tamanho de grão por Scherrer

AFM- Microscopia de força atômica

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>18</b>
1.1	BATERIAS.....	18
1.2	FUNCIONAMENTO GERAL DE UMA BATERIA DE ÍONS LÍTIO.....	21
1.3	MATERIAIS CATÓDICOS USADOS EM BATERIAS DE ÍON LÍTIO .....	23
1.4	PLANEJAMENTO FATORIAL .....	28
<b>2</b>	<b>Objetivos.....</b>	<b>32</b>
2.1	OBJETIVO GERAL .....	32
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	32
<b>3</b>	<b>Técnicas Experimentais .....</b>	<b>33</b>
3.1	TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS .....	33
3.1.1	Magnetron Sputtering Excitado por Radio Frequência .....	34
3.1.2	Deposição por Evaporação Térmica. ....	37
3.2	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS .....	40
3.2.1	Microdureza de Vickers .....	40
3.2.2	Método de Kelvin.....	41
3.2.3	Difração de Raios X .....	43
3.2.4	Espectroscopia no Infravermelho .....	46
3.2.5	Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva.....	47
3.2.6	Microscopia de Força Atômica. ....	48
<b>4</b>	<b>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>50</b>
4.1	SÍNTESE DO COMPOSTO $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$ .....	50
4.2	PREPARAÇÃO DOS ELETRODOS DE $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$ .....	52
4.3	DEPOSIÇÃO DOS FILMES FINOS.....	54
4.4	MONTAGEM DA CELA ELETROQUÍMICA .....	56
4.5	CARACTERIZAÇÃO DO COMPOSTOS $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ EM PÓ E DOS FILMES FINOS DE ÓXIDO TERNÁRIO LITIADO. ....	57
4.5.1	Caracterização Estrutural por Difratometria de Raios X (DRX).....	57
4.5.2	Caracterização Química dos Filmes por Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDXRF).....	58



4.5.3	Caracterização Química dos Filmes por Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier.....	58
4.5.4	Caracterização Topografica dos Filmes por Microscopia de Força Atômica. ....	59
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>60</b>
5.1	<i>DIFRAÇÃO DE RAIOS X DO <math>\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2</math> EM PÓ.....</i>	<i>60</i>
5.2	<i>ANÁLISE QUÍMICA DO COMPOSTO <math>\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2</math> POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER .....</i>	<i>63</i>
5.3	<i>ESTUDOS MORFOLÓGICOS DO FILME DE ALUMÍNIO COLETOR DE CORRENTE .....</i>	<i>66</i>
5.4	<i>MICRODUREZA DO COLETOR DE CORRENTE ELÉTRICA.....</i>	<i>69</i>
5.5	<i>MEDIDA DE RESISTIVIDADE EM FILMES DE ALUMÍNIO PELO MÉTODO DE KELVIN. ....</i>	<i>70</i>
5.6	<i>ANÁLISE ESTRUTURAL DOS FILMES FINOS DE <math>\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2</math> .....</i>	<i>73</i>
5.7	<i>FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X.....</i>	<i>77</i>
5.8	<i>CARATERIZAÇÃO TOPOGRÁFICA POR MEDIDAS AFM.....</i>	<i>78</i>
5.9	<i>ANÁLISES POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO.....</i>	<i>81</i>
5.10	<i>CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS FILMES DE ÓXIDO TERNÁRIO.....</i>	<i>83</i>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>96</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>98</b>
	<i>APÊNDICE A- Difratomogramas do coletor de corrente.....</i>	<i>106</i>
	<i>APÊNDICE B- Ajuste logarítmico da capacidade nominal de cada planejamento .....</i>	<i>107</i>

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 BATERIAS

A necessidade do ser humano por fontes de energia renovável impulsionou o desenvolvimento de energias alternativas, como substitutas às fontes de origem fósseis. Estas energias alternativas atualmente são o suporte para o desenvolvimento da sociedade moderna, tanto assim que o aproveitamento eficiente, geração e armazenamento destes novos tipos de energia, se tornam uma necessidade primordial, e de grande importância para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos de maior rendimento.

O armazenamento de energia é um dos pilares para a sustentação das energias renováveis, visto sua intermitência. O aproveitamento eficiente de energia elétrica exige o desenvolvimento de novos sistemas de armazenamento de maior rendimento, versatilidade e de baixo custo. As baterias foram uma das tecnologias pioneiras em geração e armazenamento de energias renováveis. Surgiu quando Alessandro Volta desenvolveu a primeira cela eletroquímica no século XVIII, que era capaz de gerar corrente elétrica a partir de uma reação química. Para a confecção deste dispositivo, Volta usou dois discos, um de Cobre e outro de Zinco, separados por um algodão saturado de solução salina, todo este conjunto recebeu o nome de cela eletroquímica e a disposição em série deste conjunto ficou conhecido como pilha ou bateria. Uma bateria é portanto, e basicamente, uma fonte de energia elétrica que transforma a energia química contida nos respectivos materiais ativos em energia elétrica através de reações de oxidação e redução. Estes processos de oxirredução (Redox) envolvem transferência de elétrons de um material ativo para outro através de um circuito externo (EHRlich, 2002; LUNDGREN et al., 2017; WHITTINGHAM, 2004).

Uma cela eletroquímica ou bateria consiste de três partes fundamentais que são dois eletrodos e um eletrólito. No eletrodo negativo, ou ânodo, acontece a oxidação do material durante o processo de descarga, liberando elétrons que fluem através do circuito externo até o cátodo. No eletrodo positivo ou cátodo ocorre a redução durante o processo de descarga, recebendo elétrons provenientes do circuito externo, em geral é utilizado um composto rico

em oxigênio como óxidos de metais de transição (EHRLICH, 2002; WHITTINGHAM, 2004). O eletrólito, sustentado em um elemento separador, desempenha uma função fundamental em uma cela eletroquímica pois permite que íons sejam trocados entre os eletrodos sem contudo permitir a passagem de elétrons.

O eletrólito e o separador cumprem funções fundamentais em uma cela eletroquímica. O primeiro é um condutor iônico que permite a intercalação dos íons gerados no processo Redox, este condutor pode ser aquoso ou sólido. O último é um material isolante elétrico poroso que permite o movimento de íons de lítio entre os eletrodos e restringe a liberação de elétrons no eletrólito, prevenindo problemas de curto circuito (TULLER, 1994).

As baterias podem ser classificadas em baterias primárias ou secundárias. As baterias primárias são aquelas que só podem ser usadas uma vez, porque sua estrutura interna não lhe permite regenerar ou recargar a energia fornecida na primeira descarga. Já que nas baterias secundárias (recarregáveis) o processo de carga e descarga pode ser feito várias vezes, visto que elas podem ser recarregadas por meio de um fornecimento externo de trabalho elétrico. Historicamente as baterias recarregáveis de maior importância foram as de chumbo-ácido (Pb-Cd), Níquel-cadmio (Ni-Cd) e Níquel-Hidreto metálico (Ni-HM), mas o principal inconveniente destas é a grande toxicidade dos materiais ativos e a baixa densidade de energia (Wh/kg) (KURZWEIL, 2010).

O avanço da tecnologia e dos aparelhos eletrônicos exigiu o desenvolvimento de novos sistemas de armazenamento, com maior densidade de energia (mais leves) e de menor impacto ambiental. Desta forma a tecnologia do lítio metálico abriu caminho para novos conceitos em baterias, primárias e secundárias, dado que o lítio é o metal mais leve da natureza com um peso molecular de 6,9 g/mol, possui um elevado potencial eletroquímico em relação ao potencial padrão do platina hidrogênio, boa condutividade e alta densidade energética (Wh/L), potencializando-o como um ótimo candidato para aplicações em baterias (EHRLICH, 2002). As celas primárias que usavam lítio como ânodo apresentavam muitas vantagens em comparação com outros sistemas, dado que estas baterias de lítio como material ativo exibiam performance eletroquímica superiores e larga faixa de temperatura de operação (40,0 -70,0

°C), além de uma alta densidade de potência (W/L) e uma vida útil superior as primeiras baterias recargáveis (TULLER, 1994).

No entanto, nas baterias secundárias de lítio metálico ocorre um grave problema que é o crescimento de dendríticos que com o passar dos ciclos produzem curto-circuito entre os eletrodos, danificando a bateria e podendo ocasionar explosões. Para resolver esse tipo de problema de segurança que apresentavam as baterias de lítio foram propostas várias alternativas, como por exemplo baterias de lítio com eletrólito sólido, com o objetivo de evitar o crescimento dendrítico, entretanto estas apresentavam baixa condutividade iônica e conseqüentemente baixa corrente elétrica de operação. Dentro das soluções propostas, a de maior impacto foi a substituição do lítio metálico por um material capaz de conter, intercalar e deintercalar íons de lítio em sua estrutura interna de forma reversível. Devido ao movimento oscilante dos íons de lítio entre o ânodo e o cátodo nos sucessivos ciclos de carga e descarga, estas baterias foram denominadas como baterias rocking chair ou cadeira de balanço (MEGAHED; SCROSATI, 1994; MIZUSHIMA et al., 1981a). Os primeiros estudos sobre baterias de íons lítio recargáveis foram realizados por Goodenough et al, utilizando como eletrodo positivo o  $\text{LiCoO}_2$ . Esta baterias de íon lítio foram comercializadas inicialmente pela companhia Sony em 1991, utilizando em seus desenhos grafite como eletrodo negativo.

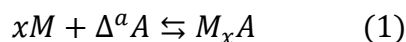
Na atualidade, o desenvolvimento das baterias de íons de lítio (BILs) é muito grande, fazendo desta um pilar importante nos avanços tecnológicos modernos voltados à portabilidade e mobilidade, tanto assim que suas aplicações são observadas em grande número de aparelhos eletrônicos, tais como câmeras de vídeo, celulares, drones, etc. Outra área em que as BILs estão sendo mais recentemente aplicadas é a de veículos elétricos (LUNDGREN et al., 2017), já que são uma das tecnologias existentes mais adequadas para a aplicação neste tipo de dispositivo, porque podem gerar alta energia e potência por unidade de massa, permitindo que sejam leves e pequenas em relação aos outros tipos de bateria recargáveis (LOWE et al., 2010).

Para que uma bateria de íons de lítio recarregável seja eficiente, vários fatores podem influenciar, mas o principal deles é que o material usado como cátodo deve apresentar as seguintes propriedades: os íons devem ser facilmente oxidáveis e redutíveis, como por exemplo íons de metais de transição;

deve reagir de forma reversível e rápida com os íons de lítio, para facilitar os processos de intercalação e deintercalação de íons ativos no material e produzir uma alta densidade de potência; deve ser bom condutor eletrônico e estruturalmente estável, sendo capaz de receber e doar elétrons na reação eletroquímica (WHITTINGHAM, 2004). Desta forma nos capítulos seguintes se descreve o funcionamento básico de uma BILs e os principais materiais utilizados neste tipo de baterias.

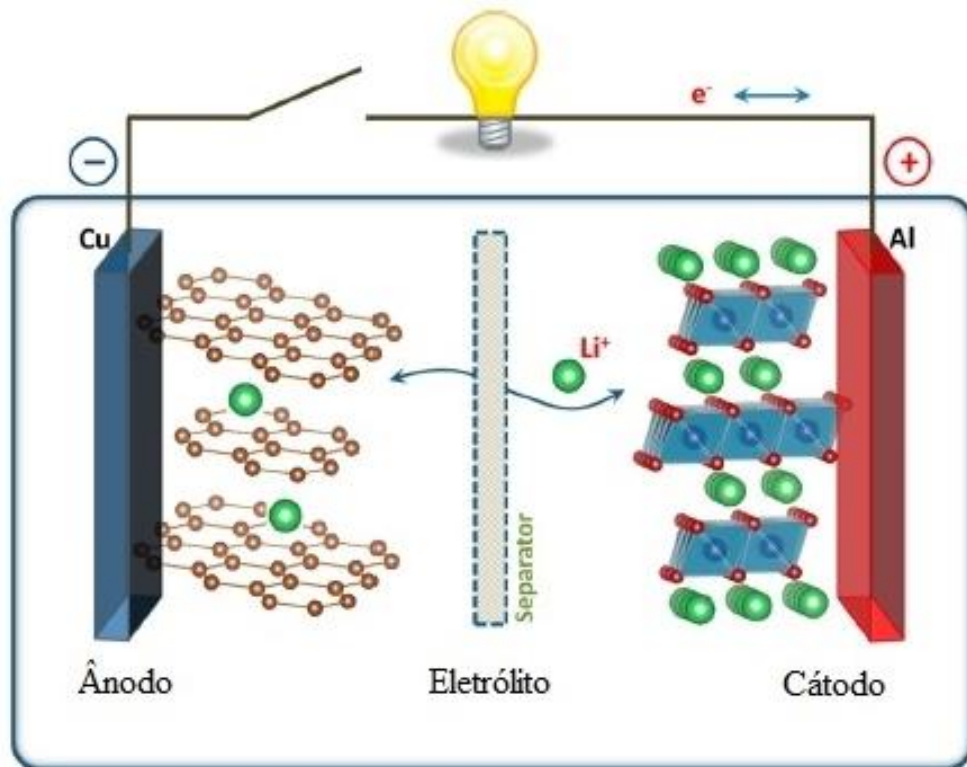
## 1.2 FUNCIONAMENTO GERAL DE UMA BATERIA DE ÍONS LÍTIO.

Como as baterias de íons de lítio são constituídas por dois eletrodos capazes de intercalar e deintercalar íons de forma reversível, seus eletrodos são chamados sólidos de intercalação. Os materiais de carbono são os compostos de inserção anódica mais usados, enquanto que nos catodos são empregados óxidos lítiados de metais de transição, frequentemente contendo Ni, Co, ou Mn. No processo de funcionamento de uma bateria de íons de lítio ocorre o fenômeno de intercalação e deintercalação de íons de lítio ( $Li^+$ ) e a reação que acontece nos ciclos de carga e descarga nos eletrodos pode ser descrita como:



Onde um dos compostos é denominado hóspede (M) com natureza iônica, reage ocupando lugares vacantes ( $\Delta$ ) na estrutura de outra espécie denominada hospedeira (A). Estas reações podem acontecer de forma reversível.

**Figura 1-** Princípio básico de funcionamento de uma bateria de íons de lítio.



Fonte: Adaptado de (GOODENOUGH; PARK, 2013)

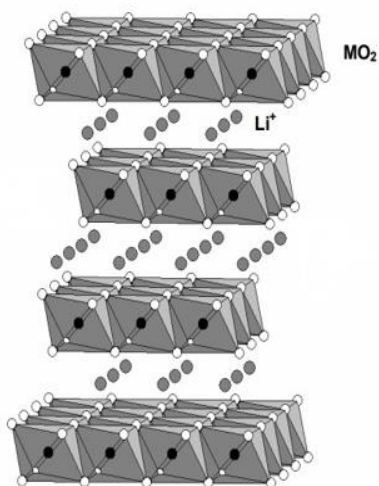
Uma bateria de íons de lítio é uma bateria recarregável onde os íons de lítio são intercalados e deintercalados entre o ânodo e o cátodo, criando um fluxo de eletricidade útil para aplicações eletrônicas (ver figura 1). No processo de descarga ideal os íons de lítio estão localizados no ânodo (material de carbono) e são oxidados para o eletrólito. Os íons de lítio inserem-se em vacâncias de mesma dimensão no cátodo (óxido lítiado). Ao mesmo tempo os elétrons liberam-se do ânodo por meio de um circuito externo, realizando trabalho elétrico. No processo de carga são injetados elétrons no eletrodo negativo por meio de um fornecimento de corrente elétrica, forçando os íons de lítio a sair do eletrodo positivo e movimentarem-se para o eletrodo negativo, onde ocorre a redução do metal de transição da espécie hospedeira e a inserção do íon  $Li^+$ , de forma que aumenta-se a diferença de potencial entre os eletrodos (TULLER, 1994).

### 1.3 MATERIAIS CATÓDICOS USADOS EM BATERIAS DE ÍON LÍTIO

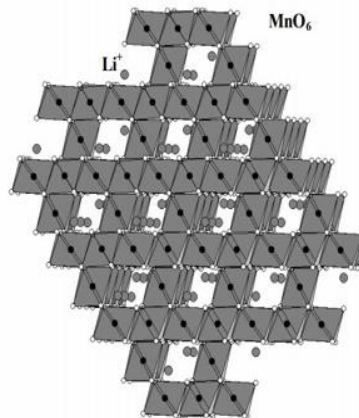
Quase todos os materiais pesquisados para a fabricação de baterias de íons de lítio são de dois tipos: os óxidos mistos lamelares e os de estrutura do tipo espinélio (ver figura 2). Os óxidos mistos lamelares pertencem à família de compostos da série  $\text{LiMO}_2$  de óxidos ordenados, onde M representa um metal de transição (Co, Ni, Mn, Fe, etc). Estes óxidos possuem uma estrutura de tipo  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ , a qual está baseada num empacotamento cúbico compacto de átomos de oxigênio, onde os átomos de lítio e do metal de transição se distribuem nas posições intersticiais octaédricas, de tal maneira que se formam laminas de  $\text{MO}_2$  constituídas em octaedros  $[\text{MO}_6]$  que compartilham as arestas (ver figura 2 (a)) (DAHLIN; STROM, 2010; JULIEN et al., 2014). Assim, o composto laminar tem uma estrutura romboédrica com simetria trigonal (grupo espacial R-3m) (KEMP; COX, 1990).

**Figura 2** - Representações das estruturas cristalinas da maioria de materiais catódicos, comumente utilizados em baterias de íons de lítio.

(a) Estrutura ideal de laminas  $\text{MO}_2$



(b) Estrutura cristalina tipo espinélio



Fonte: Adaptada de (SIVARAMAKRISHNAN, 2004)

Entre os óxidos lamelares utilizado como cátodo em baterias de íons lítio destaca-se o óxido de cobalto lítiado  $\text{LiCoO}_2$ , um composto sintetizado inicialmente por Mizushima et al (MIZUSHIMA et al., 1981) e um dos mais usados na fabricação de BILs comerciais. O grande número de rotas de síntese que

deste composto facilita sua fabricação em escala industrial com uma alta pureza (BERBENNI et al., 2006; BRYLEV et al., 2003; YAZAMI et al., 2004) . Entre as vantagens do ( $\text{LiCoO}_2$ ) comparada com as baterias mencionadas anteriormente de Níquel-Cadmio e Níquel hidreto metálico, encontram-se sua boa estabilidade estrutural e térmica, alta capacidade de carga (mAh/g), alta voltagem de descarga e longa vida útil (ZUO et al., 2012). Apesar do  $\text{LiCoO}_2$  ter uma capacidade teórica de carga de 275mAh/g , somente uma parte do lítio pode ser extraído de forma reversível, diminuindo sua capacidade real para ( 140mAh/g ) (YAZAMI et al., 2004).

Entre os grandes problemas que apresenta o  $\text{LiCoO}_2$ , podemos destacar que no processo de síntese se requer tratamento térmico a altas temperaturas e longo tempo para formar uma estrutura laminar tipo  $\alpha$  - $\text{NaFeO}_2$ . Em baixas temperaturas se forma uma estrutura tipo cúbica, implicando em baixa reversibilidade dos íons de lítio e baixa capacidade de carga (mAh/g) (HUANG et al., 1998; MAIYALAGAN et al., 2014). Outros problemas reportados em o  $\text{LiCoO}_2$  é a grande toxicidade do cobalto e seu alto custo, tornando-os como limitantes para o desenvolvimento de baterias baseadas em  $\text{LiCoO}_2$  para aplicações em largas escalas, como em veículos elétricos. Desta forma vários trabalhos atualmente indicam como solução a substituição parcial do cobalto por outros metais de transição.

O  $\text{LiNiO}_2$  foi considerado como um composto promissor para aplicação em BILs dada sua alta capacidade específica, baixo custo, grande abundância além de ser amigável ao meio ambiente em comparação com o  $\text{LiCoO}_2$  (KALYANI; KALAISELVI, 2005). No entanto, apresenta mudanças estruturais durante o processo de carga-descarga e dificuldades no processo de síntese de  $\text{LiNiO}_2$  estequiométrico e bem ordenado cristalograficamente. No processo de síntese os íons de  $\text{Ni}^{+2}$  têm a tendência de ocupar sítios dos íons  $\text{Li}^+$  o que produz um bloqueio nas rotas de difusão do lítio e é responsável por deteriorar as suas propriedades eletroquímicas (ZHANG; WANG, 2009; ZHONG et al., 2006).

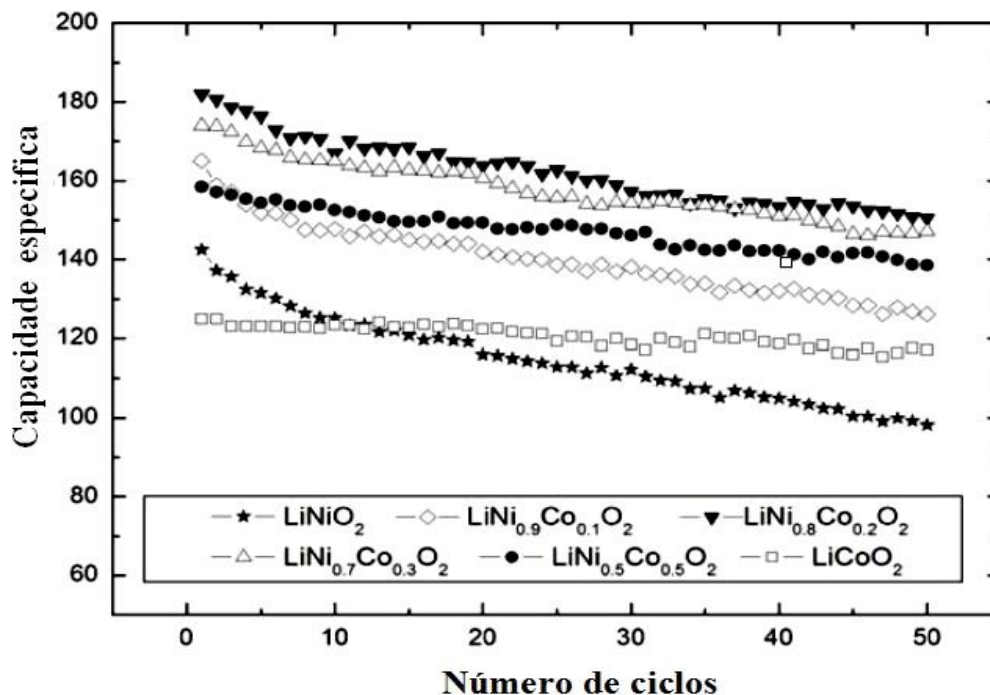
O  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  é outro dos compostos com grande aplicação em BILs apresentando vantagens importantes como baixa toxicidade, e baixo custo, dado a abundância do manganês, comparado com os eletrodos à base de níquel e cobalto (HWANG et al., 2013; LIU et al., 1997). Este composto possui uma



estrutura tipo espinélio, caracterizada pelo empacotamento cúbico compacto de átomos de oxigênio. Os cátions ocupam sítios octaédricos e tetraédricos que formam um espaço intersticial, onde a inserção e deinscrição de íons de lítio ocorre num ambiente tridimensional (ver figura 2 (b)) (DAHLIN; STROM, 2010). Como desvantagem o  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  apresenta perda de capacidade durante consecutivos processos de carga e descarga, devido principalmente às transformações de fase cúbica para tetragonal devido à distorção Jahn-Teller entorno do íon manganês, dissolução de  $\text{Mn}^{+3}$  por reação desproporcional com  $\text{Mn}^{+4}$  e  $\text{Mn}^{+2}$  solúvel em eletrólitos (PESQUERO et al., 2008).

Um grande número de pesquisadores estudou compostos derivados de óxidos níquel, cobalto e manganês, dada a alta quantidade de elementos que podem ser substituídos na estrutura de capas do tipo  $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$ . Desta forma a substituição parcial do Cobalto por outros metais de transição diminui o preço das baterias, produz melhora da estabilidade e das propriedades eletroquímicas. Alguns destes derivados são:  $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ ,  $\text{LiCo}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_x\text{M}_x\text{O}_2$  e  $\text{LiNi}_x\text{MO}_2$  y  $\text{LiCo}_{1-x-y}\text{O}_2$  onde M é geralmente Mn, Fe, Al, etc (BENSALAH, 2016). Por meio da substituição parcial de cobalto por níquel no composto catódico  $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$  se reduz a troca catiônica e se melhora o rendimento e a estabilidade durante os ciclos de carga-descarga, sendo ainda capaz de preservar a estrutura cristalina durante os processos de intercalação de íons de lítio, conduzindo à um aumento da vida útil e melhoras na quantidade de ciclagens (ver figura 3) (DELMAS; SAADOUNE; ROUGIER, 1993; NITTA et al., 2015). No entanto, as famílias  $\text{LiCo}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_2$  e  $\text{LiNi}_x\text{M}_x\text{O}_2$  apresentam muitos problemas estruturais ocasionados principalmente pelas mudanças de fases de lamelar para espinélio e pela desordem catiônica entre os íons de lítio e níquel.

**Figura 3-** Capacidade específica de descarga durante os ciclos de carga-descarga do  $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$



Fonte: Adaptada de (DAHLIN; STROM, 2010)

Ultimamente os óxidos com vários metais de transição tem mostrado o maior desempenho eletroquímico, cujo destaque é o óxido lítio ternário na estequiometria  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ , proposto inicialmente por Ohzuku e Makimura em (2001) (OHZUKU; MAKIMURA, 2001). Este composto apresenta uma elevada capacidade de carga (mAh/g), boa estabilidade estrutural e térmica, além de baixo custo (KIM; CHUNG, 2004; LEE et al., 2011). A substituição parcial do cobalto por Ni e Mn no  $\text{LiCoO}_2$  diminui a toxicidade e custo devido à redução do cobalto, e o aumento da estabilidade térmica se deve pela incorporação de Mn.

O  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  apresenta uma estrutura tipo  $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$  similar ao  $\text{LiCoO}_2$  lamelar. Inicialmente os estados de oxidação para os metais de transição são:  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+3}$  e  $\text{Mn}^{+4}$ . Durante o processo de carga somente os íons de  $\text{Ni}^{+2}$  e  $\text{Co}^{+3}$  são eletricamente ativos, implicando na oxidação de  $\text{Ni}^{+2} \rightarrow \text{Ni}^{+4}$  e  $\text{Co}^{+3} \rightarrow \text{Co}^{+4}$  e a inatividade do Mn é benéfica para a estabilidade térmica e estrutural do composto. O rendimento eletroquímico do  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$

está amplamente relacionado com o método de síntese, dado que o tamanho do partícula, morfologia e mistura catiônica estão ligadas as variáveis do processo de síntese (ZHU et al., 2015). Um grande número de processos de sínteses têm sido empregados para o estudo do  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  entre os que destacam-se o método sol-gel, métodos hidrotermais, métodos de reação em estado solido, método de co-precipitação, etc (CAO et al., 2016). Dentre eles se destaca o método sol-gel que apresenta baixo custo de síntese com excelente qualidade morfológica, pureza e homogeneidade.

Estudos eletroquímicos do óxido lamelar em forma de bulk do composto  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  foram realizados por Shaju et al em 2002, utilizando um aditivo condutor a base de carbono (super P carbon black) para estudar o performance eletroquímico do composto. Neste estudo o material em bulk apresentou nos primeiros ciclos capacidades de descarga de 215 e 160 mAh/g para densidades de corrente constante de 10 mA/g e 30mA/g numa janela de potencial de (2,5 a 4,4) e (2,5 a 4,7) V respectivamente. Estes estudos mostram que para as diferentes correntes de descarga, observa-se perda de capacidade com os sucessivos ciclos de carga e descarga para ambos casos, associada a uma diminuição da condutividade eletrônica do cátodo durante os ciclos de carga e descarga (SHAJU; RAO; CHOWDARI, 2002).

No campo de sistemas de armazenamento estão sendo desenvolvidas pesquisas relacionadas ao estudo de materiais catódicos na forma de filmes. Nos últimos anos tem sido crescente a demanda por microbaterias em estado sólido para aplicações em dispositivos eletrônicos. O composto  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  é um dos candidatos mais promissores para aplicações em microbaterias, visto que quando na forma de filmes finos apresenta alto rendimento eletroquímico. Recentes estudos como os apresentados por J, Xie et al, mostram claramente que filmes amorfos de  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  depositados por meio de *RF magnetron sputtering* apresentam excelentes características eletroquímicas, exibindo alta voltagem de operação e uma alta capacidade específica de descarga de aproximadamente 130 (mAh/g), comparável com a capacidade de descarga do  $\text{LiCoO}_2$  cristalino (XIE et al., 2010).

Jianqiu Deng et al. em 2012 reportaram a síntese do composto  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  em pó pelo método de co-precipitação e a confecção de

eletrodos na forma de filme fino por meio de pulso de laser. Observou-se que os eletrodos apresentaram-se amorfos para temperaturas de tratamento térmico inferiores a 450 °C e os ensaios galvanostáticos de carga e descarga exibiram um excelente rendimento eletroquímico. A eficiência coulombiana reportada por Deng está em torno de 95%, durante os ensaios de ciclagens a uma taxa de 0.5C (1C = 180 mA), com uma capacidade de retenção de 92% após de 25 ciclos de carga-descarga (DENG et al., 2012). Estes resultados revelam o grande potencial que possuem os óxidos ternários para fabricação de microbaterias.

#### 1.4 PLANEJAMENTO FATORIAL

Os primeiros estudos referentes ao planejamento fatorial eram enfocados na importância de desenhar experimentos de tal forma que a informação buscada fosse atingida com o menor número de experimentos. Quando o objetivo principal é medir a influência de determinados fatores  $k$  num determinado processo e conhecer as interações existentes entre eles, o desenho fatorial é uma estratégia ótima. Este tipo de planejamento permite explorar uma zona experimental de controle e escolher uma orientação que permite a otimização do processo experimental. O objetivo de qualquer conjunto de experimentos realizados com planejamento é escolher fatores que ao serem variados geram respostas relacionadas diretamente com estas variações. Existem diferentes formas para estudar a atuação de um parâmetro num sistema, mas para o caso onde são envolvidos vários fatores, o planejamento fatorial é a ferramenta estatística que permite variar vários parâmetro por vez e observar a influência deste no sistema por meio de um tratamento matemático (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001).

Neste trabalho utilizou-se o planejamento fatorial  $2^2$  com o objetivo de se estudar a influência das variáveis de deposição de *RF magnetron sputtering* na estequiometria, morfologia superficial e rendimento eletroquímico de filmes finos de  $\text{Li}(\text{NiCoMn})\text{O}_2$  depositados sobre substrato de vidro recoberto com Ti/Al para as aplicações em microbaterias. Foram escolhidos como fatores do planejamento a potência e fluxo de argônio no processo de deposição com os níveis apresentados na tabela (1).

**Tabela 1-** Matriz de planejamento

Fatores	Níveis	
	(+)	(-)
Fluxo(mL/min)	10	5
Potência (Watt)	200	100

Fonte: O próprio autor

Para um planejamento fatorial  $2^2$  os experimentos são realizados por meio da variação dos níveis (+) e (-) entre cada fator, resultando no planejamento demarcado na tabela (2), onde  $Y_i$  representa a variável resposta do experimentos  $i$ .

**Tabela 2-** Planejamento experimental para um sistema de dois fatores com dois níveis.

Experimento	Potência (P)	Fluxo (F)	Resposta $Y_i$
1	+	+	$Y_1$
2	+	-	$Y_2$
3	-	+	$Y_3$
4	-	-	$Y_4$

Fonte: O próprio autor

Para se calcular e observar o efeito de um parâmetro na resposta, existem duas formas, na primeira delas se faz necessário a comparação das amostras obtidas do planejamento, isso permite identificar a resposta de nosso sistema com esse fator. A segunda forma parte de uma linguagem mais técnica, usando um formalismo estatístico para determinar a influência de um parâmetro na resposta, neste caso se calcula a diferença entre a média das amostras em que esse parâmetro está no nível superior e a média das amostras em que esse parâmetro se encontra no nível inferior, segundo a equação (2).

$$C = \frac{(\bar{y}_2 + \bar{y}_4) - (\bar{y}_1 + \bar{y}_3)}{2} \quad (2)$$

A expressão acima é válida para se calcular os efeitos principais (C) para qualquer tipo de planejamento e os resultados podem ser interpretados por meio de uma representação geométrica que facilite a análise. Quando queremos analisar experimentos que possuem um número muito grande de fatores, a facilidade de gerar um erro é maior do que construir uma estrutura que nos permita calcular qualquer efeito (principal ou de interação) sem importar o tamanho do planejamento, é importante para minimizar a probabilidade de cometer um erro no procedimento estatístico. Para isso construiremos primeiramente uma tabela geral de coeficientes de contraste a partir da tabela de planejamento (3).

**Tabela 3** -Tabela de coeficientes de contrastes para planejamento fatorial  $2^2$

Media	P	F	PF	Resposta Yi
+	+	+	+	Y1
+	+	-	-	Y2
+	-	+	-	Y3
+	-	-	+	Y4

Fonte: O próprio autor

A partir desta tabela de coeficientes é possível construir uma matriz que permite calcular os efeitos principais e de interação, substituindo os níveis + e - por +1 e -1 na tabela (3), obtendo-se

$$M = \begin{bmatrix} +1 & +1 & +1 & + \\ +1 & +1 & -1 & -1 \\ +1 & -1 & +1 & -1 \\ +1 & -1 & -1 & +1 \end{bmatrix}$$

Para calcular os efeitos, escolhemos uma coluna da matriz M, correspondente à variável cujo efeito desejamos calcular e aplicamos os sinais as respostas para formar um vetor coluna.

$$y = \begin{bmatrix} y1 \\ y2 \\ y3 \\ y4 \end{bmatrix}$$

No caso mas geral, podemos calcular os efeitos somente utilizando uma única equação matricial.

$$M^t Y = \begin{bmatrix} +1 & +1 & +1 & +1 \\ +1 & +1 & -1 & -1 \\ +1 & -1 & +1 & -1 \\ +1 & -1 & -1 & +1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} y1 \\ y2 \\ y3 \\ y4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} R1 \\ R2 \\ R3 \\ R4 \end{bmatrix}$$

Para o caso de um planejamento fatorial  $2^2$ , dividimos o primeiro elemento do vetor coluna por 4 e os outros elementos por 2, obtendo um vetor da seguinte forma.

$$\begin{bmatrix} y \\ P \\ F \\ PF \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{R1}{4} \\ \frac{R2}{2} \\ \frac{R3}{2} \\ \frac{R4}{2} \end{bmatrix}$$

A partir destes argumentos delineados no planejamento, pretende-se estudar os efeitos das condições de deposição sobre os filmes de óxido ternário lítiado.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Utilizar a tecnologia de filmes finos por RF magnetron sputtering para produzir filmes de óxido lúteo ternário, a fim de observar como as condições de depósito estipuladas num planejamento fatorial  $2^2$  influenciam na estequiometria, morfologia superficial e rendimento eletroquímico dos eletrodos.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Confeccionar substratos com recobrimento metálico com alta aderência e baixa resistividade elétrica.
- Investigar a influência da temperatura de calcinação nas propriedades elétricas dos filmes alumínio depositados sobre substrato de vidro recoberto com titânio.
- Fabricar eletrodos de óxido lúteo depositados por RF Magnetron Sputtering, utilizando planejamento experimental a fim de observar como condições de depósito influenciam nas características físicas dos filmes.
- Avaliar as propriedades estruturais dos eletrodos por difração de raio X e por espectroscopia de infravermelho, estudando como as condições de deposição interferem no ordenamento cristalográfico.
- Examinar as características superficiais, textura, tamanho de grão e rugosidade dos eletrodos por meio de microscopia de força atômica.
- Investigar como as condições de deposição interferem no rendimento eletroquímico e como está relacionadas com as características físicas dos filmes.



### 3 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

#### 3.1 TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS

O desenvolvimento de diversas áreas da ciência e tecnologia permitiu o surgimento de novos tipos de materiais com propriedades físicas e químicas extraordinárias que os potencializam como ótimos candidatos para o desenvolvimento de novas tecnologias, capazes de suprir as demandas atuais do mundo (NIETO et al., 1994). Na atualidade, tornou-se possível obter materiais com propriedades diferentes mudando apenas a configuração volumétrica, ou seja, um material que em sua confecção apresenta uma de suas dimensões muito pequena em comparação com às outras duas, mostra propriedades significativamente diferentes aos seus atributos de bulk. Esta área de estudo é denominada de filmes finos e tem aplicações enormes em física, química, eletrônica, engenharia e favorece a miniaturização dos dispositivos eletrônicos que é uma das aplicações mais importante na atualidade (NIETO et al., 1994; WASA; KITABATAKE; ADACHI, 1999).

A miniaturização e o avanço dos dispositivos eletrônicos não teria sido possível sem o desenvolvimento das técnicas de deposição para obter filmes de maior qualidade e excelentes características, já que as propriedades básicas de um filme, tais como sua composição, cristalinidade, morfologia, orientação cristalográfica, espessura e microestrutura podem ser controladas pelas condições de deposição e do método usado. Atualmente existem um grande número de técnicas de deposição que permitem obter filme finos, mas podem ser divididos em dois grandes grupos (NIETO et al., 1994; OHRING, 1992):

- Métodos Químicos.
- Métodos Físicos.

Nos métodos químicos os filmes são produzidos pela reação de diversos compostos. De forma geral, neste método parte-se de um gás ou líquido que é transformado em vapor e, por meio de uma reação química, dá lugar a um

novo produto quando é condensado sobre um substrato, onde surge o chamado filme fino.

Na atualidade existem diferentes técnicas de deposição físicas PVD, dentre as quais destaca-se a pulverização catódica ou Sputtering, deposição por evaporação térmica resistiva, evaporação térmica por pulso de laser, evaporação por feixe de elétrons, entre outras. Esses métodos consistem em evaporar o material desde uma fase sólida ou líquida na forma de átomos ou moléculas e transportá-las, de forma controlada, até o substrato onde são condensados, originando o crescimento progressivo do filme (MATTOX, 1998; SREE HARSHA, 2006). Os processos de deposição física se caracterizam por serem feitos a uma pressão muito baixa para garantir um grande livre caminho médio entre as moléculas do vapor e o gás residual da câmara de deposição. Esta baixa pressão é produzida por um sistema de vácuo, que em geral é composto por uma associação de diferentes tipos de bombas de vácuo a fim de se atingir pressões na casa de ultra alto vácuo (  $10^{-6}$  a  $10^{-10}$  ) mbar . A pressão na câmara de deposição é afetada por vapores e gases residuais derivados dos gases atmosféricos que podem diminuir a qualidade do filme, pelo que deposições em ultra alto vácuo melhoram as qualidades dos filmes já que as quantidades de gases residuais são minimizadas dentro da câmara.

Neste trabalho foram utilizados dois métodos de deposição física de filmes finos, o *RF magnetron sputtering* e a *evaporação térmica* descritos nos seguintes itens, dois dos métodos mais importantes na produção de filmes de excelentes qualidades.

### 3.1.1 Magnetron Sputtering Excitado por Radio Frequência

A técnica de deposição por pulverização catódica ou sputtering é muito utilizada para depositar recobrimentos com múltiplas aplicações industriais, esta técnica baseada no bombardeio iônico de um material fonte, tem como resultado a deposição da fase vapor sobre um substrato (NIETO et al., 1994). Nesta técnica os íons formados em um plasma são acelerados para o material que se deseja

obter na forma de filme, mediante um campo elétrico. O plasma é formado por átomos de argônio neutros e ionizados positivamente, e por elétrons de alta energia. A alta voltagem entre o ânodo e o cátodo faz com que os íons do plasma colidam com energia suficientemente grande para arrancar ou remover átomos da superfície do cátodo mediante um processo de transferência de momento. Quando os íons colidem com a superfície do material, transferem parte de sua energia aos átomos que compõem o alvo (MATTOX, 1998; WASA; KITABATAKE; ADACHI, 1999). As colisões múltiplas possibilitam que alguns átomos do material adquiram a energia suficiente para deixar a sua superfície, alcançar e aderir ao substrato.

A configuração básica de sputtering corresponde a um diodo formado por dois eletrôdos imersos em um gás a baixa pressão, ao que se aplica um alto potencial que ioniza as moléculas do gás por meio de uma descarga elétrica de radiofrequência (RF), gerando um plasma o qual é utilizado para bombardear a superfície do alvo localizado no cátodo (WASA; KITABATAKE; ADACHI, 1999). O material evaporado é transportado do alvo até o substrato formando um recobrimento fino. A técnica de deposição de pulverização catódica por rádio frequência é realizada numa frequência de 13,56 MHz (OHRING, 1992). Uma das maiores vantagens de se usar o RF Sputtering é a possibilidade de se depositar qualquer tipo de material sem importar se o material alvo é condutor ou isolante elétrico.

Uma das configurações de pulverização catódica mais usadas é que se utiliza de campos magnéticos para aumentar a eficiência de ionização no plasma. Magnetos permanentes (ímãs) são dispostos logo abaixo da superfície do alvo produzindo um campo magnético que atua concentrando os elétrons de alta energia e assim aumentando a eficiência de ionização. Com este confinamento de elétrons gera-se um plasma de alta densidade, incrementando a taxa de bombardeamento e conseqüentemente a taxa de deposição (OHRING, 1992; WASA; KITABATAKE; ADACHI, 1999). A pulverização catódica com magnetron é um método mais eficiente e versátil para a produção de filmes finos de excelente qualidade e pureza com propiciando aumento na taxa de deposição, comparada com o método de deposição por sputtering excitado por corrente direita DC.

Nas deposições por Sputtering existem muitos parâmetros que podem ser controlados para melhorar as características de um filme, tais como: pressão de deposição, potência elétrica e temperatura de deposição, fluxo de gás, tempo de deposição, tipo de substrato, ângulo de deposição, etc. mas num sistema de deposição por Sputtering, dois dos parâmetros que implicam grandes e significativas mudanças nos recobrimentos são a pressão e a potência de deposição, já que estas estão relacionadas diretamente com a velocidade de bombardeio iônico e a quantidade de gases residuais presentes no meio da deposição.

Nos sistemas de deposição por Sputtering (ver figura-4) deve-se levar em consideração dois tipos de pressão, a pressão base e a pressão de deposição. A pressão base é a pressão na qual a câmara é evacuada antes de se iniciar o processo de deposição com o objetivo de garantir uma atmosfera residual com baixa quantidade de oxigênio e água de modo a garantir a qualidade dos filmes. A pressão de deposição é a pressão na qual ocorre o processo de sputtering. Após ser atingida a pressão base, de limpeza, diminui-se a velocidade de bombeamento do sistema de vácuo e introduz-se o gás de trabalho (argônio) até a pressão de deposição desejada. A pressão de trabalho tem influência nas propriedades microestruturais dos filmes e também na taxa de deposição, dado que os átomos pulverizados experimentam menos colisões térmicas, implicando que uma grande porcentagem destes seguirão uma trajetória até o substrato sem dispersão, aumentando a taxa de deposição.

A potência é uma variável diretamente proporcional à velocidade de pulverização do alvo, infelizmente um aumento arbitrário da potência pode ocasionar muitos efeitos adversos, dado que nem toda a energia fornecida é convertida em átomos ejetados, produzindo elevação demasiada de temperatura que deve ser dissipada (MATTOX, 1998; OHRING, 1992; WASA; KITABATAKE; ADACHI, 1999).

**Figura 4** - Imagem do equipamento de RF Magnetron Sputtering.



Fonte: O próprio autor.

### 3.1.2 Deposição por Evaporação Térmica.

A evaporação térmica é um dos processos de deposição mais simples, neste método o material a ser depositado encontra-se em fase sólida ou líquida e recebe energia térmica para que ocorra uma transformação para a fase vapor. Portanto a evaporação inclui dois processos, sublimação ou evaporação dependendo da fase do material a depositar. O processo de evaporação deve ocorrer em ambiente de ultra alto vácuo, para diminuir a pressão de vapor do evaporante. Em baixas pressões o vapor se expande sem colisões dentro da câmara de vácuo, condensando-se no substrato, que geralmente, encontra-se a uma temperatura mais baixa que o vapor (SREE HARSHA, 2006).

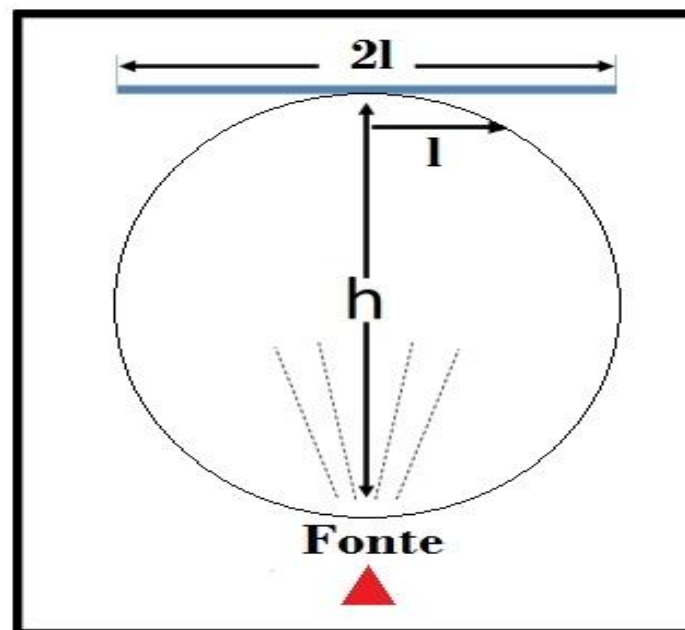
O material evaporante é aquecido por meio da transferência de calor a partir de um filamento de tungstênio, que por sua vez é aquecido pela passagem de uma alta corrente elétrica (ver figura (5)). Normalmente é utilizado

um filamento de tungstênio porque ele apresenta um elevado ponto de fusão e permite evaporar uma grande variedade de materiais sem que ocorra reação química, todo isto acontece dentro de uma câmara de vácuo (ver figura (6)). A espessura de um filme produzido por evaporação térmica depende da quantidade de massa do material evaporante e da distância da fonte ao substrato como pode ser constatada na equação (3). Uma distância de separação entre estes dois muito grande, gera uma perda excessiva de material, já que o vapor espalha-se esfericamente da fonte evaporadora, o que causa uma concentração menor de vapor em longas distancias e enquanto uma distância pequena cria filmes com espessuras não uniformes, dada à alta concentração de espécies evaporadas nas proximidades do filamento. Se consideramos a geometria da figura (5) de tal forma que o substrato encontre-se localizado a uma distância  $h$  da fonte evaporadora, tal que a fonte evaporadora é paralela ao substrato. A expressão para o cálculo da espessura em função de parâmetros geométricos e da massa usada na deposição (MATTOX, 1998) é dada por:

$$X = \frac{mh}{4\pi\rho(h^2 + l^2)^{\frac{3}{2}}} \quad (3)$$

Onde  $m$  é a massa de evaporante,  $h$  é a distância linear da fonte de evaporação até o centro do substrato,  $\rho$  é a densidade do material e  $l$  é a distância entre o centro do substrato e a borda lateral do mesmo.

**Figura 5-** Diagrama da configuração substrato-fonte na evaporadora.



Fonte: Adaptada de (MATTOX, 1998)

**Figura 6-** Imagem da evaporadora por aquecimento resistivo.



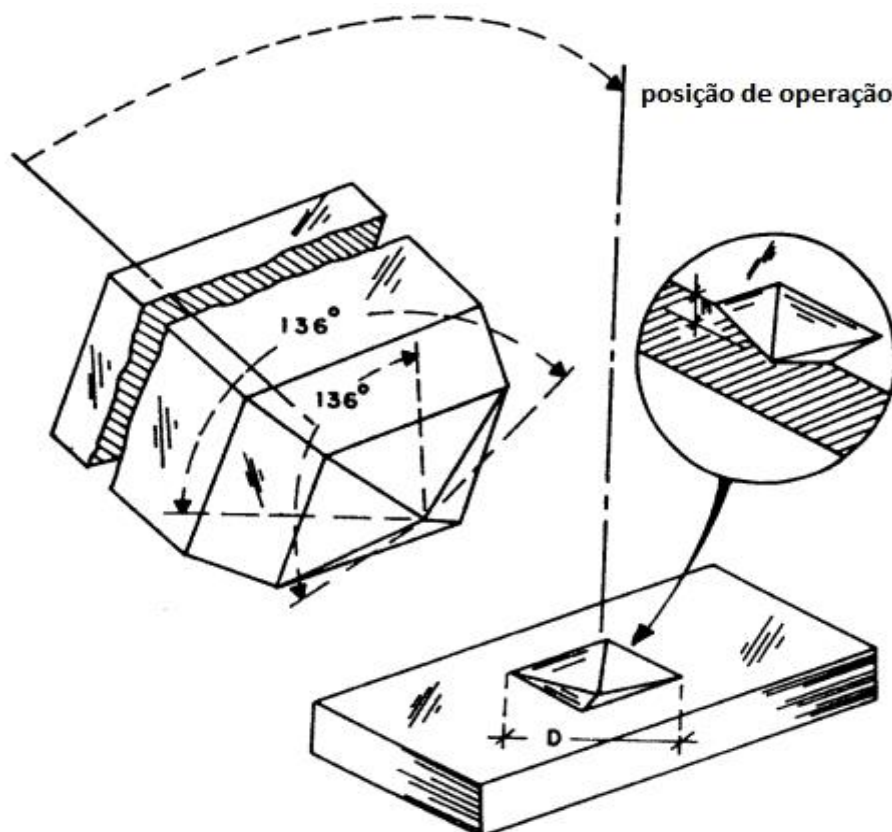
Fonte: O próprio autor

## 3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS

### 3.2.1 Microdureza de Vickers

O termo de microdureza pode ser definido como a capacidade que um material tem para resistir as deformações permanentes quando está submetido a uma carga (kgf ou N). Geralmente qualquer prova de dureza num material é feito por meio da pressão exercida por um penetrador com geometria cônica como se ilustra na figura (7).

**Figura 7-** Esquema básico de um indentador.



Fonte: adaptada de (GÜDER et al., 2011)

A microdureza de Vicker se desenvolveu como uma forma eficiente de determinar a dureza dos materiais. Consiste em fazer pressão com uma ponta piramidal sobre a superfície de uma amostra, produzindo uma marca



sobre a superfície da mesma. A dureza de Vickers se define como a carga aplicada sobre o área de contato piramidal e a área de impressão da ponta depende do tipo de penetrador empregado para fazer a medida. A microdureza pode ser achada por meio da seguinte equação (GÜDER et al., 2011).

$$HV = \frac{F}{A} = \frac{f}{\frac{D^2}{2} \operatorname{sen}\left(\frac{\theta}{2}\right)} = 1,8544 \frac{F}{D^2}$$

Onde  $f$  é carga aplicada durante um intervalo de tempo e medida em ( Kgf ) ,  $A$  é a área de contato piramidal em (mm),  $\theta$  é o ângulo entre as faces laterais do penetrador e  $D$  é comprimento diagonal da marca feita sobre a superfície medida em (mm).

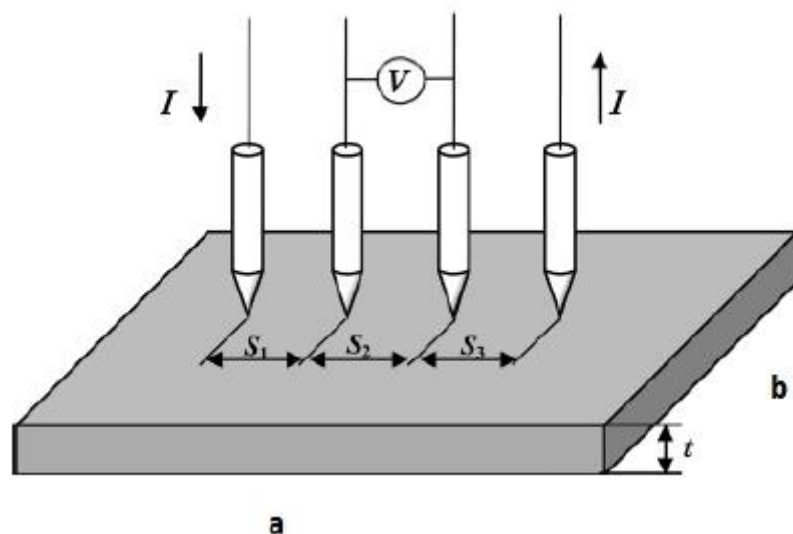
### 3.2.2 Método de Kelvin

A resistividade elétrica é uma propriedade básica dos materiais que quantifica a oposição de um material ao fluxo de corrente elétrica, podendo ser afetada por diversos fatores ambientais, tais como umidade e temperatura. Existem várias formas de determinar a resistividade de um material, mas esta pode variar dependendo do tipo de material, ordem de magnitude da resistência, forma e espessura do material (GIROTTI; SANTOS, 2002). Nos métodos usuais para determinar a continuidade elétrica em materiais que possuem uma alta resistência elétrica, não faz distinção entre a resistências elétricas envolvidas no equipamento e a verdadeira resistência do material, pelo que leva em conta diferentes tipos de resistências elétricas (resistências parasitas). Por exemplo quando nós queremos fazer uma medida de resistividade, o contato mecânico entre a ponta e a amostra gera uma pequena resistência, chamada resistência de contato. Já quando a corrente induzida numa medida de resistividade encontra uma oposição ao fluxo corrente quando esta percorre da ponta de contato até o centro da amostra, diz-se que a resistência elétrica é de propagação, incluindo a resistência elétrica da própria amostra. Todos estes fatores influenciam na medição de resistividade num material, pelo que obter

uma medição precisa é difícil (GIROTTO; SANTOS, 2002). Porém o método de quatro pontas tornou-se uma solução versátil para este tipo de problemas. No método de Kelvin, as pontas exteriores fornecem corrente experimentando resistência de contato e de propagação, mas nas pontas interiores é medida a tensão por meio de um voltímetro (não extrai corrente), minimizando a influência das resistências parasitas, tanto assim que são desprezíveis.

Para os materiais planos e de pouca espessura como os filmes, o método das quatro pontas ou método de Kelvin é uma técnica eficiente para medir resistência muito baixa. Ele consiste em colocar quatro pontas equidistantes de forma colineares sobre uma amostra de dimensão  $a$  e  $b$  (ver figura (8)). Esta técnica consiste em aplicar uma corrente elétrica constante conhecida ( $I$ ) entre as duas pontas exteriores, enquanto nas pontas centrais é medido a queda de tensão.

**Figura 8**-Diagrama do método das quatro pontas



Fonte: Adaptada de (AKIRA SHIMAMOTO, KEITARO YAMASHITA, HIROFUMI INOUE, SUNG-MO YANG, 2015)

A física envolvida neste método se deriva da geometria da figura (8), partindo da resistividade elétrica  $\rho$ , que é calculada a partir da densidade de corrente  $J$  e da voltagem induzida  $V$  entre as duas pontas internas. Como a separação entre as pontas é equidistante pode-se inferir uma expressão para a

resistividade elétrica de uma amostra de comprimento finito e espessura  $t$  como se ilustra na figura (8).

$$\rho = 2\pi \frac{V}{l} F$$

Onde  $F$  é um fator de correção que depende da geometria da amostra, determinada pela seguinte equação.

$$F = \frac{\pi}{\left\{ \left( \frac{\pi s}{b} \right) + \ln \left( 1 - e^{-\frac{4\pi s}{b}} \right) - \ln \left( 1 - e^{-\frac{2\pi s}{b}} \right) + \left[ e^{-2\pi \left( \frac{a}{s} - 2 \right) \frac{s}{b}} \left( \frac{\left( 1 - e^{-\frac{6\pi s}{b}} \right) \left( 1 - e^{-\frac{2\pi s}{b}} \right)}{\left( 1 + e^{-\frac{2\pi a}{b}} \right)} \right) \right] \right\}} \quad (4)$$

$V$  e  $i$  representam a tensão entre as pontas intermediárias e a corrente elétrica  $i$  fornecidas nas extremidades respetivamente. No contexto real os materiais na forma de filmes finos apresentam dimensões finitas, pelo que para observar o comportamento real da resistividade de uma amostra temos que introduzir um parâmetro que leve conta do formato da amostra e suas dimensões, denominado fator de correção  $F$  e representado na equação (4).

### 3.2.3 Difração de Raios X

Os raios X foram descobertos no ano de 1895 pelo físico alemão Wilhelm Rontgen e recebeu esse nome porque não era conhecida sua natureza até então. Uma característica peculiar que apresenta este tipo radiação é que é imperceptível ao olho humano, além de ser muito mais penetrante, tanto que ela pode atravessar o corpo humano, finas placas de metal, madeira, etc. Esta propriedade forneceu uma ferramenta importante para o desenvolvimento tecnológico e científico, tanto assim, que uma das primeiras aplicações da radiação X foi no campo da medicina através da obtenção de radiografias, já que as partes menos densas de nosso corpo permitem que a radiação X passe mais facilmente e em maior proporção que as partes mais densas, desta forma tornou-se possível localizar traumatismos na estrutura óssea dos seres vivos (GUINEBRETIERE, 2006). Mais tarde no ano de 1912 foi estabelecida de forma clara e precisa a natureza física dos raios X. Descobriu-se tratar-se de uma

radiação eletromagnética da mesma natureza da luz visível, mas com um comprimento de onda menor, entre  $(0,01-100)\text{Å}$  e conseqüentemente com maior energia. Os raios X são gerados quando partículas carregadas (elétrons) de alta energia cinética são desaceleradas, originando a emissão de raios X. Nesse mesmo ano, Max Von Laue fez a descoberta do fenômeno de difração de raio X nos cristais, determinando a posição dos átomos no interior dos sólidos cristalinos e abriu uma porta enorme para o estudo da estrutura interna dos materiais (GUINEBRETIERE, 2006).

Na natureza os materiais sólidos podem ser divididos em duas categoria, amorfos e cristalinos. Os sólidos amorfos se caracterizam por não possuírem um ordenamento periódico dos átomos ao longo do material e pelo contrário os sólidos cristalinos são formados por átomos, moléculas ou íons que se empilharam num espaço tridimensional com uma disposição regular e periódica. Estas duas características que apresentam os sólidos determinam as propriedades intrínsecas dos materiais. A técnica mais usada para estudos dos aspectos estruturais dos sólidos, tais como estrutura cristalina, geometria do cristal, identificação de fases e orientação cristalográfica é a difração de raios X e ela se baseia na dispersão elástica dos raios X a partir do material.

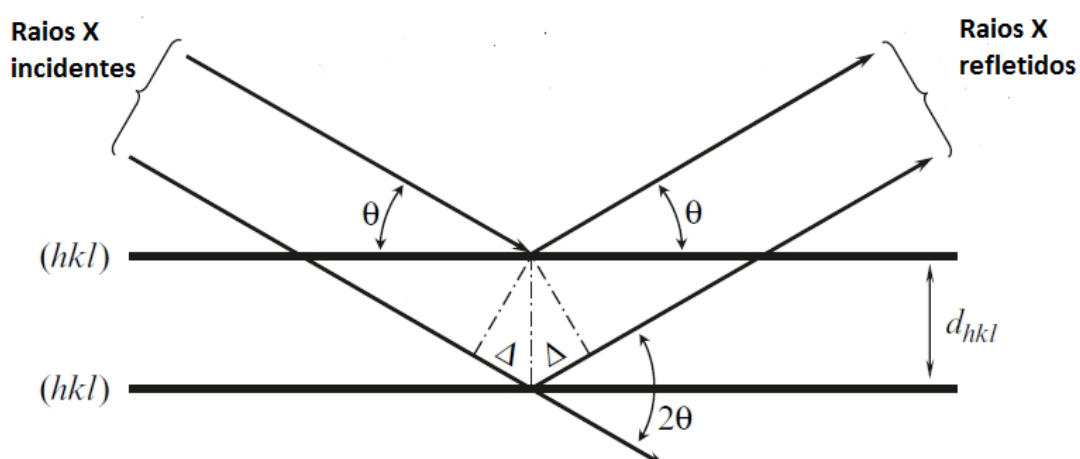
O fenômeno físico pode ser explicado da seguinte forma, quando este tipo de radiação colide com um material ocorre uma dispersão, devido ao caráter ondulatório da radiação e ao ordenamento atômico dos sólidos cristalinos. Estes raios dispersados podem sofrer interferência construtiva ou destrutiva, já que pares de centros espalhadores estão distantes de uma mesma ordem de grandeza que o comprimento de onda da radiação incidente (HE, 2009).

Os raios X dispersados não se distribuem uniformemente no espaço, mas são uma função da distribuição dos elétrons na mostra. A disposição atômica na amostra pode ser desordenada como nos amorfos ou ordenada como nos sólidos cristalinos. Em tal caso, as intensidades e as distribuições espaciais dos raios X dispersados formam um padrão de difração específico que é somente determinado pela estrutura da amostra.

### 3.2.3.1 Lei de Bragg

A forma mais simples de relacionar o padrão de difração com a estrutura de um material é por meio da lei de Bragg. Uma expressão que tem como objetivo fornecer a condição em que os raios X dispersados pelos átomos estejam completamente em fase (GUINEBRETIERE, 2006). Para compreender a lei de Bragg, consideremos um feixe de raios X monocromático incidindo com um ângulo  $\theta$  numa família arbitrária de planos atômicos definido pelos índices de Miller ( $hkl$ ) e caracterizados por uma distância interplanar ( $d_{hkl}$ ) como se apresenta na figura (9). Parte da radiação é dispersada pelos átomos localizados no primeiro plano e uma porção da radiação que não interage com a primeira camada de átomos penetra até o segundo plano, onde novamente uma fração é dispersada e a outra penetra ao terceiro plano, e assim sucessivamente. Mas somente são obtidos picos de difração quando a reflexão nos sucessivos planos atômicos interfere construtivamente, isto só acontece quando a diferença de trajetória entre os raios refletidos pelos planos é um múltiplo inteiro  $n$  do comprimento de onda  $\lambda$ , ou seja

**Figura 9-** Ilustração da difração de raios X



Fonte: Adaptada de (PECHARSKY; ZAVALIJ,2009)

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta \quad (5)$$

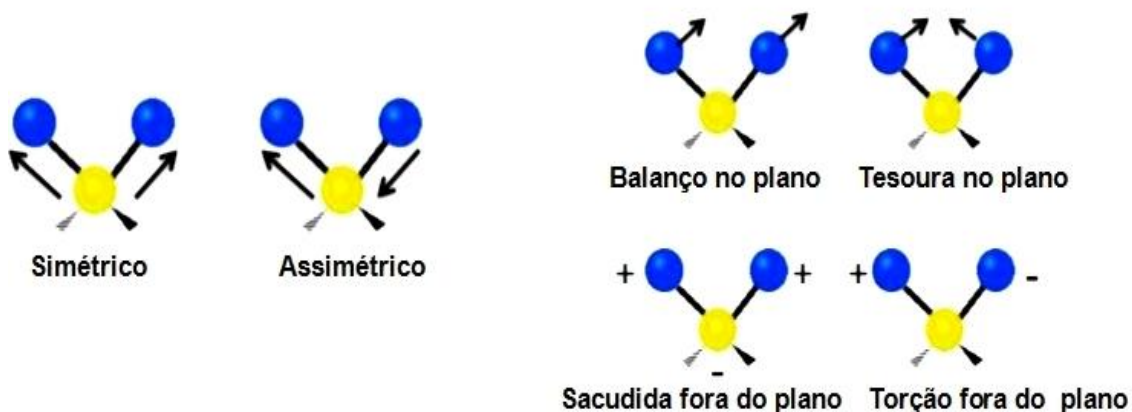
Esta é a Lei de Bragg em sua forma mais geral e permite obter informação da distância interplanar a partir dos picos de difração, já que as intensidades máximas num difratograma permite identificar o tipo de material e sua estrutura cristalina, dado que um máximo de intensidade corresponde a distâncias características entre átomos de um material.

A técnica de DRX é versátil dado que fornece uma ferramenta prática para a identificação de compostos cristalinos, baseada no fato que o padrão de difração é único e característico de cada substância cristalina. Desta forma a identificação de espécies cristalinas a partir de seu padrão característico se baseia na posição angular dos picos e de suas intensidades relativas, desta forma seja possível achar uma relação ou coincidência entre o padrão e a amostra desconhecida.

#### 3.2.4 Espectroscopia no Infravermelho

A espectroscopia por infravermelho é uma técnica que estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria, sendo usada principalmente na identificação e análises de compostos químicos. Esta técnica se baseia na absorção da radiação por parte das vibrações particulares das ligações químicas das moléculas. A absorção da radiação promove a excitação da molécula por meio de uma transição vibracional, alterando seu estado de energia e fazendo com que esta vibre em outra frequência (ou energia). As vibrações moleculares podem ser classificadas em duas categorias básicas como deformações axiais, ou tensões de estiramentos, e deformação angular conhecidas também como deflexões (LARKIN, 2011). Estas vibrações são do tipo simétricas ou antissimétricas e são ilustradas na figura (10).

**Figura 10** - Modos de vibração molecular



Fonte: Adaptada de (OSWALDO SALAS, 1996)

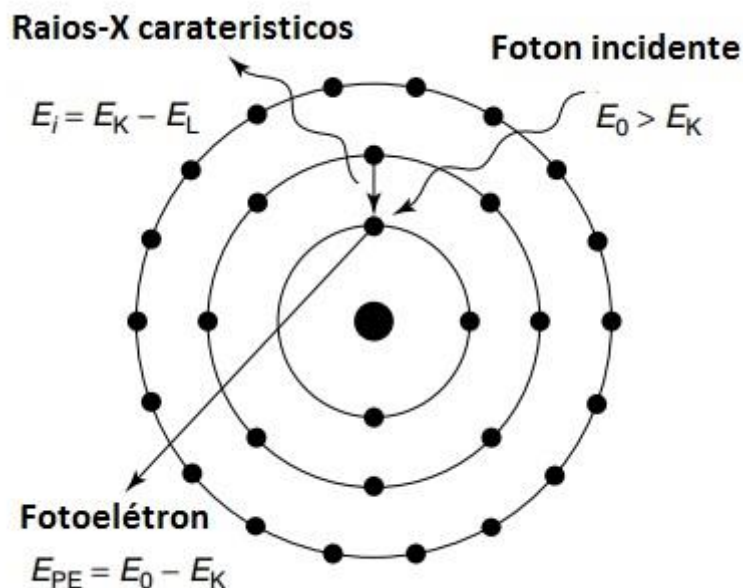
A faixa de maior interesse no espectro infravermelho se encontra entre  $4000$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ , já que permite estudar os modos vibracionais das moléculas e interações. Nesta região espectral a radiação infravermelha produz algumas alterações que provocam mudanças relacionadas com o estado vibracional das moléculas, uma vez que o espectro vibracional de cada molécula é único e característico, podendo assim a identificação dos compostos químicos.

### 3.2.5 Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva

A fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDXRF) é uma técnica de caracterização não destrutiva que permite identificar os elementos químicos presentes num material sem alterar sua composição interna. Nos átomos de uma amostra os elétrons acham-se distribuídos nos diferentes níveis e sub-níveis de energia, sendo localizados inicialmente naqueles de menor energia ou fundamentais. Agora, quando um determinado material é irradiado com um feixe de raios X, com energia suficiente para arrancar um elétron da camada mais interna do átomo, o fenômeno fotoelétrico ocorre e a camada de energia de onde o elétron saiu fica parcialmente desocupada. Num momento posterior elétrons de camadas menos energéticas decaem

completando a lacuna fotografada e como resultado tem-se a emissão de um fóton de energia igual à diferença de energia entre os níveis de energia de onde o elétron saiu e aquele para onde ele foi ( $E = E_k - E_l$ ) (WOBRAUSCHEK; STRELI; LINDGREN, 2010). Agora bem quando a radiação incidente apresenta maior energia que a energia característica de excitação de cada elemento ocorre um processo de ejeção de elétrons, produzindo instabilidade no átomo e favorecendo a transição eletrônica, isto deve-se a que os elétrons localizados nas camadas mais interiores do átomo ganham energia e produzem-se uma transição a um nível mais externo, onde os elétrons ocupam as vacâncias deixadas pelos elétrons ejetados, causando a emissão de raios X característicos, permitindo a identificação dos elementos presentes num material (ver figura (11)).

**Figura 11** - Representação gráfica do fenômeno de fluorescência de raios X



Fonte: Adaptada de (WOBRAUSCHEK; STRELI; LINDGREN, 2010)

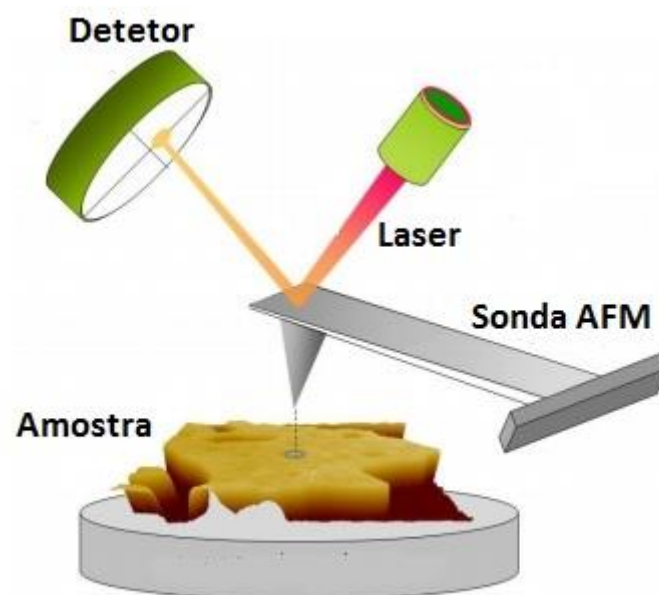
### 3.2.6 Microscopia de Força Atômica.

A técnica de microscopia de força atômica foi desenvolvida por Binning e colaboradores em 1986, esta poderosa ferramenta permite a



caracterização superficial a escala atômica de um material. A diferença de outras técnicas de escaneamento de superfície como SEM é que a AFM não utiliza ondas eletromagnéticas nem feixe de elétrons para gerar a imagem, sendo possível a conservação da amostra depois de uma medida e o estudo superficial de materiais isolantes ou condutores (LÓPEZ; SOLARES, 2014; ONCINS; DÍAZ, 2015). O funcionamento básico desta técnica está baseado na interação entre uma ponta (sonda) e a superfície de uma amostra, onde a sonda mede as mudanças de força existente entre a ponta da sonda e a amostra (forças eletrostáticas e magnéticas). Na configuração utilizada estas forças de interação provocam a deflexão de uma lâmina (*cantilever*), que, por sua vez causa a deflexão de um feixe de laser originalmente alinhado por reflexão num detetor. Ao se deslocar pela superfície da amostra as diferentes deflexões causadas pela morfologia superficial proporcionam uma imagem tridimensional da superfície com uma alta resolução (ver figura (12)) (GONZÁLES; CASTELLON-URIBE, 2005).

**Figura 12-** Esquema básico de um AFM. A sonda interage diretamente por meio do contato com a superfície da amostra, deslocando-se com precisão no plano XY e a deflexão do cantilever é monitorada por um laser cuja luz é refletida sobre um fotodetector



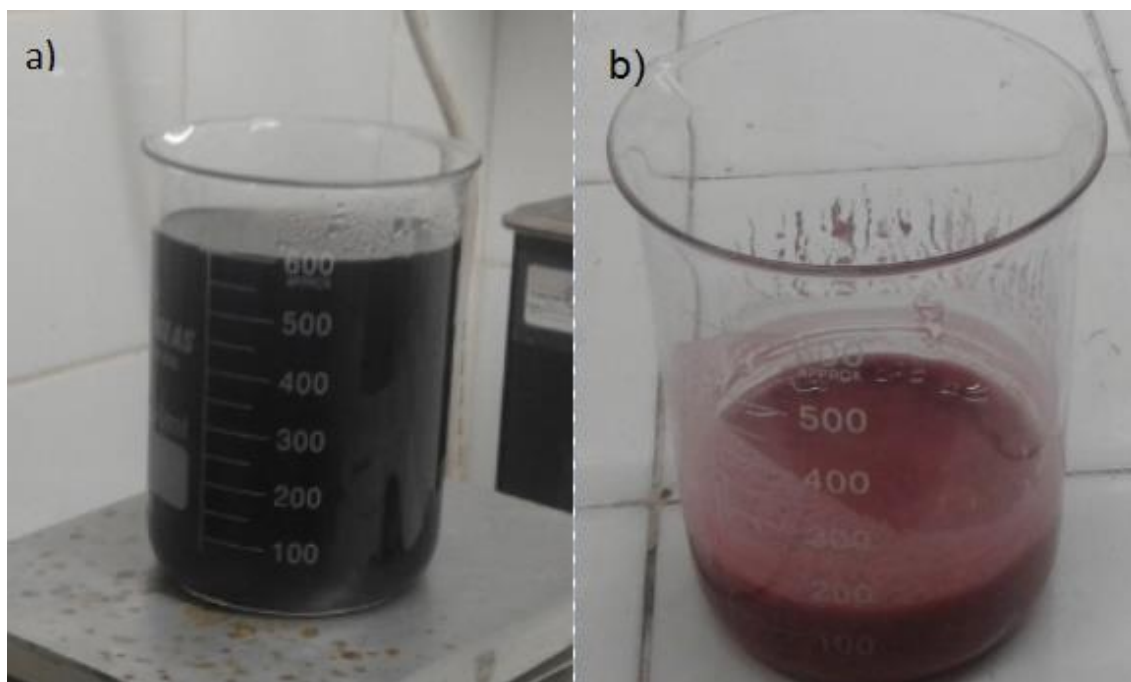
Fonte: Adaptada de (ONCINS; DÍAZ, 2015).

## 4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 4.1 SÍNTESE DO COMPOSTO $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$

O óxido ternário litiado,  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ , foi sintetizado pelo método de sol-gel a partir de quantidades estequiométricas de acetatos de lítio, níquel, manganês e cobalto como materiais precursores. Para a razão de 1/3 para cada metal de transição utilizou-se 30,716 g (0,1004 mol) de acetato de lítio dihidratado ( $\text{LiCH}_3\text{COO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), 24,976 g (0,1004 mol) de acetato de níquel tetrahidratado ( $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), 25g (0,1004 mol) de acetato de cobalto tetrahidratado ( $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) e 24,600g (0,2 mol) de acetato de manganês tetrahidratado ( $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), dissolvidos em 600 mL de água destilada.

**Figura 13**-Compostos obtidos no processo de síntese a) Solução final da mistura dos acetatos com o ácido cítrico e b) Gel obtido do processo de aquecimento e agitação.



Fonte: O próprio autor

Um volume de 300 mL da solução aquosa com os acetatos foi misturado com uma solução saturada de ácido cítrico a uma temperatura de 80 °C, em uma razão de 1:1 (figura-13 (a)). A solução obtida da mistura é de coloração escura, foi deixada sob agitação magnética e aquecimento a 80 °C até se originar um gel rosa (figura 13 (b)). Após um período de relaxação, o gel obtido foi pré-calcinado ao ar em um forno mufla por 6 horas a 450 °C, sob uma rampa de aquecimento de aproximadamente 4 °C /min, dando origem a um material escuro (figura 14). O composto pré-calcinado foi triturado com um pistilo cerâmico até gerar um pó homogêneo, que foi separado em quatro partes. Uma parte corresponde ao composto pré-calcinado a uma temperatura de 450 °C e cada uma das outras foram submetidas a tratamentos térmicos posteriores de 550, 650 e 700 °C em atmosfera de ar, com o objetivo de avaliar a evolução da formação cristalográfica do composto ternário.

**Figura 14**-Resultado do processo de pré-calcinação.



Fonte: O próprio autor

## 4.2 PREPARAÇÃO DOS ELETRODOS DE $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$

Os substratos de vidro empregados na deposição de filmes finos de  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  foram submetidos a um minucioso procedimento de limpeza. Primeiramente foram lavados com detergente e água abundante e mergulhados em água destilada dentro de um banho de ultrassom por 10 minutos (ver figura (15)). Posteriormente o substrato foi retirado com uma pinça e secado com argônio comprimido para eliminar o excesso de água destilada da superfície do vidro. Este procedimento foi realizado novamente usando soluções de acetona e isopropanol com o objetivo de remover todas as impurezas orgânicas presentes no substrato e finalmente os substratos foram aquecidos a  $80\text{ }^\circ\text{C}$  para evaporar qualquer excesso de isopropanol presente na superfície do mesmo.

**Figura 15-** Limpeza de substrato em banho de ultrassom.

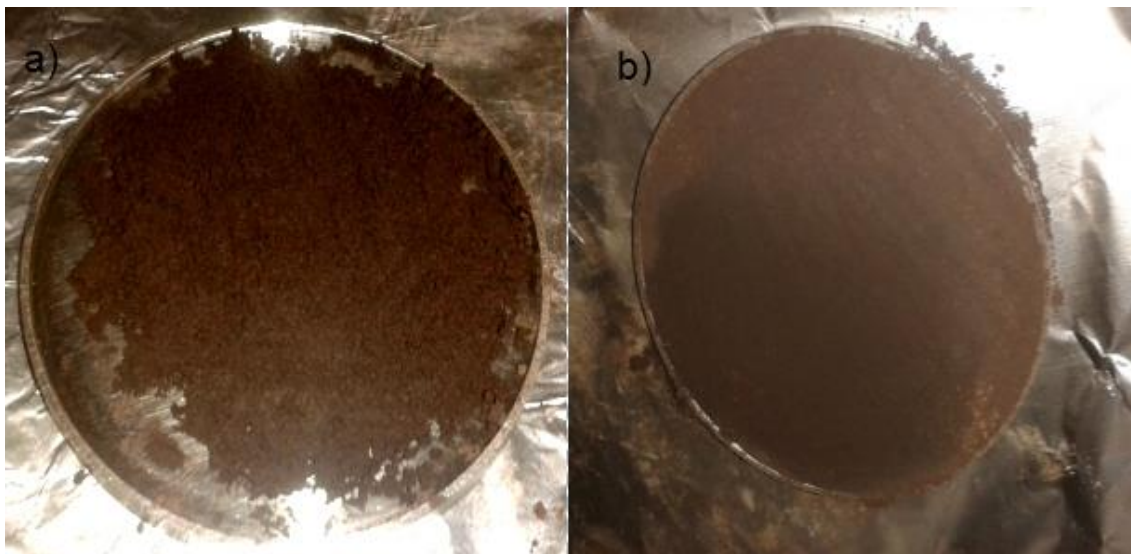


Fonte: O próprio autor.

Para a confecção do eletrodo, foram realizadas inicialmente deposições de Ti sobre substrato de vidro a uma distância de 6,5 cm do alvo por meio da técnica de deposição de RF Magnetron Sputtering e posteriormente por evaporação térmica foi depositado um filme de alumínio sobre a camada de Titânio, onde o objetivo principal da camada de Ti foi o de melhorar a adesão entre o coletor de corrente de alumínio e o substrato e assim poder garantir uma melhor estabilidade do eletrodo. Para a deposição da camada de Ti foi utilizado um alvo de titânio metálico com um 99,99% de pureza. As condições de deposição empregadas garantiam um bom processo de deposição, já que foi feito ultra alto vácuo, com ajuda de uma bomba turbo molecular respaldada por uma bomba rotativa na câmara de deposição sob uma pressão base de  $2,16 \cdot 10^{-6}$  mbar. Ao injetar o gás de trabalho, argônio, a pressão de deposição foi ajustada em  $1,2 \cdot 10^{-2}$  mbar proporcionando condições ótimas para a formação do plasma. A potência de deposição foi de 200 Watt que proporcionou uma boa taxa de deposição. A deposição de alumínio foi feita por evaporação térmica, esta técnica consiste em aquecer o material (300,00 mg) de Al com 99,99% de pureza até a temperatura de evaporação. A pressão de deposição do Al foi de  $1,2 \cdot 10^{-5}$  mbar garantindo um alto vácuo dentro da câmara e fornecendo condições ótimas para que o vapor de alumínio não reagisse com a atmosfera residual. A distância da fonte de evaporação até o substrato foi de aproximadamente 24,5 cm.

Para a deposição do filme fino do óxido ternário de  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  foi confeccionado um alvo de sputtering a partir do pó do material, compactado sobre um molde de aço inoxidável. Primeiramente o composto de óxido ternário foi umedecido com água destilada a fim de homogeneizá-lo e compactá-lo no suporte como se apresenta na figura-16. O excesso de umidade foi retirado por meio de aquecimento realizado por um período duas 2 horas a uma temperatura de 120 °C.

**Figura 16**-Confecção do alvo ternário a) pó umedecido e b) Pó prensado no alvo de inox.



Fonte: O próprio autor

#### 4.3 DEPOSIÇÃO DOS FILMES FINOS

Utilizando o planejamento fatorial  $2^2$  foram realizadas deposições do composto  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  sobre os substratos de: vidro, vidro recoberto com Al e vidro recoberto com Ti/Al, usando variações durante o processo de deposição tanto do fluxo de argônio, quanto da potência de deposição. Os níveis escolhidos para o planejamento foram: potência,  $P^- = 100$  W e  $P^+ = 200$  W, e fluxo de argônio,  $F^- = 5$  mL/min e  $F^+ = 10$  mL/min. A matriz de planejamento com as condições de deposição citadas são apresentadas nas tabelas (4) e (5).

**Tabela 4**-Matriz estendida de planejamento.

Fatores experimento	Flu	Pot	Pbase (mbar)	Pdep (mbar)	Tdep (min)	Esp (nm)	dQ/dt (Å/s)
1	+	+	$6,01 \cdot 10^{-6}$	$1,35 \cdot 10^{-2}$	39,15	100	0,5
2	-	-	$6,65 \cdot 10^{-6}$	$1,02 \cdot 10^{-2}$	55,10	100	0,3
3	+	-	$6,38 \cdot 10^{-6}$	$1,35 \cdot 10^{-2}$	64,91	100	0,3
4	-	+	$7,65 \cdot 10^{-6}$	$1,12 \cdot 10^{-2}$	28,58	100	0,6

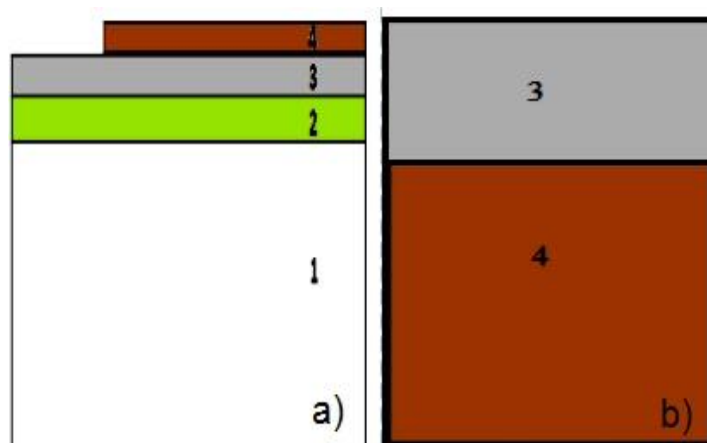
Fonte: O próprio autor

**Tabela 5-**Matriz estendida de planejamento duplicata.

Fatores experimento	Flu	Pot	Pbase (mbar)	Pdep (mbar)	Tdep (min)	Esp (nm)	dQ/dt (Å/s)
1	+	+	3,28.10 <sup>-6</sup>	1,29.10 <sup>-2</sup>	32,42	100	0,5
2	-	-	6,38.10 <sup>-6</sup>	1,25.10 <sup>-2</sup>	48,79	100	0,3
3	+	-	4,35.10 <sup>-6</sup>	1,43.10 <sup>-2</sup>	62,52	100	0,3
4	-	+	6,01.10 <sup>-6</sup>	1,07.10 <sup>-2</sup>	28,20	100	0,6

Fonte: O próprio autor

Na figura (17) é apresentado uma vista frontal (b) e corte lateral (a) do esquema básico dos eletrodos formados nos diferentes processos de deposição. A numeração (1) representa o substrato de vidro, (2) o filme de Ti, (3) o filme de Al e (4) o filme de óxido ternário.

**Figura 17-**Representação gráfica da confecção dos eletrodos (a) vista lateral e (b) vista frontal

Fonte: O próprio autor

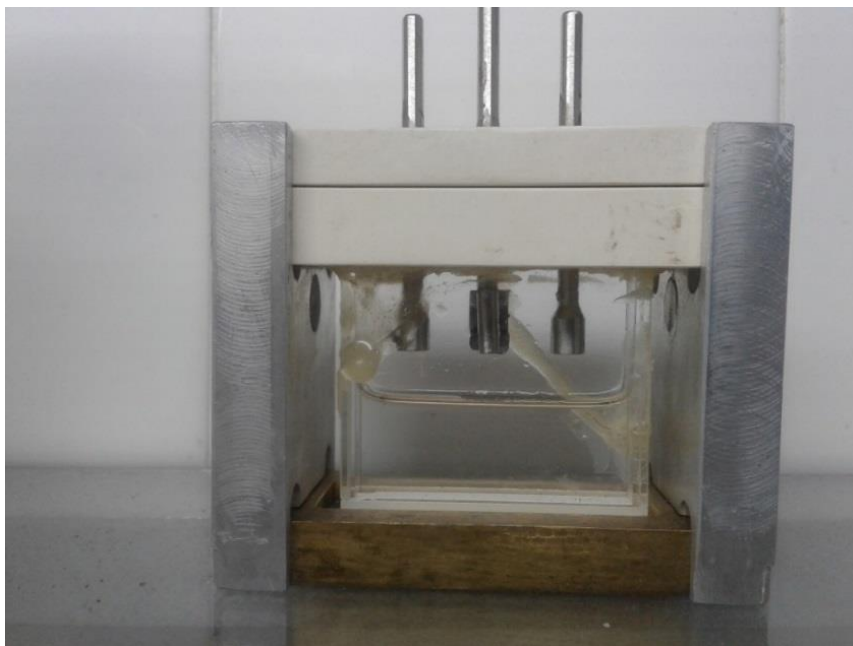
Com o objetivo de observar a evolução cristalográfica dos filmes com a temperatura em estudos posteriores, os filmes finos de óxido ternário lítido foram submetidos a tratamentos térmicos num forno Mufla em atmosfera

ambiente a temperaturas de 300, 400 e 500°C durante um período de uma hora para cada temperatura.

#### 4.4 MONTAGEM DA CELA ELETROQUÍMICA

O comportamento eletroquímico dos recobrimentos de óxido ternário lítiado depositados sobre substrato de vidro/Ti/Al foram estudados por ensaios cronopotenciométricos utilizando-se um potenciostato multicanal da marca Arbin Instruments modelo MSTAT 8000/BT 2000. Foi utilizada uma cela de três eletrodos (ver figura (18)) tendo como contraeletrodo (CE) e eletrodo de referência (ER) o lítio metálico. Foi empregado um eletrólito líquido composto pela dissolução de  $\text{LiClO}_4$  (perclorato de lítio) num solvente aprótico (orgânico) de carbonato de propileno (PC) numa concentração de 1 mol/L. A cela eletroquímica foi montada à temperatura ambiente em atmosfera inerte de argônio ultra puro, dentro de uma *glove box* da marca MBRAUN com umidade menor que 10ppm.

**Figura 18**-Cela utilizada para avaliar o rendimento eletroquímico dos filmes



Fonte: O próprio autor



Os ensaios cronopotenciométricos foram realizados aplicando um ciclo de carga e descarga, numa faixa de potencial entre 2,20 e 4,20 V (Vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ), com três diferentes densidades de correntes de 13,50, 16,20 e 19,00 mA/g, sendo que todas as capacidades específicas foram calculadas assumindo uma densidade de  $\rho = 3,7 \text{ g/cm}^3$  e uma área de  $1 \text{ cm}^2$  que é a área aproximada de contato entre os filmes e o eletrólito. Do gráfico da densidade de corrente versus o tempo total de descarga para cada filme, ajusta-se uma função logarítmica (ver apêndice) para se encontrar o valor da densidade de corrente que seria necessária para se obter um tempo total de descarga de 5 horas. Com o valor da densidade de corrente multiplicada pelo tempo de 5 horas obtém-se a capacidade nominal de cada filme.

#### 4.5 CARACTERIZAÇÃO DO COMPOSTO $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ EM PÓ E DOS FILMES FINOS DE ÓXIDO TERNÁRIO LITIADO.

##### 4.5.1 Caracterização Estrutural por Difratoimetria de Raios X (DRX)

As medidas de DRX da síntese do ternário com estequiometria  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ , foram realizadas num difratômetro da PANanalytical modelo X'Pert PRO MPD utilizando geometria Bragg-Brentano com fonte de radiação  $\text{Cu K } \alpha$  ( $\lambda = 1,5419 \text{ \AA}$ ) e com passo angular de  $0,02^\circ$  num tempo de 2 segundos por passo numa faixa  $2\theta$  de 10 a 90 graus, tensão de 40 kV e corrente de 30 mA e detector de Xenônio. Os difratogramas obtidos foram analisados por meio de refinamento das estruturas cristalinas pelo método de Rietveld, utilizando o programa Xpert Highscore Plus.

As medidas de DRX para os filmes ternários foram realizadas no mesmo equipamento com fonte de radiação  $\text{Cu K } \alpha$  ( $\lambda = 1,5419 \text{ \AA}$ ), com passo angular de  $0,05^\circ$  num tempo de 1 segundo, tensão de 40 kV e corrente de 30

mA e detector de Xenônio. Para um análises mais detalhado foram realizados medidas com passo angular  $0,02^\circ$  num tempo de 6 segundos por passo, a fim de obter uma melhor resolução dos difratogramas e poder identificar as fase formadas do processo de deposição.

#### 4.5.2 Caracterização Química dos Filmes por Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDXRF).

As medidas de fluorescência de raios-X foram realizadas no LARX da universidade estadual de londrina num espectrômetro de fluorescência de raios-X por energia dispersiva marca Shimadzy EDX-720 (Shimadzu Co., Kyoto, Japan). O espectrômetro esta equipado com tubo de Rh e detector de Si (Li) com janela ativa de  $25 \text{ mm}^2$  e 0.5 mm de espessura com resolução de 135 eV para a linha Mn-K. O tempo de medida foi de 500 segundos.

#### 4.5.3 Caracterização Química dos Filmes por Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

Os espectros de Infravermelho por Transformada de Fourier (IV-TF) na região de 400 a  $4.000 \text{ cm}^{-1}$  foram obtidos com o uso do espectrômetro Perkin-ELmer Frontier FT-IR com refletância Total Atenuada (ATR) no Laboratório de Química Geral Inorgânica e Físico-Química do Departamento de Química, na Universidade Estadual de Londrina (UEL) , Londrina, PR. Cada medida tem uma durabilidade de 1 minuto e 30 segundos aproximadamente, em esse tempo o equipamento faz 16 varreduras (scans) para cada amostra, realizando a Transformada de Fourier da média dos 16 scans fornecendo assim um único espectro como resultado final.

#### 4.5.4 Caracterização Topográfica dos Filmes por Microscopia de Força Atômica.

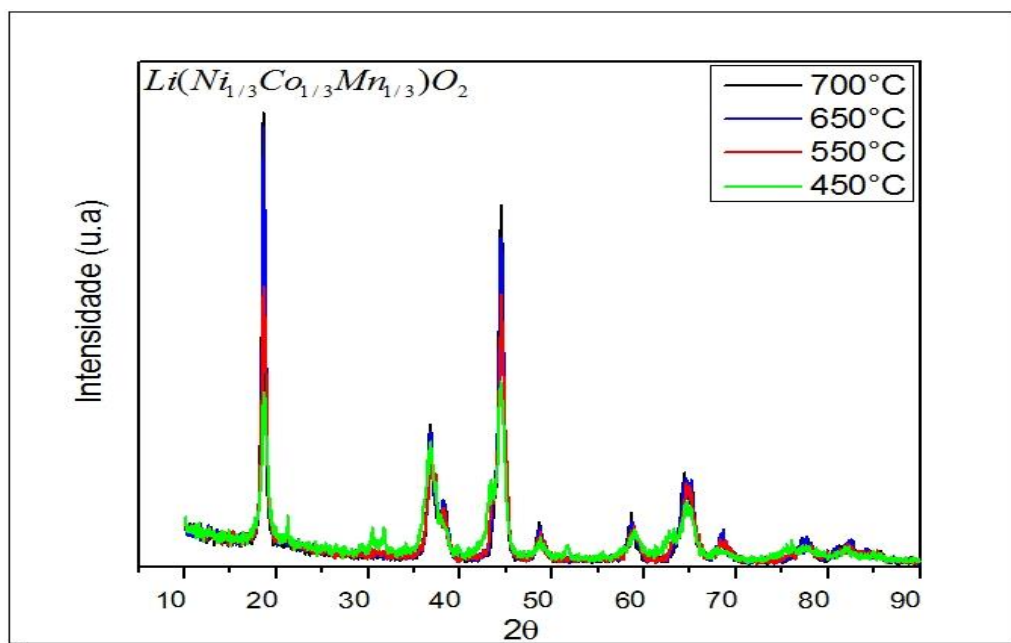
Os estudos topográficos e rugosidade superficial dos filmes filmes, foram realizados com ajuda de um microscópio de força Atômica com sistema nanosurf flexAFM, consiste numa sonda de exploração modular que pode ser atualizada para melhorar a capacidade de medição em tempo real. As medidas foram realizadas por meio do modo de força de contato, através de um cantilever flexível que proporcionou um varredura de  $5 \mu m^2$ , levando em conta 512 pontos por linha de varredura.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X DO $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ EM PÓ

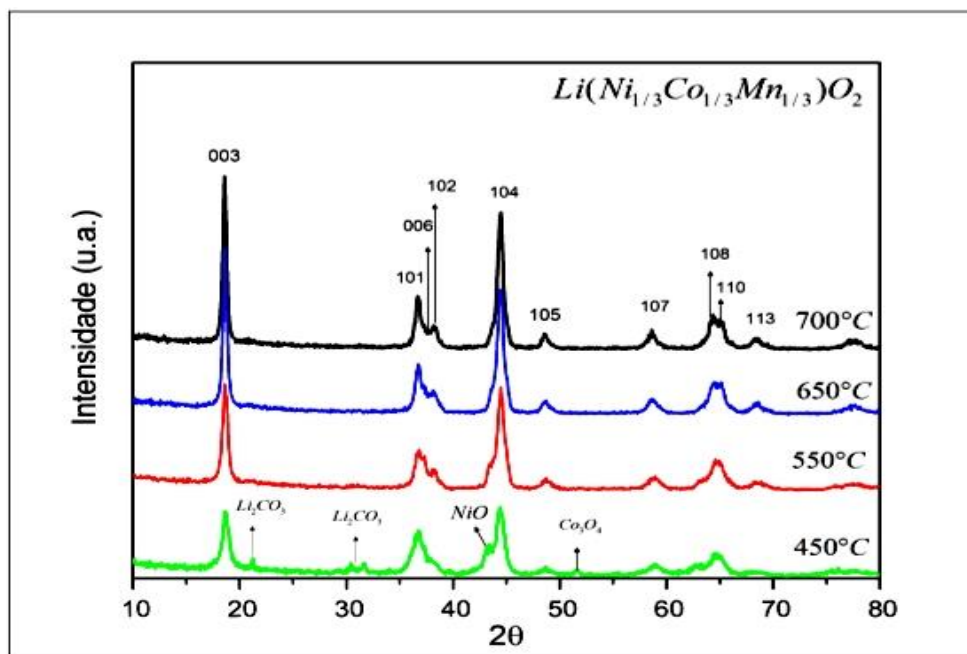
Na figura (19) são apresentados os difratogramas da síntese em pó do L333 calcinado sob diferentes temperaturas. Observa-se pelos difratogramas que as amostras preparadas pelo método sol-gel e calcinadas a 450, 550, 650 e 700 °C exibem um aumento na cristalinidade relacionado diretamente com o aumento da temperatura de calcinação com formação da fase ternária  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ . Na amostra calcinada a uma temperatura baixa, de 450 °C, foram observadas fases de impurezas (ver figura-20) correspondentes a  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , NiO, Ni e  $\text{Co}_3\text{O}_4$  que desaparecem com o aumento da temperatura de calcinação. Somente a fase de NiO persistiu e foi observada até nas amostras tratadas a 650 °C, apresentando diminuição gradual conforme aumentava a temperatura. O difratograma do composto calcinado a 700 °C mostrou picos bem definidos e intensos, garantindo uma alta cristalinidade do óxido ternário. Além disso não são observados picos que correspondam a fases de impurezas cristalinas.

**Figura 19-** Padrões de difração para  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  preparado por o método sol-gel e calcinado em ar a 450, 550, 600 e 700 °C.



Fonte: O próprio autor

**Figura 20-** Fases de impureza nos Padrões de difração para  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  preparado por o método sol-gel e calcinado em ar a 450, 550, 600 e 700 °C.



Fonte: O próprio autor.

Todos os padrões mostrados nas figuras anteriores de L333 podem ser indexados numa estrutura hexagonal tipo  $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$  com grupo espacial de simetria R-3m, similar à estrutura cristalina do composto  $\text{LiCoO}_2$  (CHEN et al., 2016; KIM; CHUNG, 2004). Os parâmetros de rede obtidos por mínimo quadrados, mostrados na tabela (6) são similares aos reportados na literatura (CHEN et al., 2016; KIM; CHUNG, 2004; LI et al., 2015; SHAJU; RAO; CHOWDARI, 2002; ZHU et al., 2015). Estudos prévios mostraram que a razão entre os parâmetros de rede  $c/a > 4,9$  é um indicador de uma estrutura hexagonal em camadas com bom ordenamento estrutural e com baixa troca catiônica (KIM; CHUNG, 2004; LI et al., 2015). O tamanho do cristalito foi calculado por meio da equação de Scherrer usando o pico de difração mais intenso e empregando o padrão de sílcio para subtrair a largura à meia altura (FWHM) instrumental, isto evidencia o crescimento do tamanho do cristalito com o aumento da temperatura de calcinação.

**Tabela 6-**Parâmetros obtidos no refinamento Rietveld das amostras calcinadas a 450, 550, 650 e 700°C

Parâmetros de rede							Qualidade do ajuste Rietveld			
Amostra	a(Å)	c(Å)	c/a	$I_{003}/I_{104}$	$T_{gR}$	$T_{gS}$	Rex(%)	Rp(%)	Rwp(%)	GOF
450°C	2,87	14,22	4,95	0,99	88,4	79	11,80	14,68	19,71	2,78
550°C	2,86	14,27	4,98	1,04	111,6	99	11,70	14,48	18,73	2,56
650°C	2,86	14,27	4,98	1,33	135,3	119	11,00	13,78	17,99	2,67
700°C	2,86	14,29	4,99	1,25	161,8	143	11,34	15,63	18,22	2,57

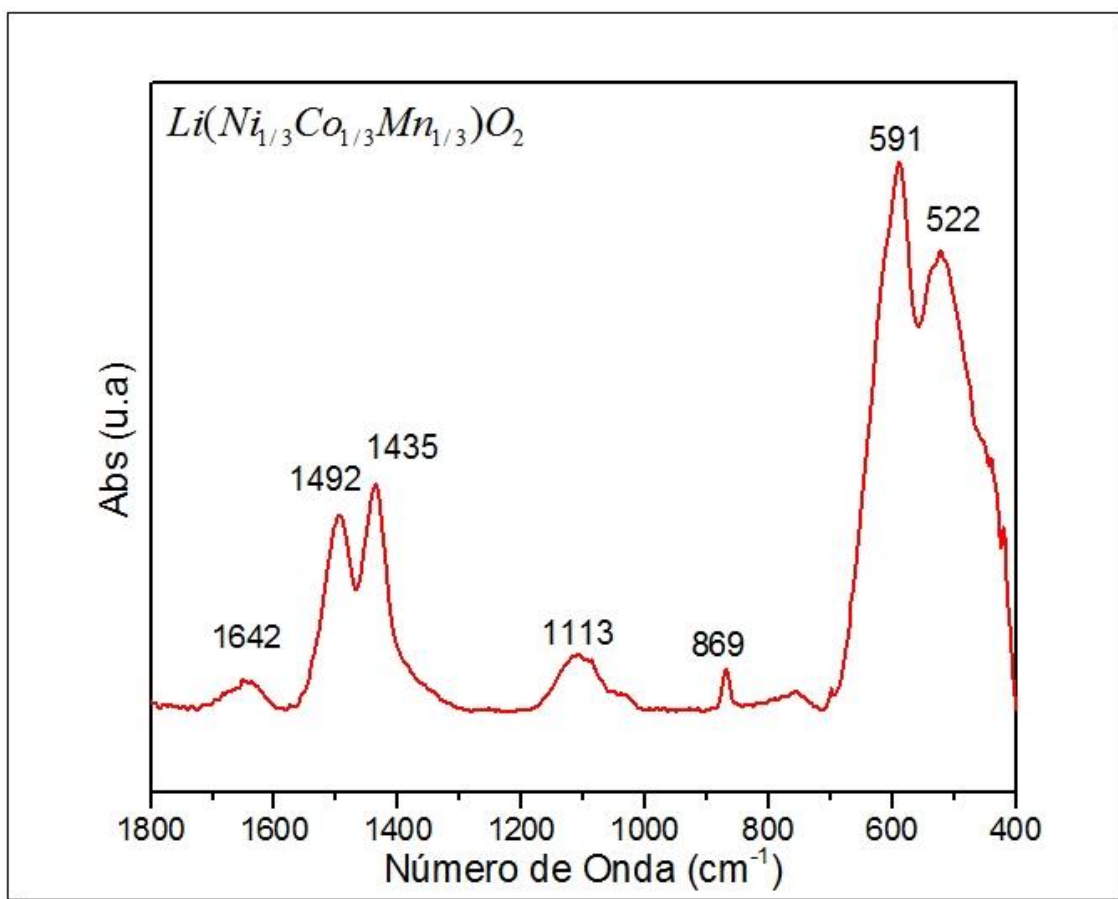
Fonte: O próprio autor

O composto L333 ideal tem uma estrutura hexagonal, onde os átomos de oxigênio ocupam os sítios cristalográficos 6c, os metais de transição ocupam os sítios 3b e os íons de lítio se encontram nos sítios 3a (SHAJU; RAO; CHOWDARI, 2002). Porém, o  $\text{Li}^+$  ( $r_{\text{Li}^+} = 0,76\text{Å}$ ) apresenta um raio atômico similar ao do cátion  $\text{Ni}^{+2}$  ( $r_{\text{Ni}^{+2}} = 0,69\text{Å}$ ) favorecendo a troca de posição entre os íons de níquel e de lítio, ou seja, o  $\text{Ni}^{+2}$  que se encontra no sítio 3b desloca-se ao sítio 3a e ocupa o lugar do lítio, de igual forma acontece com o lítio que ocupa a posição do níquel no sítio 3b. Esta desordem na estrutura do L333 é conhecida como troca catiônica e tem grandes implicações no rendimento eletroquímico do composto (SHAJU; RAO; CHOWDARI, 2002). A partir das intensidades dos picos de difração dos planos (003) e (104) pode ser estimada uma medida da troca catiônica que apresenta o composto L333. Se a razão entre as intensidades destes picos  $I_{003} / I_{104}$  é superior a 1,2, é possível afirmar que a amostra tem distribuição apropriada de cátions na estrutura (baixa troca catiônica), isto se deve aos centros espalhadores de raios X, já que a troca catiônica desloca um centro espalhador mais pesado (metal de transição Ni) distribuído ao longo do plano (003) para o plano (104), provocando um aumento na intensidade deste e diminuição na intensidade do plano (003). Isto implica que a razão entre as intensidades (003) e (104) diminui com aumento da troca catiônica (ZHU et al., 2015). Este fato indica estrutura com baixa troca catiônica para temperaturas de calcinação de 650 e 700 °C.

## 5.2 ANÁLISE QUÍMICA DO COMPOSTO $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER

Na figura (21) é apresentado o espectro IR do composto  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  em pó sintetizado pelo método de sol-gel e calcinado a 700 °C. As bandas observadas nos números de onda de 1492, 1435, 1113 e 869  $\text{cm}^{-1}$  são características do composto  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , possivelmente formado pela reação do  $\text{CO}_2$  atmosférico durante o processo de síntese (PASIERB et al., 2001).

**Figura 21-** Espectro infravermelho do  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  sintetizado pelo método sol-gel, na região de 1800 a 400  $\text{cm}^{-1}$

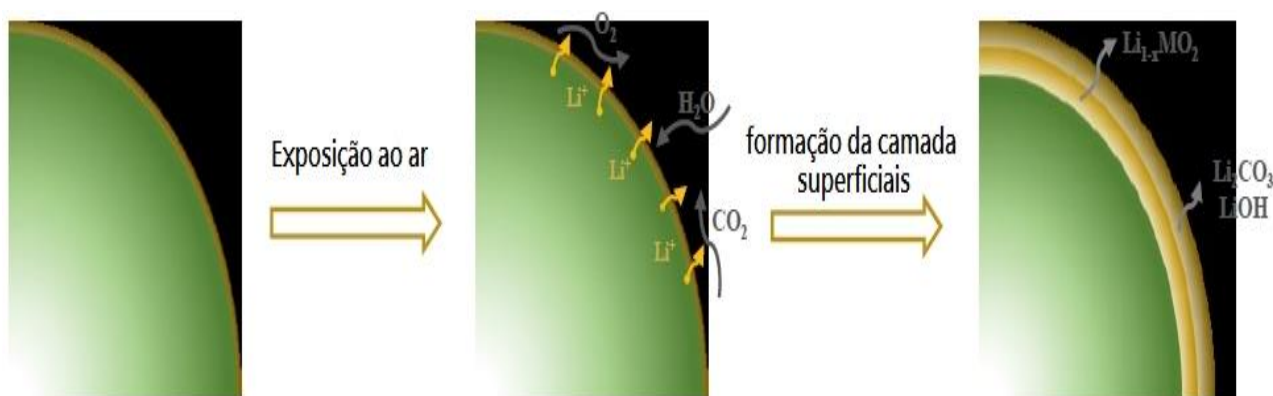


Fonte: O próprio autor

O excesso de íons de lítio durante os processos de síntese geram íons de lítio livres, os quais não movimentam-se a estrutura interna de

capas do material, pelo que estes íons de lítio localizam-se na superfície do material e podem reagir facilmente com qualquer outro composto. Durante o contato de materiais catódicos com a atmosfera do ambiente, os íons de lítio livres reagem com  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{O}_2$  para formar uma capa superficial de carbonato de lítio ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) ou hidróxido de lítio ( $\text{LiOH}$ ) (ver figura(22)). Esta capa não desejada é ruim para o rendimento eletroquímico, já que tem a tendência a impedir a mobilidade dos íons e os elétrons durante os ciclos de carga e descarga, além de aumentar a impedância da cela eletroquímica (ZHANG; LI, 2018).

**Figura 22**-Ilustração da formação de camadas superficiais não desejadas durante a exposição ao ar.



Fonte: Adaptada de (ONCINS; DÍAZ, 2015)(ZHANG; LI, 2018).

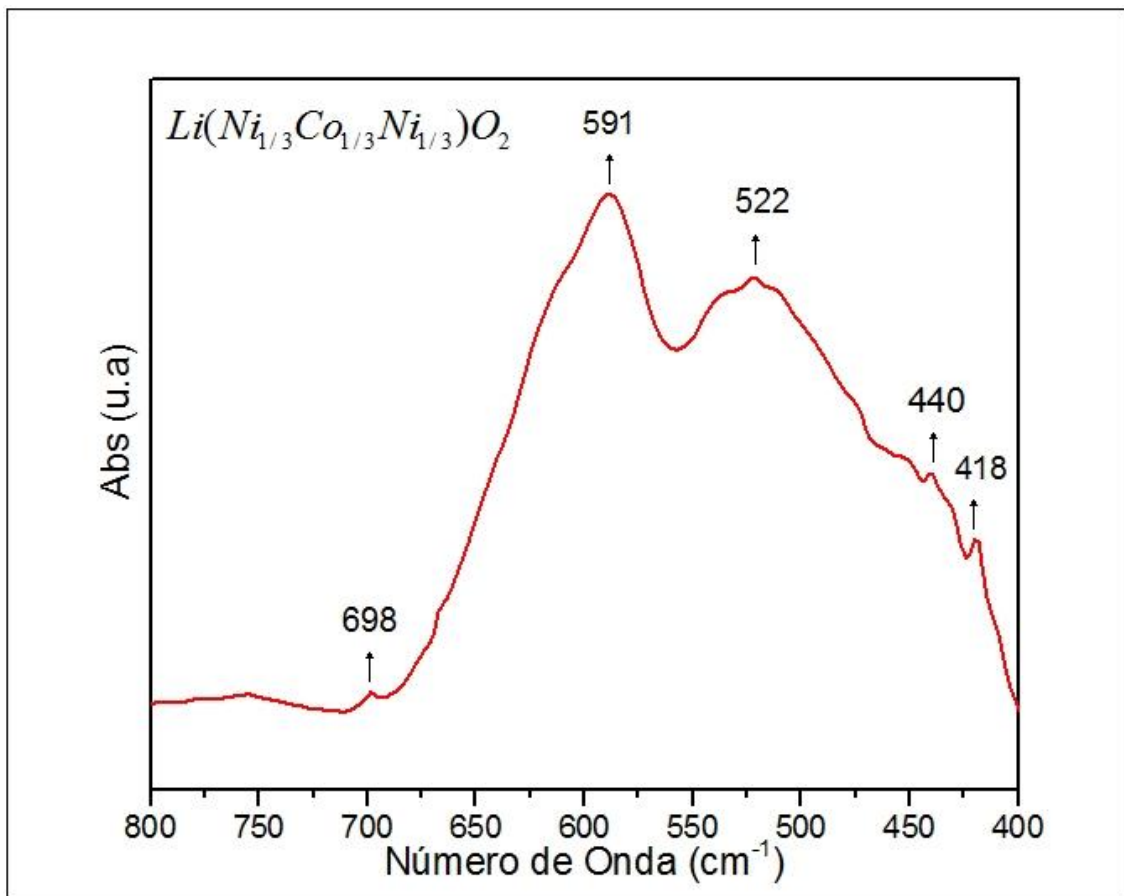
Estudos feitos reportam que o  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  apresenta uma banda de absorção forte em torno de  $1416\text{ cm}^{-1}$  com um ombro em  $1500\text{ cm}^{-1}$  associados a modos de estiramento simétricos e assimétricos do enlace C-O, além disso a banda localizada em  $875\text{ cm}^{-1}$  é associada com o modo de deflexão  $\text{CO}_3^{2-}$ , similares aos achados no espectro infravermelho do pó do ternário. A banda localizada em torno de  $1644\text{ cm}^{-1}$  é característica dos enlaces (O-H) formados principalmente por absorção de água no material (YAO; YAO; FENG, 2016).

Para desvelar a característica lamelar dos óxidos com estrutura  $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$  observada numa faixa de  $(800-400)\text{ cm}^{-1}$  foi realizado um aumento nesta região (ver figura 23), a fim de identificar as bandas de absorção



características das vibrações entre os metais de transição e os oxigênios na estrutura do composto ternário.

**Figura 23**-Espectro infravermelho do  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  sintetizado pelo método sol-gel, na região de 1800 a 400  $\text{cm}^{-1}$



Fonte: O próprio autor

Observa-se que o espectro exibe dois picos dominantes correspondentes a duas bandas de absorção em torno de 591 e 521  $\text{cm}^{-1}$  a primeira banda é atribuída a uma vibração de estiramento assimétrica dos óxidos de metais de transição na estrutura de octaedro M O 6 e a banda localizada em torno de 521  $\text{cm}^{-1}$  é designada à uma vibração de flexão dos enlaces ( O-M-O ), como foi reportada por (RAMKUMAR et al., 2017; YAO; YAO; FENG, 2016) para o mesmo composto. Os dois pequenos ombros localizados em 440 e 420  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídos a união de íons de lítio com O<sup>-2</sup> em octaedros LiO<sub>6</sub> (RAMKUMAR et al., 2017), dando constância da presença do Li no material.

### 5.3 ESTUDOS MORFOLÓGICOS DO FILME DE ALUMÍNIO COLETOR DE CORRENTE

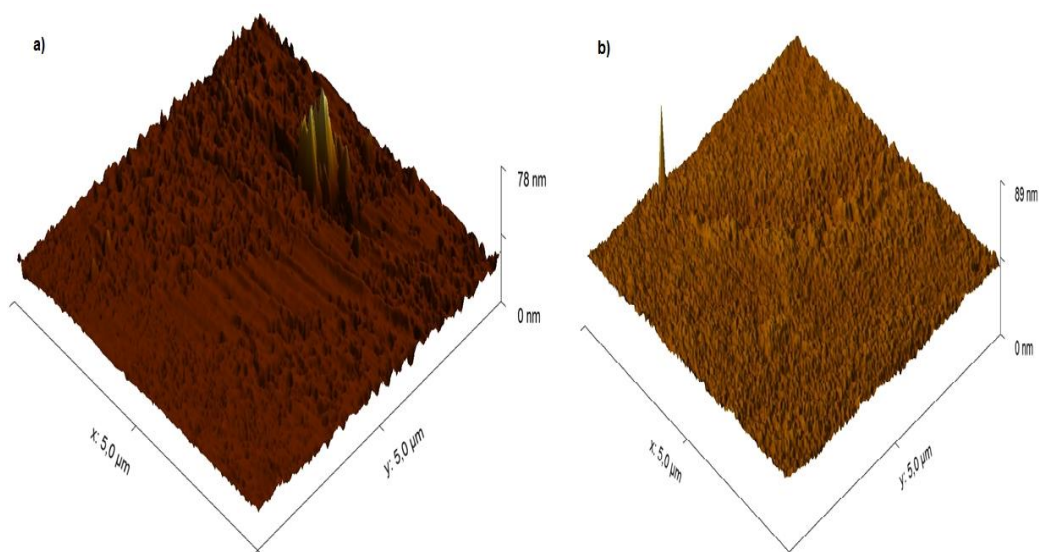
Muitas das aplicações e propriedades dos filmes finos dependem do tipo de substrato usado na deposição e da força de adesão entre o substrato e o filme de modo a propiciar um bom ancoramento entre estes. A alta adesão permite estender a durabilidade e resistência mecânica dos filmes às mudanças que acontecem por fatores externos ou internos, por exemplo num eletrodo de microbateria o filme de alumínio funciona como um coletor de corrente elétrica e sua importância radica-se na velocidade e quantidade de elétrons que fluem por ele no processo de carga e descarga. Portanto a adesão entre o material coletor e o substrato é de suma importância para evitar desprendimentos coletor-substrato que produzirá perda de contato e consequente falha no dispositivo. O alumínio é adequado para aplicação como coletor eletrônico visto sua alta condutividade elétrica e baixa reatividade, o que evita quedas ôhmicas de potencial na cela eletroquímica.

Existem diferentes formas de melhorar as propriedades de adesão entre o substrato e o coletor de corrente, uma delas é melhorar a taxa de deposição, gerando um aumento no número de espécies evaporadas e na energia cinéticas das partículas que chegam ao substrato como foi reportado por Kobayashi et al, ele estudou filmes finos de Alumínio depositados por evaporação térmica, observando que a força de adesão melhora significativamente com o aumento da taxa de deposição, notou que ao aumentar velocidade de deposição de 0,1 nm/s a 10 nm/s melhorou a adesão num fator de 3, portanto a melhora da força de adesão pode ser atribuída a maior energia cinética das espécies evaporadas durante a deposição (KOBAYASHI; NOMURA, 1996). Além disso foi reportado que submeter os filmes à um processo de envelhecimento periódico melhora significativamente a adesão, isto é atribuído a migração de oxigênio à interfase Substrato-Alumínio que favorece a formação de uma camada de ancoramento óxido. Isto permite que os átomos de oxigênio localizados no interfase, funcionem como uma ponte de interconexão de alta força de enlace entre o substrato e o revestimento. Neste

trabalho a forma utilizada para melhorar a força de adesão do coletor de alumínio com o substrato foi recobrir o substrato com um material que exibisse uma força de adesão maior com o substrato e com o filme de alumínio coletor de corrente. Apesar de ser de conhecimento que um dos melhores elementos a incrementar a força de adesão entre um filme de alumínio e um substrato de vidro seja o cromo metálico, utilizou-se nesse trabalho o titânio por também apresentar alta força de ligação com o oxigênio presente do vidro e possuir menor tamanho atômico que o cromo e portanto mais próximo do alumínio e do silício (do vidro) o que pode contribuir com tensões superficiais menores. Portanto o substrato de vidro foi recoberto com uma camada de titânio metálico de espessura de aproximadamente  $50 \pm 5$  nm.

A caracterização morfológica da superfície do substrato de vidro e do substrato de vidro recoberto com Ti (V/Ti), foi realizada por meio da técnica de microscopia de força atômica, a fim de se observar e comparar a influência da rugosidade e textura de ambas superfícies na rugosidade final dos filmes de alumínio. Posteriormente os filmes de óxido ternário lítido depositados sobre estes substratos o filme de alumínio e a morfologia dessa superfície afetará a do óxido. Tal estudo foi realizado por microscopia de força atômica, determinando a rugosidade e o tipo de textura que apresentam as duas superfícies.

**Figura 24-**Imagem topográfica da superfície a) substrato de vidro. b) Substrato de vidro recoberto com titânio



Fonte: O próprio autor

A figura (24) exibe a topografia superficial dos substrato de vidro e de vidro recoberto com Ti de 50 nm de espessura. Observou-se que os filmes de alumínio depositados sobre substrato de vidro apresentam uma baixa força de adesão, devido ao fato de que a superfície do vidro possui uma textura suave e lisa caracterizada por vales, pequenas crateras e defeitos que aumentam a rugosidade superficial mas não garantem uma superfície áspera que melhore significativamente a força de adesão. Enquanto que o recobrimento com titânio muda a textura superficial do filmes gerando uma superfície mais áspera com saliências pequenas, uniformes e homogêneas, como pode ser observados na figura (24 (b)).

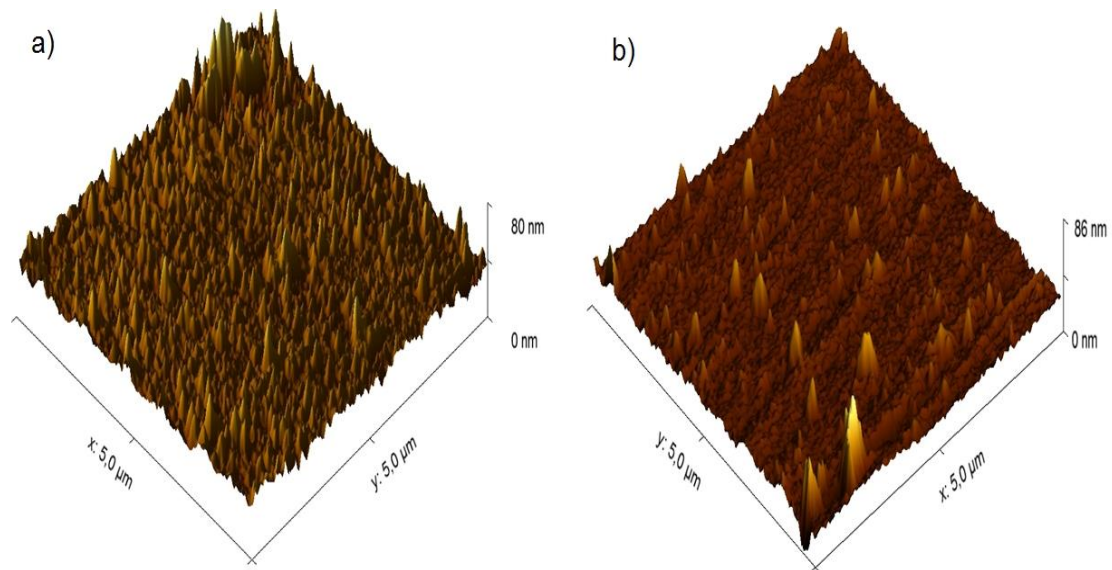
A figura (25) mostra as imagens AFM (5x5  $\mu\text{m}$ ) da superfície dos filmes de alumínio depositados por evaporação térmica sobre substrato de vidro e de vidro recoberto com titânio. Com as análises das imagens foi possível comparar a topografia superficial, rugosidade e tamanho de grão dos filmes de alumínio depositados sobre o substrato de vidro e de vidro recoberto com titânio (ver tabela (7)). Observa-se nos dois casos que os filmes de alumínio apresentam uma morfologia granular com a formação de montículos distribuídos aleatoriamente sobre a superfície do filme. Segundo as imagens a rugosidade, o tamanho de grão e o tamanho dos montículos nos filmes de alumínio depositados sobre o recobrimento de titânio é menor do que o depositado sobre vidro, isto se deve possivelmente ao fato que os filmes crescidos sobre estes recobrimentos são expostos a tensões mecânicas menores (MOROSANU et al., 2001; SUKEE; KANTARAK; SINGJAI, 2017).

**Tabela 7-**Rugosidade e tamanho de grão encontrado a partir das imagens de microscopia de força atômica numa área (5x5  $\mu\text{m}$ )

<b>Amostra</b>	<b>Rugosidade RMS (nm)</b>	<b>Rugosidade media (nm)</b>	<b>Tamanho de grão médio (nm)</b>
Vidro	3,71 $\pm$ 3,4	2,24 $\pm$ 1,1	—
Vidro-Ti	2,84 $\pm$ 4,4	2,07 $\pm$ 0,3	41,61
Vidro-Al	6,64 $\pm$ 4,6	4,21 $\pm$ 16	60,90
Vidro-Ti-Al	5,94 $\pm$ 4,4	3,28 $\pm$ 1,8	42,28

Fonte: O próprio autor

**Figura 25**-Topografia superficial dos filmes de Alumínio depositados sobre a) substrato de vidro. b) substrato de vidro recoberto com Ti



Fonte: O próprio autor

#### 5.4 MICRODUREZA DO COLETOR DE CORRENTE ELÉTRICA

Os resultados das medidas de microdureza sobre os filmes metálicos de alumínio, Titânio e Titânio/alumínio para uma carga colocada durante 5s é apresentada na tabela (8).

**Tabela 8** - Resultados de dureza obtidos das amostras em estudo

Amostra	Carga (gf)	Microdureza (HV)
Al	10,00	258,25 ± 4,25
Ti	25,00	653,15 ± 3,85
Ti/Al	25,00	389,70 ± 2,69

Fonte: O próprio autor

Os valores de microdureza apresentadas na tabela (8) mostram que o filmes de alumínio depositado sobre o substrato recoberto com titânio melhorou significativamente sua dureza, sendo mais difícil a formação de rachadura ou gretas durante o processo de intercalação iônica nos processos de carga e descarga. Referente a adesão da camada de alumínio, observou-se por um teste simples com uma fita adesiva que o filmes depositado sobre o vidro recoberto

com Ti não descolou facilmente, corroborando uma adesão melhor entre este tipo de substrato recoberto que no de vidro. Esta melhor aderência pode ser atribuída a superfície rugosa da camada de titânio vista por AFM, que proporciona um melhor encaixe da camada de alumínio.

## 5.5 MEDIDA DE RESISTIVIDADE EM FILMES DE ALUMÍNIO PELO MÉTODO DE KELVIN.

Para observar as mudanças que ocasionam o recobrimento de Ti sobre a condutividade elétrica do filme, foram estudados pelo método de Kelvin, ou método das quatro pontas, as propriedades elétricas de resistividade e resistência superficial dos filmes finos de Al depositado sobre substrato de vidro e vidro recoberto com Ti. Posteriormente estes filmes foram tratados termicamente a temperaturas de 300, 400 e 500 °C em atmosfera de ar, com o objetivo de estudar a evolução térmica da resistividade elétrica nas deposições futuras de óxido ternário. Tendo como resultado os valores apresentados na tabela (9) que são semelhantes aos reportados para filmes de alumínio depositados por evaporação térmica sobre substrato de vidro, com espessuras entre os 150 e 200 nm como reportado por Panta et al. (PANTA; SUBEDI, 2012)

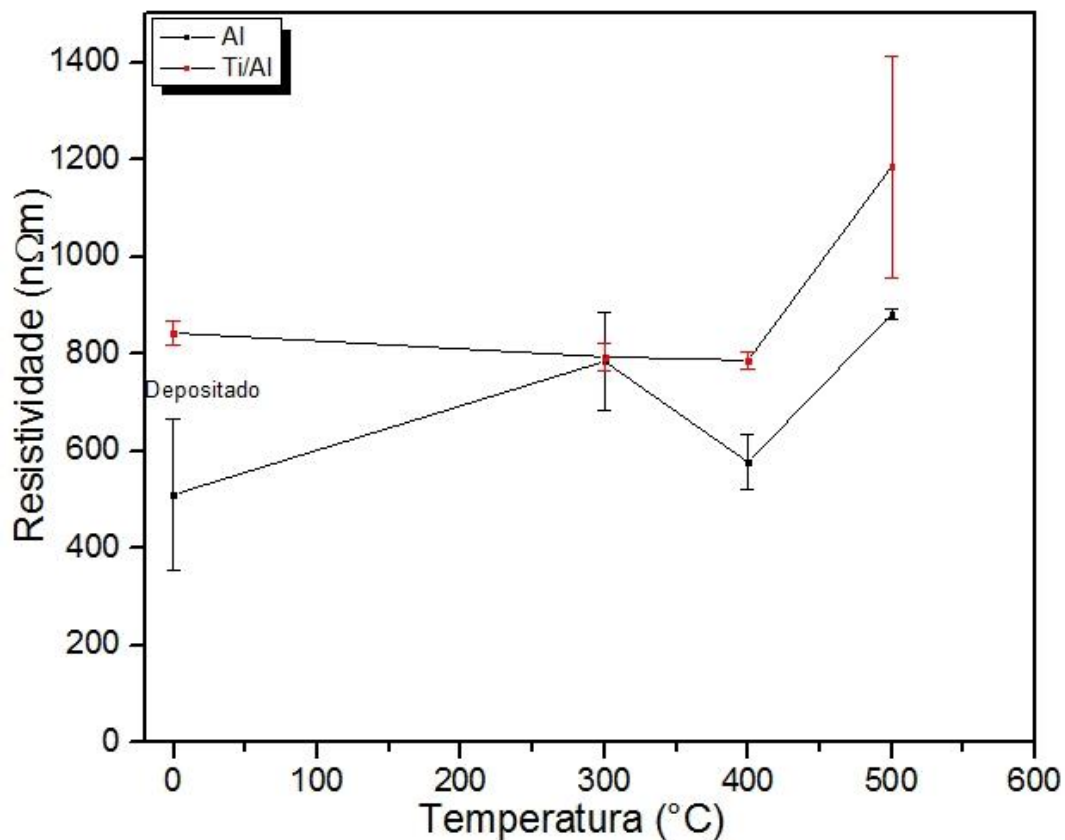
**Tabela 9** -Resistividade elétrica dos filmes de alumínio depositados sobre substrato nu e recoberto pelo método das quatro pontas

Filme	Esp(nm)	T( °C )	Rs (Ω)	$\bar{R}_s$ ( Ω )	R(Ω/□)	$\rho$ (nΩm )
Al	106,15	Depositado	3,95	4,801 ± 1,50	20,38 ± 6,20	510,50 ± 154,90
			7,67			
			2,82			
		300	9,07	7,39 ± 0,97	33,47 ± 4,35	784,40 ± 102,00
			5,71			
			7,40			
		400	6,01	5,44 ± 0,53	24,64 ± 2,40	577,50 ± 56,20

			4,39					
			5,92					
		500	8,42	8,31 ± 0,11	37,64 ± 0,50	882,1 ± 12,00		
			8,10					
			8,42					
Ti/Al	50+106,15	Depositado	7,81	7,94 ± 0,24	33,65 ± 1,01	842,8 ± 25,40		
			8,42					
			7,60					
				300	7,87	7,48 ± 0,26	31,70 ± 1,10	794,00 ± 27,50
					7,60			
					6,98			
				400	7,58	7,41 ± 0,18	31,40 ± 0,76	786,50 ± 19,10
					7,05			
					7,61			
				500	13,85	11,20 ± 2,20	47,34 ± 9,11	1185,60 ± 228,20
					6,91			
					12,76			

Fonte: O próprio autor

**Figura 26-** Resistividade dos filmes de Al e Ti/Al em função da temperatura de tratamento térmico



Fonte: O próprio autor

Na figura (26) é apresentado a variação da resistividade elétrica para filmes de alumínio sobre substrato de vidro de vidro e vidro recoberto com Ti em função da temperatura do tratamento térmico. Observa-se que no filme de alumínio sobre substrato de vidro a resistividade aumenta e diminui com a temperatura do tratamento térmico, fato que pode estar relacionado a dois processos que competem simultaneamente. O primeiro deles pode ser a reorganização e a orientação dos pequenos cristais que se formam no filme durante a deposição, isto provocaria uma diminuição no número de centros espalhadores de elétrons de condução nos limites do grão, provocando a diminuição da resistividade elétrica. O segundo processo que seria responsável por afetar a resistividade elétrica seria a geração térmica de defeitos superficiais e formação de camadas de óxido na superfície do filme, produzindo aumento



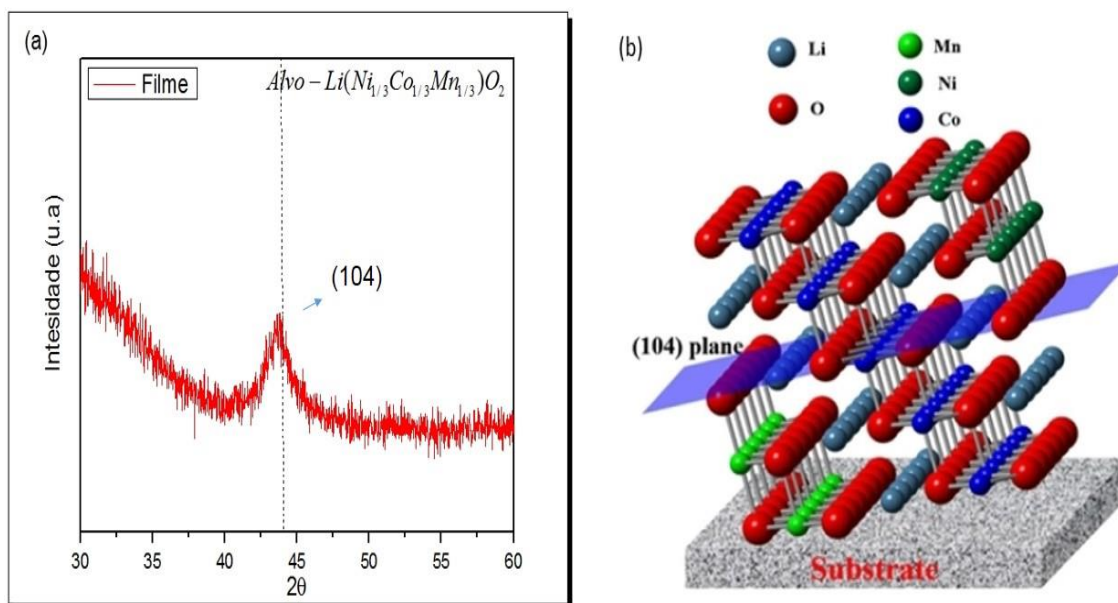
dos valores da resistividade (HAS; BOX, 2014; HITI, 1990; MWEMA et al., 2018). Portanto podemos associar a queda na resistividade que ocorre nos filmes à sua reorganização estrutural, dado que esta apresenta maior predominância na formação de óxido na superfície. É de se esperar que os filmes de alumínio depositados sobre substrato recoberto com Ti apresentem maior resistividade, isto é ocasionado primeiramente pelo fato de que os filmes de alumínio podem gerar uma zona de interface entre o filme alumínio e recobrimento de titânio que diminui a espessura do filme e aumenta a resistividade. As imagens AFM mostram que o alumínio depositado sobre substrato recoberto com titânio possui um tamanho de grão menor que a película de alumínio depositada sobre substrato de vidro, portanto grãos menores produzem uma densidade maior de defeitos na superfície do filme, gerando dispersão dos portadores de carga e diminuição de sua mobilidade e conseqüentemente aumentando a resistividade. O grande aumento na resistividade que acontece nos filmes de alumínio depositado sobre o recobrimento de Ti a 500°C é ocasionado pela reação entre o alumínio e o Ti que gera uma fase de  $Al_3Ti$  identificada por difração de raios X.

## 5.6 ANÁLISE ESTRUTURAL DOS FILMES FINOS DE $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$

Todos os difratogramas resultantes da deposição de  $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$  sobre substrato de vidro exibiram somente um pico em torno de 44°, correspondente a uma forte orientação preferencial na direção (104) como é observado na figura (27). Porém com a implementação do planejamento fatorial fica evidente uma mudança na intensidade do pico relacionado diretamente com a potência de deposição, dado que os filmes depositados com potências maiores exibem filmes com uma cristalinidade parcial mais alta, já que o aumento da potência gera um aumento no número e na energia dos íons bombardeantes e na energia dos elétrons do plasma, aumentando a taxa de deposição e fornecendo energia adicional que favorece o ordenamento

crystalino. Por comparação podemos indexar os picos de difração dos filmes depositados sobre substrato de vidro com diferentes recobrimentos (Al e Ti/Al) a uma estrutura lamelar hexagonal  $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$  com grupo espacial R-3m parcialmente cristalina com orientação preferencial (104) em torno de  $44^\circ$  (HU et al., 2017; XIE et al., 2010).

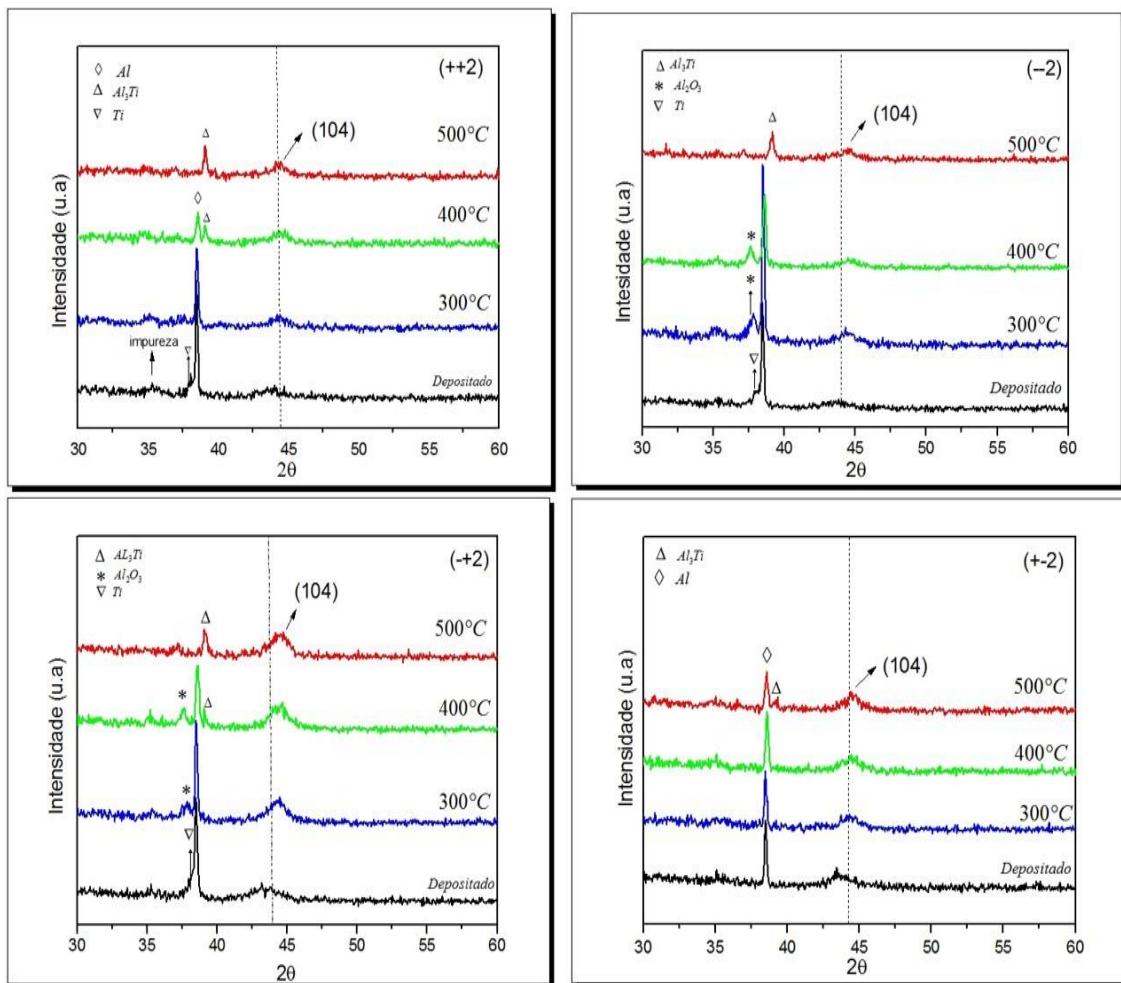
**Figura 27-** Difratoograma do  $\text{Li}(\text{CoMnNi})\text{O}_2$  depositado sobre substrato de vidro e esquema da orientação preferencial do filme



Fonte: O próprio autor e tomado de (HU et al., 2017)

Os filmes depositados sobre os diferentes coletores de corrente mencionados anteriormente, foram submetidos à tratamentos térmicos de 300, 400 e 500  $^\circ\text{C}$  por 1 hora em atmosfera ambiente, com o objetivo de obter filmes mais cristalinos. Na figura (28) são apresentados os padrões de difração obtidos no tratamento térmico para filme de óxido ternário litiado depositado sobre vidro recoberto com Ti/Al conforme a matriz de planejamento da tabela (1). Observa-se que o pico em torno de  $44^\circ$  persiste com o aumento da temperatura e experimenta um deslocamento para altos ângulos com o aumento da temperatura, evidenciando a forte orientação preferencial ao longo do plano (104).

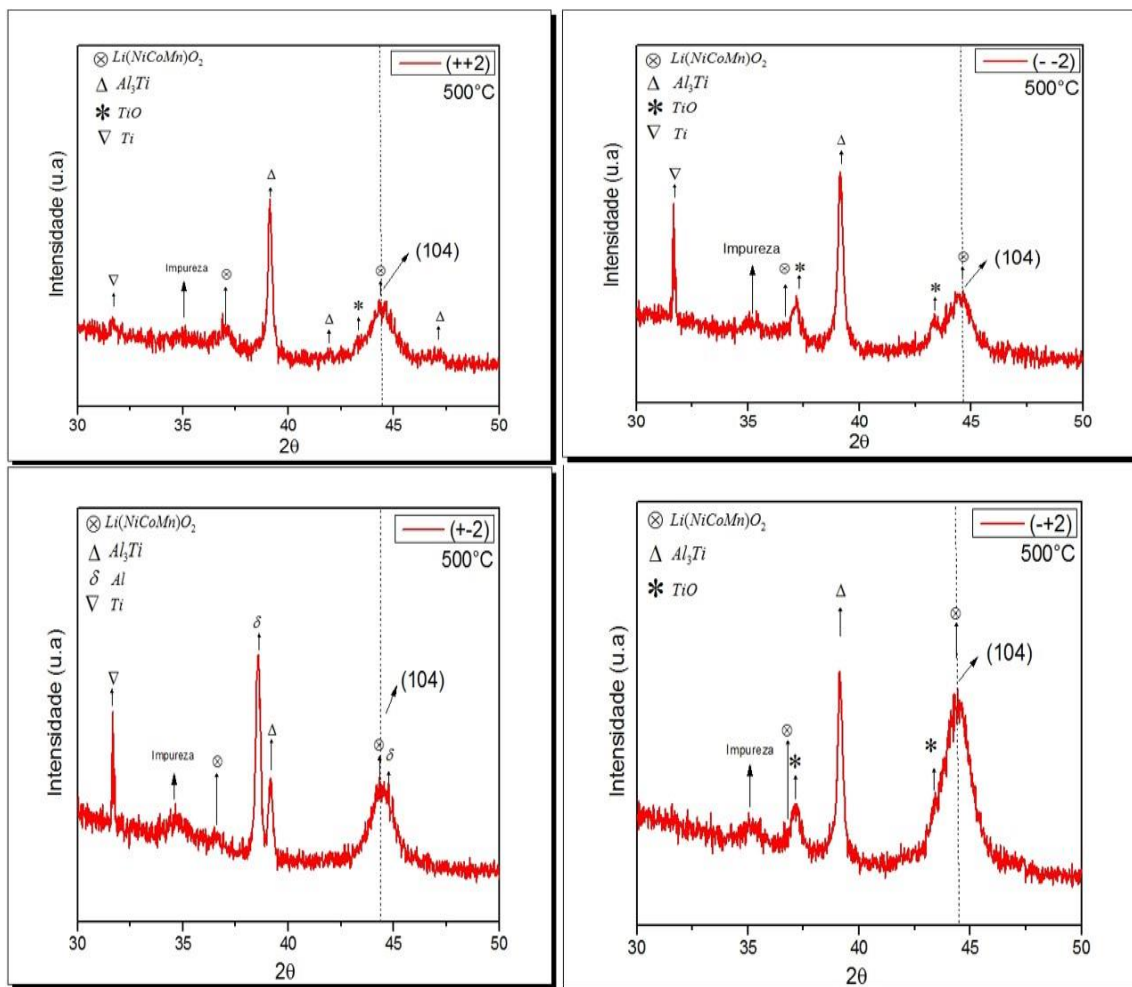
**Figura 28-** Difração de raios X para os filmes finos de  $\text{Li}(\text{CoMnNi})\text{O}_2$  depositados sobre Ti/Al com planejamento fatorial em função da temperatura.



Fonte: O próprio autor

Observa-se pelos difratogramas que a potência influencia diretamente a formação do óxido tratado, já que os filmes depositados com menor potência exibem formação da fase  $\text{Al}_2\text{O}_3$  conforme aumenta a temperatura de tratamento. Todos os difratogramas realizados mostram a diminuição gradual do pico de Alumínio com orientação preferencial (111) e o aumento progressivo do pico (200) da mesma fase cúbica conforme a temperatura de tratamento aumenta, associado com a reorganização estrutural da camada de Al, corroborando também com a diminuição da resistividade na figura (26). Com o objetivo de identificar as fases formadas, resultantes do tratamento térmico a 500 °C foi feito difração de raios X, restringindo os difratogramas a uma faixa de 30-50 graus, com passo angular de  $0,02^\circ$  num tempo de 6 s.

**Figura 29**-Difração de raios X para os filmes finos de  $\text{Li}(\text{CoMnNi})\text{O}_2$  depositados sobre Ti/Al tratados a  $500^\circ\text{C}$



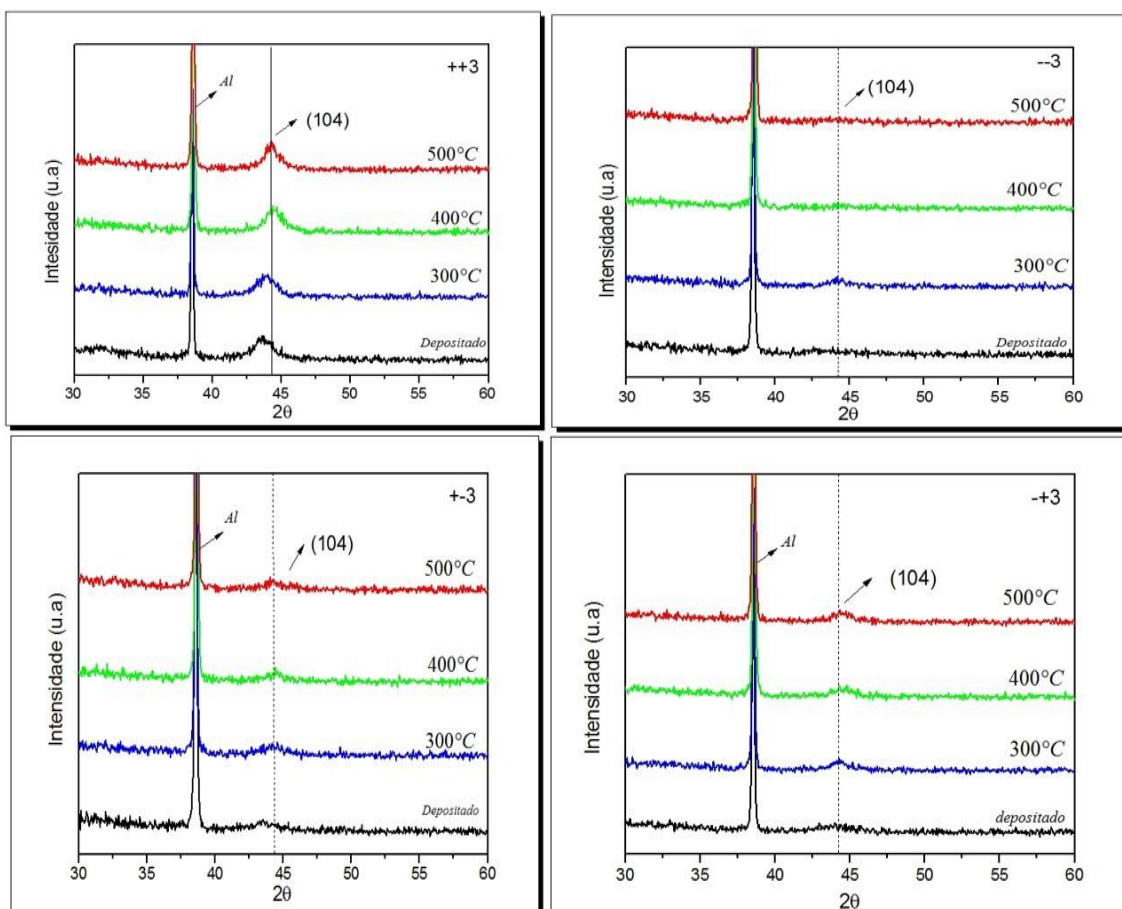
Fonte: O próprio autor

Os difratogramas da figura (29) mostram claramente que na fase ternária identificada por refinamento Rietveld apresenta outro pico pouco intenso em torno de  $36,7^\circ$  correspondente ao plano (101) como foi reportado por Hu et al em temperaturas superiores a  $450^\circ\text{C}$  (HU et al., 2017). Observa-se em todos os difratogramas que o titânio reage com o alumínio formando uma fase de  $\text{Al}_3\text{Ti}$  com presença de óxido de titânio no filme e uma fase metaestável  $\omega$ -Ti formada no processo de aquecimento e reportadas em ligas de Ti.

Nos difratogramas da figura (30) observa-se que o óxido ternário depositado sobre o filme de alumínio somente mostrou os picos característicos de cada material depositado, evidenciado claramente um pico bem intenso correspondente ao fase de Al e o pico pequeno atribuído ao fase de óxido

ternário litiado. Visualmente foi observado a formação de regiões sem filme para os filmes tratados à 500°C, corroborando a fraca força de adesão entre os filmes de alumínio e o substrato de vidro (ver apêndice). Esta perda de material com o tratamento térmico explica a queda nas intensidades dos padrões de difração na figura (30).

**Figura 30**-Difração de raios-X para os filmes finos de  $\text{Li}(\text{CoMnN})\text{O}_2$  depositados sobre Al com planejamento fatorial em função da temperatura



Fonte: O próprio autor

## 5.7 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

Os resultados quantitativos da fluorescência de raios X por energia dispersiva para os eletrodos são apresentados na tabela (10). As

medidas de fluorescência revelaram que os eletrodos apresentam uma estequiometria diferente da do alvo bombardeado, o qual possuía estequiometria fechada  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  determinada por esta mesma técnica. Os filmes apresentarem concentrações diferentes de Ni, Co e Mn para cada deposição como pode ser apreciado na tabela (10).

**Tabela 10** - Análise de fluorescência de raios-X por energia dispersiva para os filmes de óxido ternário lítiado

<b>Fluorescência de raios X dos filmes ternários</b>				
Elemento	P+F+ (%)	P+F- (%)	P-F- (%)	P-F+ (%)
Mn	44,45	44,35	43,28	42,70
Co	31,64	29,95	31,40	31,67
Ni	26,00	25,68	25,31	25,62

Fonte: O próprio autor

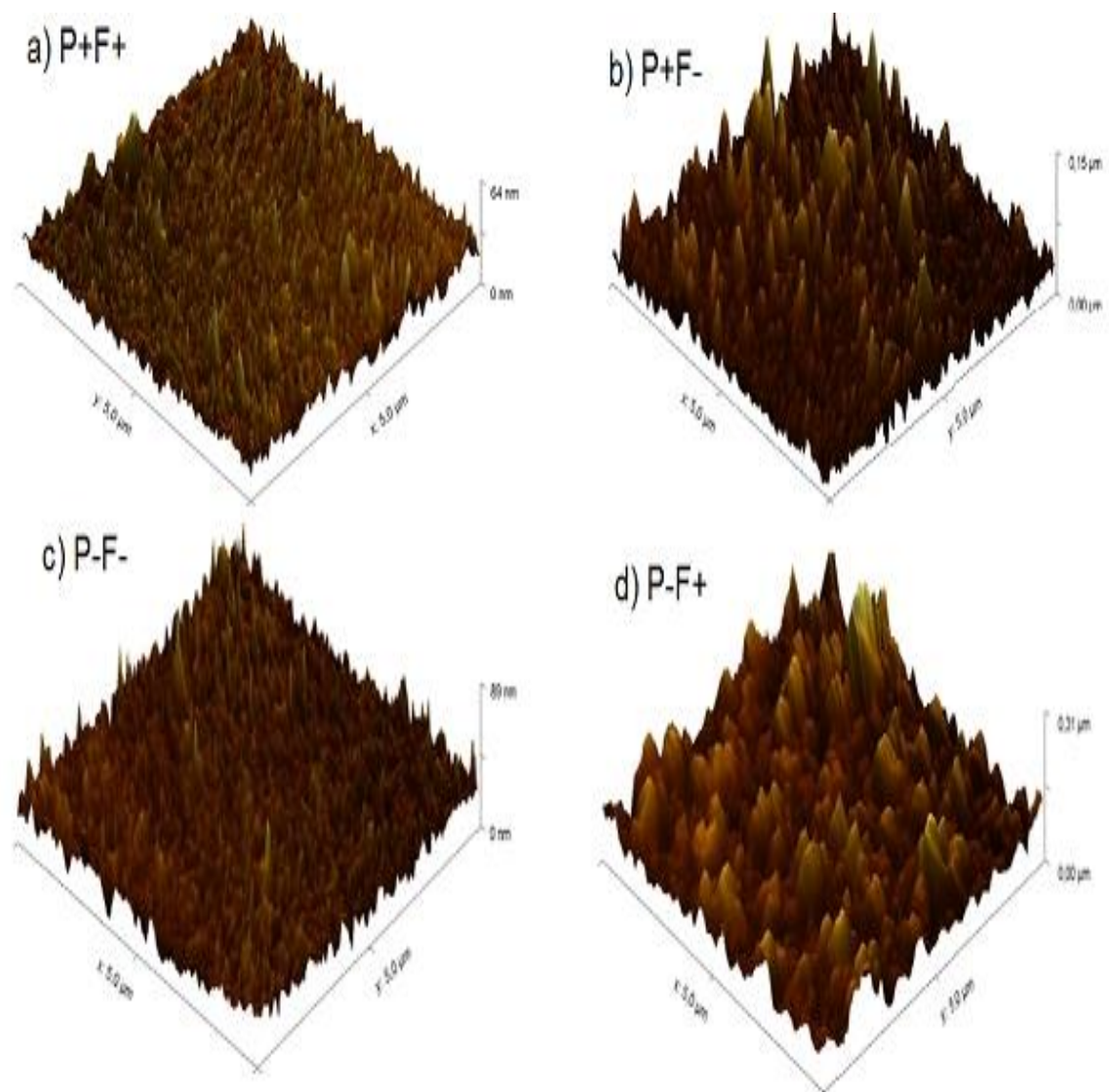
Os resultados apresentados anteriormente na tabela exibem filmes subestequiométricos, com concentrações maiores de metais de transição em os filmes depositados com maior potência e fluxo, evidenciando uma relacionado diretamente entre a estequiometria do filme e os parâmetros de deposição. Isto pode estar relacionado com a velocidade de deposição e o número de íons que colidem com o alvo durante os processos de transferência de momento, já que um o aumento da potência e fluxo geram um número maior de íons no plasma o que aumenta o número de colisões no alvo. Os valores na tabela mostram claramente uma concentração maior de manganês e concentrações muito semelhantes de Níquel e cobalto para cada configuração do planejamento.

## 5.8 CARACTERIZAÇÃO TOPOGRÁFICA POR MEDIDAS AFM

Na figura (31) são apresentados as medidas de microscopia de força atômica das superfícies dos filmes, nelas se mostram a evolução

morfológica da superfície dos filmes em função das diferentes condições de deposição baseadas no planejamento experimental, onde os valores obtidos para rugosidade e tamanho de grão são apresentados na tabela (11). Observa-se que os filmes de óxido ternário depositados por Sputtering, apresentam uma homogeneidade e uniformidade relativamente boa, porém nas imagens são observadas zonas que revelam montículos distribuídos aleatoriamente sobre a superfície do filmes e regiões que exibem aglomeração de montículos de maior altura.

**Figura 31** - Morfologia superficial dos filmes depositados sobre Ti/Al.



Fonte: O próprio autor

**Tabela 11-**Rugosidade e tamanho de grão encontrado a partir das imagens de microscopia de força atômica num área ( $5 \times 5 \mu m^2$ ).

<b>Amostra</b>	<b>Rugosidade RMS (nm)</b>	<b>Rugosidade média (nm)</b>	<b>Tamanho de grão médio (nm)</b>
P+F+	6,97 ± 1,21	5,44 ± 0,70	49,69
P-F-	14,62 ± 2,80	11,14 ± 2,08	54,92
P+F-	6,51 ± 0,93	5,04 ± 0,60	48,75
P-F+	29,52 ± 4,70	23,40 ± 3,50	67,94

Fonte: O próprio autor

Todos os filmes depositados por Sputtering exibem uma superfície com morfologia granulada e sem rachaduras. Os valores apresentados na tabela (11) evidenciam que os filmes depositados com potência maior exibem grãos pontiagudos e de menor tamanho. Enquanto que para deposições a baixa potência, observou-se um aumento no tamanho de grão e na rugosidade, apresentando valores maiores para configurações de fluxo maior.

Por meio dos valores obtidos no planejamento para o tamanho de grão e apresentado na tabela (11), são fornecidos os seguintes valores para os efeitos principais e as interações entre os mesmos, como podem ser observados na tabela (12).

**Tabela 12-** Efeitos calculados para o planejamento fatorial  $2^2$  para o tamanho de grão.

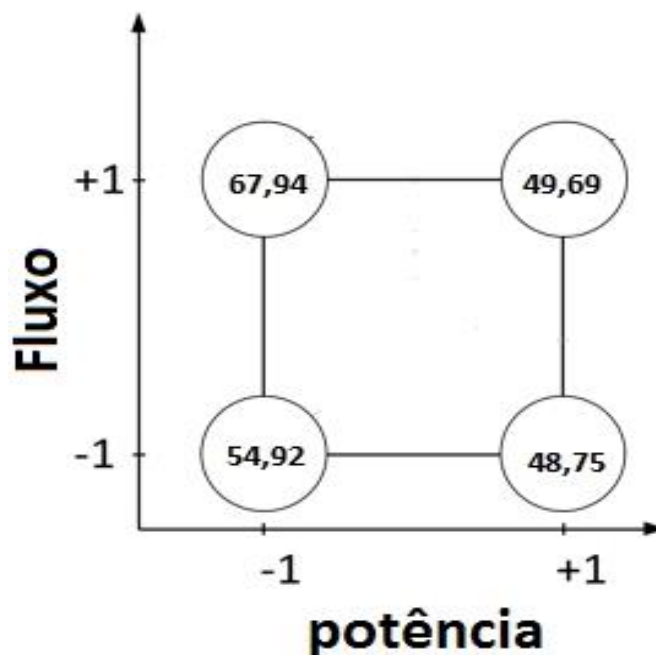
<b>Efeitos</b>	<b>Tamanho de grão</b>
<b>Efeitos principais</b>	
P	-12,22
F	6,98
<b>Interações entre dois fatores:</b>	
PF	-5,04

Fonte: O próprio autor

Para ter uma melhor interpretação dos efeitos no planejamento fatorial sobre o tamanho de grão, expressados na tabela (11), foi desenhado um diagrama geométrico que permite uma interpretação melhor dos resultados.



**Figura 32**-Interpretação geométrica dos efeitos para o planejamento fatorial  $2^2$  para o tamanho de grão.



Fonte: O próprio autor

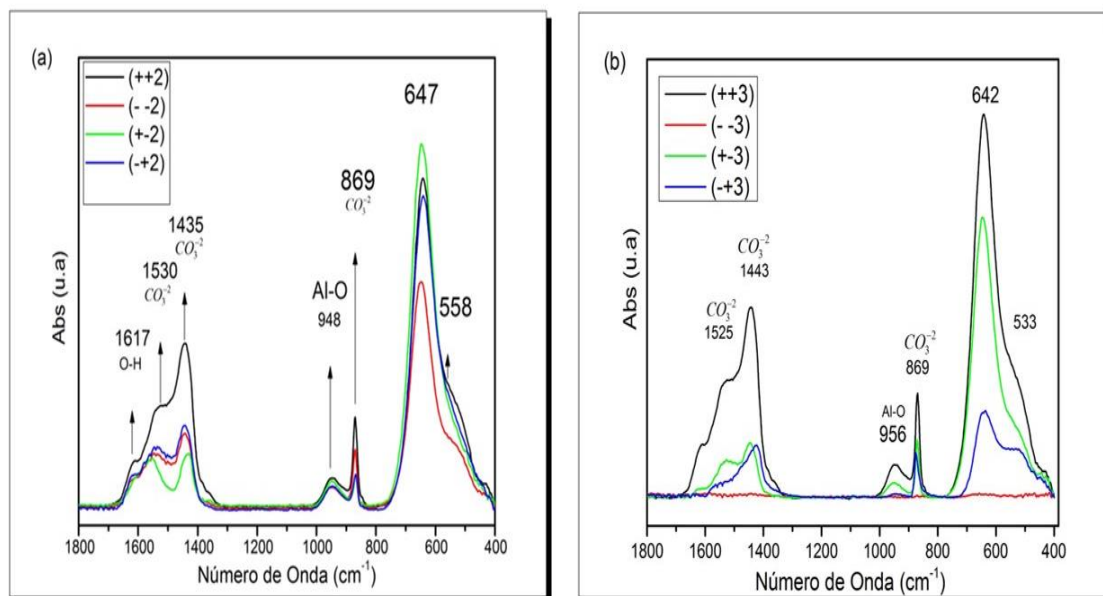
O diagrama apresentado na figura (32) representa os valores resposta do tamanho de grão, achados para os filmes de óxido ternário depositados com as diferentes condições exigidas pelo planejamento. Observasse que a medida que a potência aumenta o tamanho de grão diminui e quando o fluxo aumenta o tamanho de grão aumenta. Nota-se que os efeitos de interação entre potência e fluxo sendo um valor negativo (ver tabela (12)) indica que o efeito conjunto entre estes dois parâmetros provoca uma diminuição do tamanho de grão.

## 5.9 ANÁLISES POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

Nas figuras (33) são apresentados os espectros infravermelhos para os filmes depositados a partir do planejamento fatorial. Observa-se que para os dois tipos de recobrimento se apresentaram as mesmas bandas de absorção. Isto indica que o titânio não interfere no espectro infravermelho, já que não exibiram bandas de absorção nesta faixa. De igual forma que no composto  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  em pó, os filmes mostraram bandas similares ao modos de

estiramento simétricos e assimétricos do enlace C-O em torno de 1530, 1435 e 869  $\text{cm}^{-1}$  reportados em  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . A banda em torno de 948 é característica do enlace Al-O, indicando possivelmente a presença de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  resultante da exposição dos filmes de alumínio ao ar (HAANAPPEL et al., 1995).

**Figura 33-** Espectro no infravermelho dos filmes depositados sobre substrato de (a) vidro recoberto com Ti/Al e (b) Al.

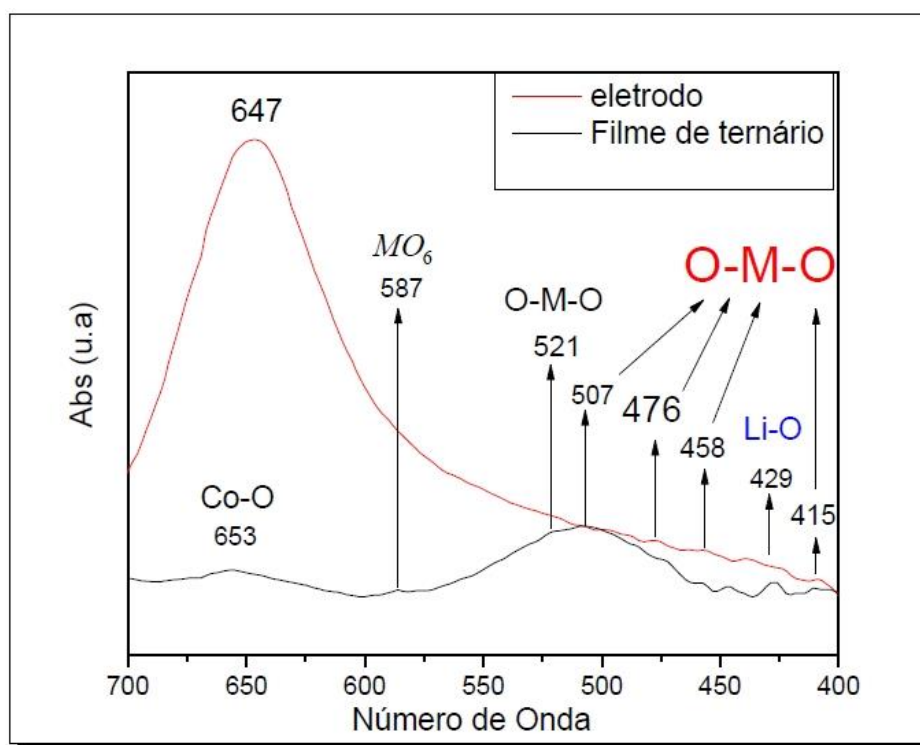


Fonte: O próprio autor

Por meio de uma comparação entre as bandas mostradas nos filmes e a as exibidas pelos filmes de óxido ternário depositados sobre substrato de vidro foi possível identificar as bandas de absorção características dos eletrodos (ver figura (34)). Da mesma forma que o composto em pó, os eletrodos apresentaram bandas em torno de 587 e 521  $\text{cm}^{-1}$  característicos de vibrações de estiramento assimétricos M-O na estrutura de octaedros  $\text{MO}_6$  e deflexões (O-M-O). Note-se que estas bandas diminuem de intensidade em ralação ao composto em pó, indicando a estrutura parcialmente cristalina dos filmes e confirmando os resultados obtidos por DRX. As bandas localizadas em torno de 653  $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuída a um enlace Co-O reportado em estudos IR para o  $\text{LiCoO}_2$  (HUANG; FRECH, 1996). Diferentes estudos reportam que os óxidos  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiCoO}_2$  e  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$  exibem modos de dobramento (O-M-O) em 451, 539, 418, 420 e 425  $\text{cm}^{-1}$  evidenciam uma forte interação entre os metais

e o oxigênio (HASHEM et al., 2015; NICHELSON et al., 2018). Já que as bandas localizadas entre (400-500)  $\text{cm}^{-1}$  coincidem em sua grande maioria com as presentes no eletrodo e com os resultados reportados nas referências anteriores estas bandas são atribuídas a modos de deflexão O-M-O. A banda mas intensa presente em  $647 \text{ cm}^{-1}$  não foi identificada, porém como não foi exibida no espectro FTIR do ternário sobre o substrato de vidro pode ser atribuída a uma banda relacionada com o filme de alumínio.

**Figura 34-** Comparação do espectro infravermelho dos eletrodos e o ternário depositado sobre vidro



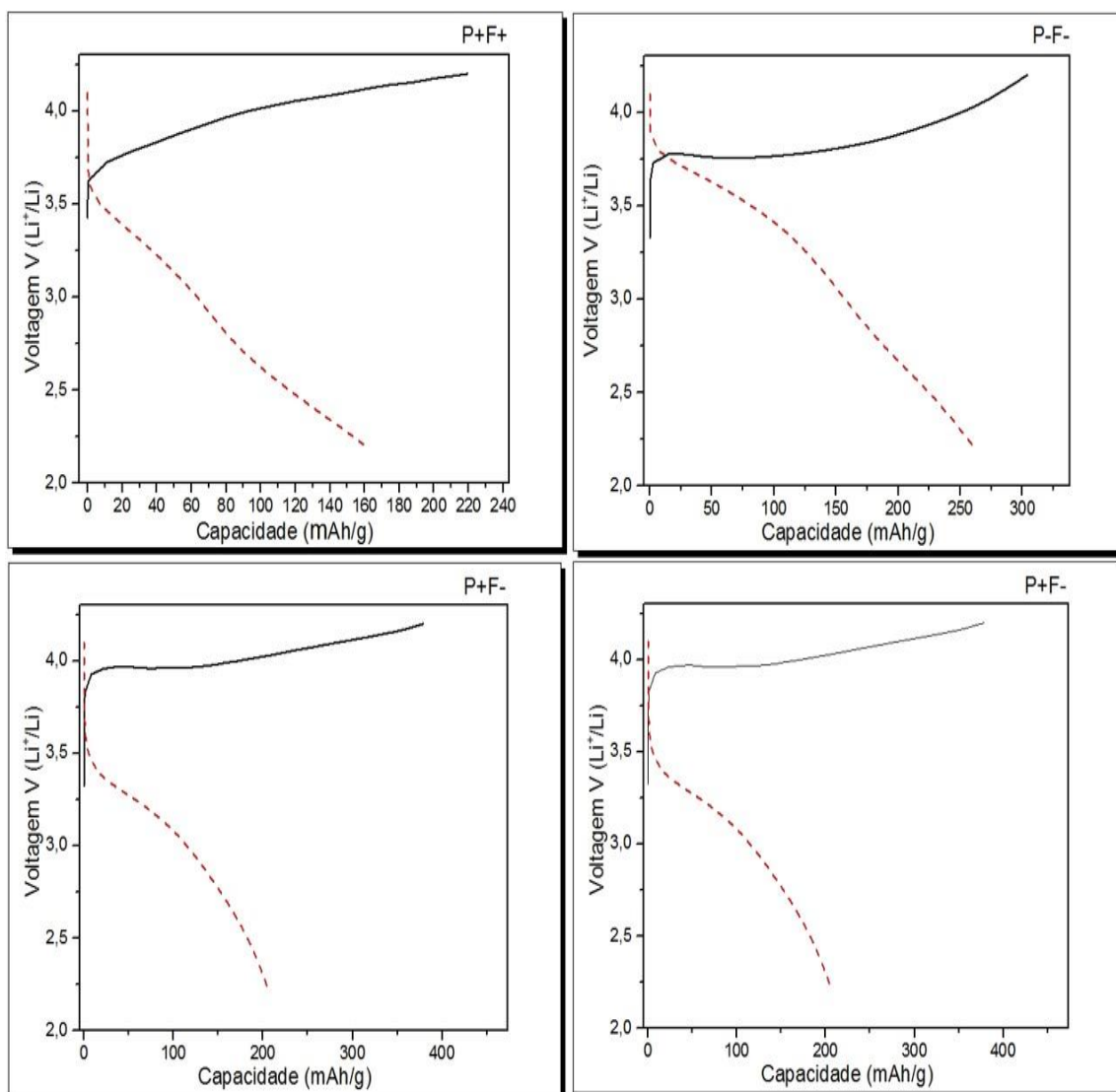
Fonte: O próprio autor

## 5.10 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS FILMES DE ÓXIDO TERNÁRIO.

As primeiras curvas de carga e descarga e seus respectivos valores para os filmes de óxido ternários sob uma densidade de corrente constante de  $13,50 \text{ mA/g}$  são apresentados na figura (35) e a tabela (13).

Observa-se que os filmes depositados com uma menor potência exibem uma capacidade de carga superior no primeiro ciclo de carga e descarga se comparados com os valores reportados na literatura para óxidos lamelares tanto do tipo  $\text{LiCoO}_2$  como do tipo  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$  na forma bulk (OHZUKU; MAKIMURA, 2001; SHAJU; RAO; CHOWDARI, 2002; ZUO et al., 2012).

**Figura 35**-Ciclo de carga e descarga a uma densidade de corrente constante  $i=13,50\text{mA/g}$ .



Fonte: O próprio autor

**Tabela 13-**Valores da capacidade específica para o primeiro ciclo de carga e descarga a uma densidade de corrente  $i=13,50$  mA/g

Amostra	Ciclos	Carga(mAh/g)	Descarga (mAh/g)
P+F+	1	220,00	160,00
P-F-	1	303,71	261,00
P+F-	1	378,18	207,10
F-P+	1	304,37	239,37

Fonte: O próprio autor

Neste primer ciclo de carga-descarga, observou-se que todos os filmes do planejamento possuem uma alta capacidade de carga, apesar de suas características estruturais amorfas, com eficiências coulombianas de 72, 86, 54 e 78 %, para as configurações (P+F+), (P-F-), (P+F-) e (P-F+) respectivamente.

A capacidade nominal ( $C_5$ ) dos filmes, calculada conforme item (4.4), é mostrada na tabela (13). Observa-se que as maiores capacidade de carga foram obtidas para os filmes depositados sob a menor potência de RF (100 W), enquanto o fluxo de argônio mostrou não influenciar significativamente esta grandeza, dado que se mantemos fixo o valor da potência e variamos o fluxo nos dois níveis do planejamento, observamos que a diferença entre os valores da tabela 15 é pouca.

**Tabela 14-**Capacidade nominal de descarga dos filmes do planejamento

Amostra	Capacidade de descarga(mAh/g)	Corrente ( $\mu A$ )
P+F+	96,51	0,71
P-F-	159,89	1,18
P+F-	79,70	0,58
P-F+	144,71	1,07

Fonte: O próprio autor

Por meio dos valores obtidos no planejamento para a capacidade nominal de descarga na tabela (14), são fornecidos os seguintes

valores para os efeitos principais e as interações entre os mesmos, como podem ser observados na tabela (15).

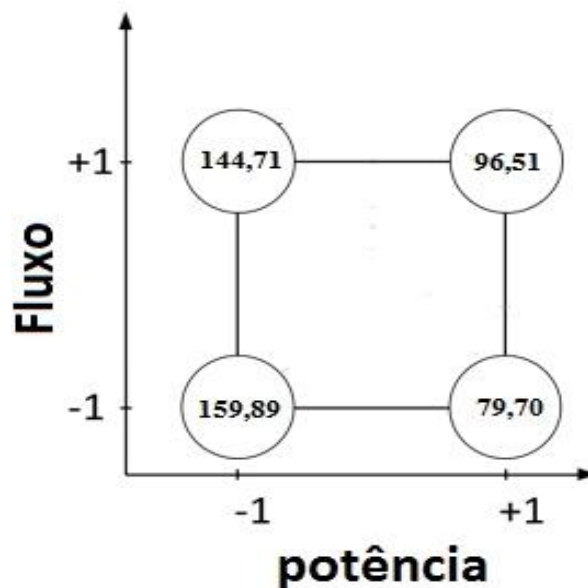
**Tabela 15**-Efeitos calculados para o planejamento fatorial  $2^2$  para a capacidade de descarga nominal

<b>Efeitos</b>	<b>Capacidade de descarga</b>
<b>Efeitos principais</b>	
P	-64,20
F	0,86
<b>Interações entre dois fatores:</b>	
PF	23,58

Fonte: O próprio autor

Para ter uma melhor interpretação dos efeitos no planejamento fatorial sobre a capacidade nominal de descarga, expressados na tabela (15), foi desenhado um digrama geométrico que permite uma melhor interpretação dos resultados.

**Figura 36-** Interpretação geométrica dos efeitos para o planejamento fatorial  $2^2$  para a capacidade nominal de descarga



Fonte: O próprio autor

O diagrama apresentado na figura (36) representa os valores resposta da capacidade nominal de descarga, encontrados para os filmes de óxido ternário depositados com as diferentes condições exigidas pelo planejamento. Observa-se que na medida em que a potência aumenta a capacidade de descarga diminui e quando o fluxo aumenta a capacidade de descarga aumenta para baixas potências e diminui para altas, o que indica a pouca influência do fluxo sobre a capacidade. Nota-se que os efeitos de interação entre potência e fluxo sendo um valor positivo (ver tabela (15)) indica que o efeito conjunto entre estes dois parâmetros provocam um aumento da capacidade nominal de descarga.

As figuras (37, 38 e 39) apresentam as curvas de carga-descarga dos filmes de óxido ternário lítiado, depositados sob condições demarcadas no planejamento fatorial para os três primeiros ciclos. Os testes galvanostáticos foram realizados a densidades de corrente constante de 13,50, 16,20 e 19,00 mA/g, numa faixa de 2,20 a 4,20 V. Observou-se que para diferentes correntes, a perda da capacidade de descarga com o aumento da mesma (exceto o filme de configuração (P-F-)) que apresentou um aumento da capacidade de descarga). De forma geral pode-se constatar que os filmes que apresentam melhor capacidade de descarga são aqueles que foram depositados

com uma menor potência. Observou-se também que nestas curvas de carga-descarga que o fluxo não influencia significativamente o desempenho eletroquímico dos filmes, dado que os filmes depositados com a mesma potência e diferente fluxo apresentam capacidades de descarga muito similares. Além disso alguns dos filmes do planejamento apresentarem aumento na capacidade de descarga conforme aumenta-se o número de ciclos, o que evidencia que durante os sucessivos ciclos de carga-descarga são ativadas novas regiões de intercalação iônica.

Nas tabelas (16), (17) e (18) são apresentados os valores para as capacidades de carga e descarga dos três primeiros ciclos. Observando-se capacidades diferentes para cada configuração do planejamento, indicando influência das condições de depósito no sistema do Sputtering.

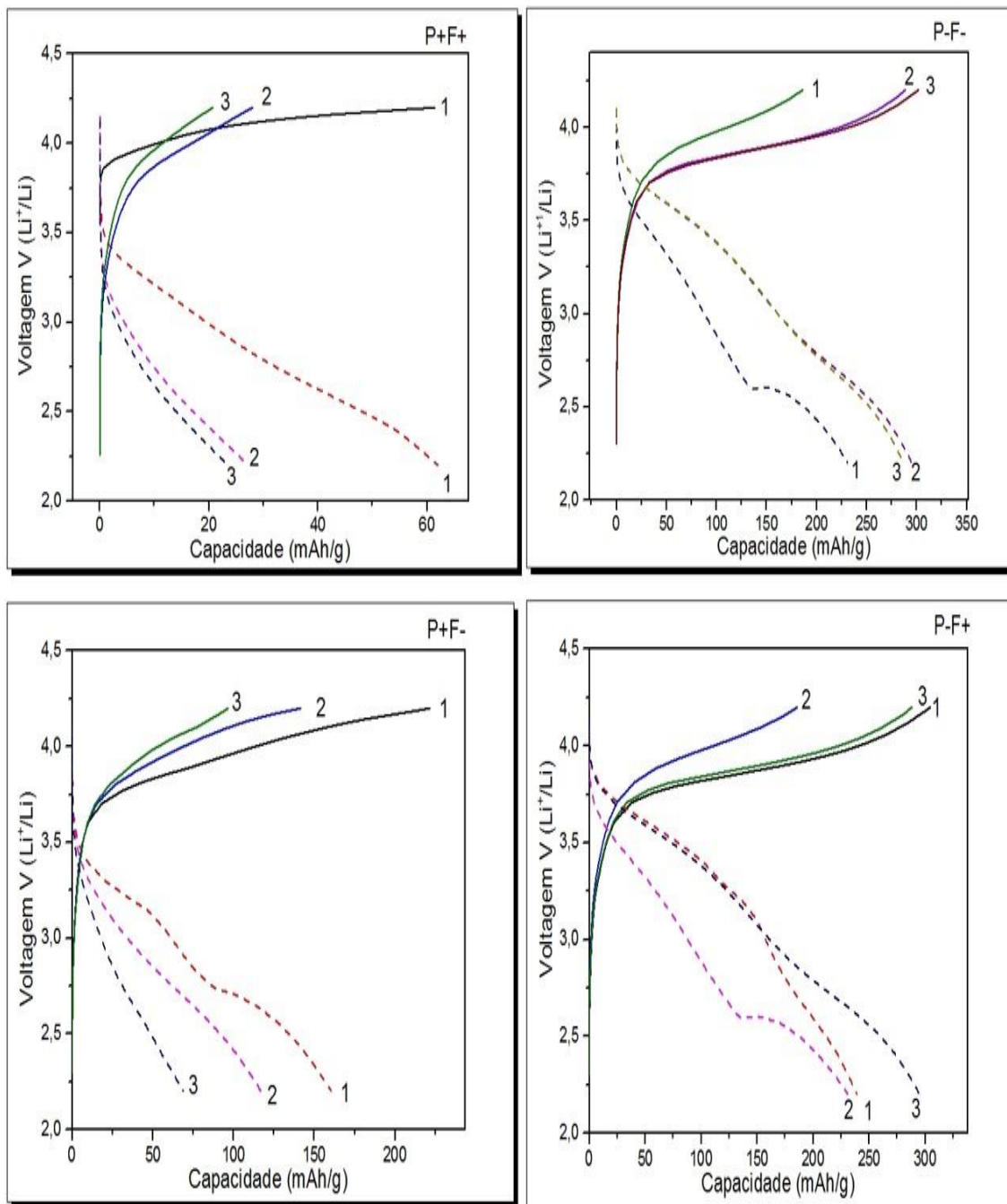
**Tabela 16-** Valores de capacidade específica para os três primeiros ciclos, para cada planejamento a uma densidade de corrente constante  $i=13,50\text{mA/g}$

Amostra	Ciclos	Carga(mAh/g)	Descarga (mAh/g)
P+F+	1	61,74	62,43
	2	28,05	26,92
	3	20,60	22,99
P-F-	1	185,53	228,74
	2	288,04	297,50
	3	303,41	284,01
P+F-	1	220,90	161,61
	2	140,91	116,88
	3	95,17	69,34
P-F+	1	306,16	244,03
	2	188,14	233,91
	3	288,46	292,44

Fonte: O próprio autor



**Figura 37-** Ciclos de carga e descarga a uma densidade de corrente constante  $i=13,50$  mA/g.



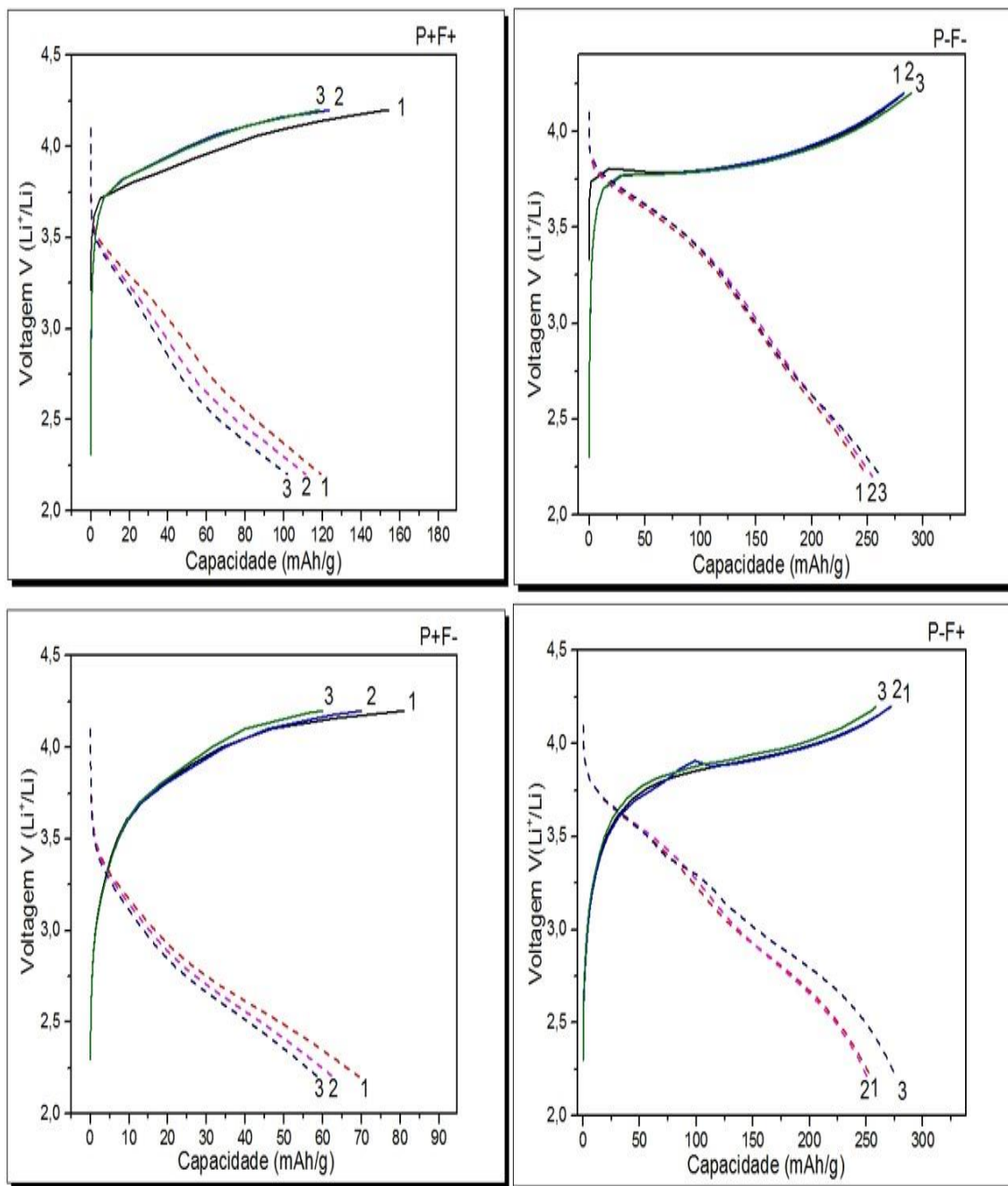
Fonte: O próprio autor

**Tabela 17-** Valores de capacidade específica para os três primeiros ciclos, para cada planejamento a uma densidade de corrente constante  $i=16,20\text{mA/g}$ .

<b>Amostra</b>	<b>Ciclos</b>	<b>Carga (mAh/g)</b>	<b>Descarga (mAh/g)</b>
P+F+	1	153,18	118,85
	2	121,96	111,52
	3	118,96	101,13
P-F-	1	282,90	249,80
	2	282,89	254,32
	3	289,44	262,48
P+F-	1	80,82	69,45
	2	70,03	58,65
	3	60,40	62,70
P-F+	1	271,72	256,01
	2	271,11	251,12
	3	258,34	277,00

Fonte: O próprio autor

**Figura 38-** Ciclos de carga e descarga a uma densidade de corrente constante  $i=16,20\text{mA/g}$



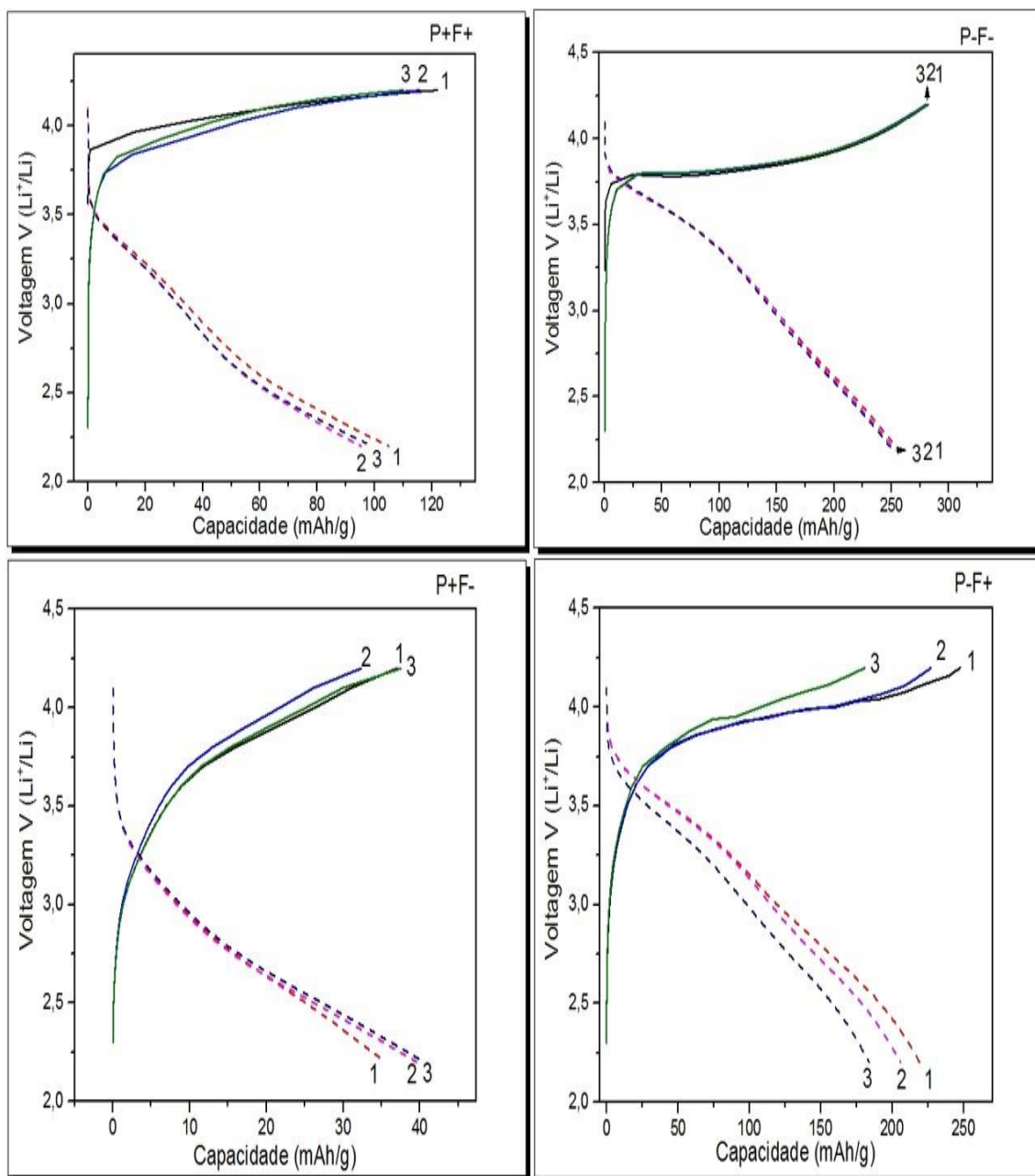
Fonte: O próprio autor

**Tabela 18-**Valores de capacidade específica para os três primeiros ciclos, para cada planejamento a uma densidade de corrente constante  $i=19,00\text{mA/g}$

<b>Amostra</b>	<b>Ciclos</b>	<b>Carga(mAh/g)</b>	<b>Descarga (mAh/g)</b>
P+F+	1	121,96	105,06
	2	115,86	99,13
	3	109,90	95,26
P-F-	1	281,95	254,66
	2	280,06	251,66
	3	281,03	249,76
P+F-	1	36,86	35,30
	2	32,29	39,05
	3	37,50	40,47
P-F+	1	248,16	219,16
	2	226,33	206,61
	3	179,48	184,77

Fonte: O próprio autor

**Figura 39-** Ciclos de carga e descarga a uma densidade de corrente constante  $i=19,00\text{mA/g}$



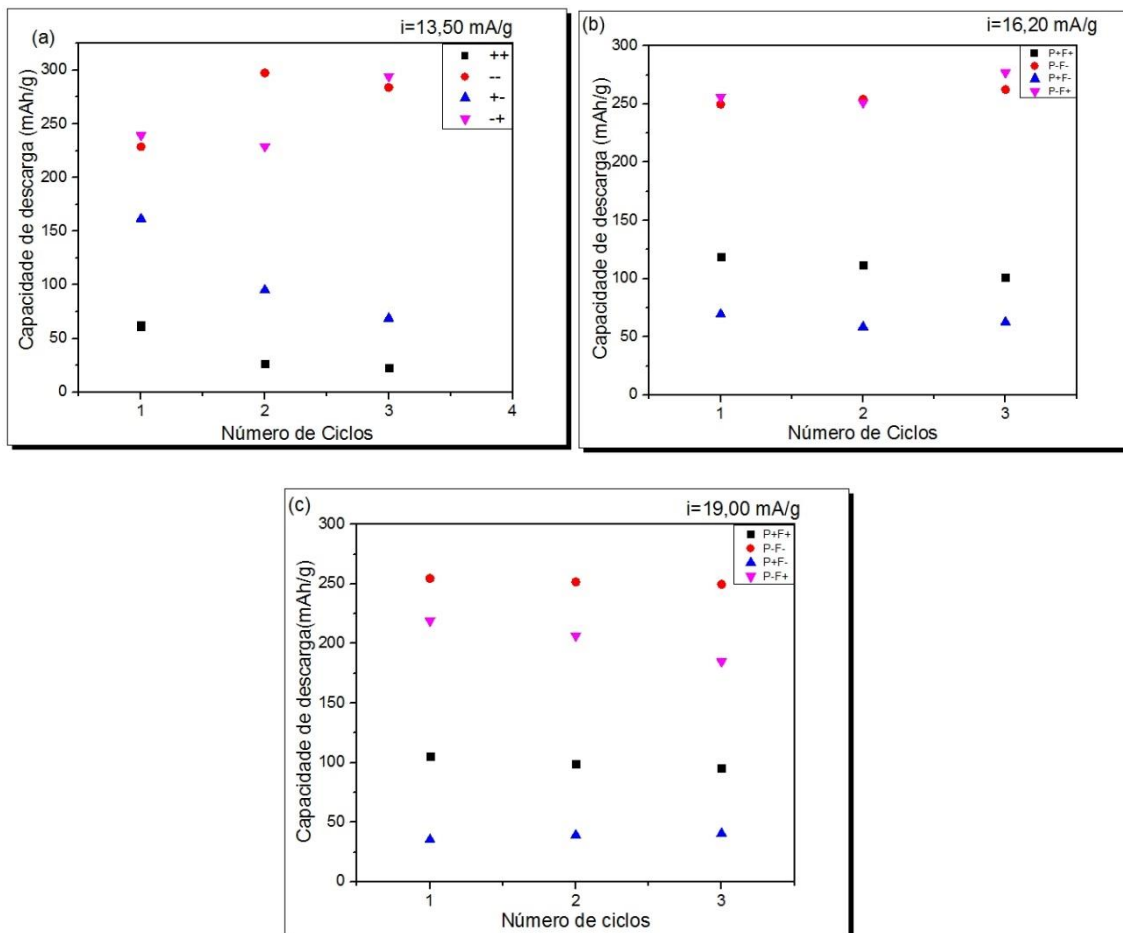
Fonte: O próprio autor

Com o objetivo de identificar a influência da potência e do fluxo sobre o desempenho eletroquímico dos filmes ternários, tentamos identificar que variáveis tem relação direta com as respostas obtidas do planejamento. Primeiramente as medidas de difração de raios X exibem filmes parcialmente cristalinos com tamanho de cristalitos relativamente iguais e com pouca influência dos fatores do planejamento, pelo que a cristalinidade do filme não tem uma incidência significativa no rendimento dos filmes. Outro fator que pode

ter uma influência direta na resposta eletroquímica dos filmes, pode estar associada a interação entre a superfície do filme com o eletrólito. Isto pode ser explicado a partir das medidas de microscopia de força atômica, que exibem filmes topologicamente diferentes, com características distintas, tanto em tamanhos de grão como em rugosidade. Portanto podemos relacionar as características eletroquímica dos filmes com os estudos topográficos, podendo-se observar que os filmes que apresentam melhor capacidade de descarga são aqueles que foram depositados com menor potência e que exibem maior rugosidade e tamanho grão. Atribuímos a capacidade de descarga superior dos filmes depositados com potência menor de 100 watt ao fato de que os filmes mais rugosos apresentam uma área maior de contato entre o eletrólito e a superfície do filmes, melhorando a difusão dos íons de lítio no material e aumentando a capacidade de carga.

Na figura (40) são apresentados os efeitos da densidade de corrente aplicada sobre a capacidade de descarga dos filmes. Observa-se em ambas figuras que os filmes depositados a uma potência maior (200 Watt) possuem uma capacidade de carga inferior comparados aos depositado na configuração de baixa potência (100 Watt), isto é um indicador de que os filmes confeccionados a alta potência são mais resistentes a transferência de carga. Além disso são observadas flutuações da capacidade de descarga, diminuindo e aumentando nos sucessivos ciclos de carga-descarga, possivelmente devido a ativação de novas zona de intercalação no filme, o que pode indicar que os filmes de óxido ternário vão adquirindo uma estabilidade de intercalação iônica conforme aumentam os ciclos.

**Figura 40**-Capacidade de descarga em função dos ciclos para uma densidade de corrente  $i$  de a) 13,50mA/g, b) 16,20mA/g e c) 19,00mA/g.



Fonte: O próprio autor

## 6 CONCLUSÕES

A partir dos análises realizados conclui-se que o recobrimento de titânio melhora significativamente a força de adesão e a microdureza dos filmes de alumínio, embora a resistividade tenha aumentado com o recobrimento de titânio continua sendo uma resistividade baixa para a aplicação como coletores de corrente.

A difração de raios X revelou que os filmes sputterados de um alvo ternário possuem uma estrutura parcialmente cristalina com orientação preferencial (104), e que a morfologia superficial dos filmes não influenciaram na orientação cristalográfica. Além disso observou-se que embora o titânio possua excelentes propriedades mecânicas e boa resistência a altas temperaturas, esse filme reagiu com a atmosfera de ar e com o alumínio durante o tratamento térmico.

Os resultados obtidos a partir da fluorescência de raios X mostraram que os filmes de óxido ternário não possuem a mesma estequiometria do alvo, dado que possuem concentrações diferentes de metais para cada condição de deposição. Isto evidencia que o bombardeio iônico por RF magnetron Sputtering, com as condições de deposição delineadas neste planejamento, não são ótimas para o crescimento de filmes com a mesma estequiometria do alvo, porém facilitam a síntese de filmes topograficamente diferentes com estequiometria aberta, somente mudando as condições de deposição.

As medidas de microscopia de força atômica mostraram que as condições de deposição influenciam diretamente a morfologia superficial dos filmes ternários, sendo observado que a diminuição da potência favorece a formação de grãos maiores, permitindo uma melhor coalescência dos filmes durante o processo de deposição.

Os estudos eletroquímicos mostraram que os filmes depositados com menor potência exibem melhores capacidades de descarga, associadas diretamente com a rugosidade dos filmes que promovem uma superfície maior de contato entre o filme e o eletrólito, o que melhora significativamente a difusão de lítio na interfase. O efeito do fluxo de argônio na deposição, sobre as propriedades



eletroquímicas, foi mínimo, no entanto a velocidade de deposição relaciona-se de forma direta com a influência da potência na rugosidade dos filmes, já que as espécies evaporadas com maior potência possuem uma maior energia cinética produzindo um empacotamento dos átomos evaporados e diminuição da rugosidade dos filmes.

Nesse trabalho conseguiu-se obter filmes finos de óxidos ternários litiados com excelente capacidade de carga sem a necessidade de qualquer tratamento posterior o que é promissor para futuros dispositivos flexíveis.

## REFERÊNCIAS

AKIRA SHIMAMOTO, KEITARO YAMASHITA, HIROFUMI INOUE, SUNG-MO YANG, M. I. A Nondestructive Evaluation Method : Measuring the Fixed Strength of Spot-Welded Joint Points by Surface Electrical Resistivity. **Journal of Pressure Vessel Technology**, v. 135, n. April 2013, p. 1–7, 2015.

BARROS NETO, B. .; SCARMINIO, I. S. .; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. Second ed. Campinas: Editora da Unicamp, 2001.

BERBENNI, V. et al. Solid state synthesis of stoichiometric LiCoO<sub>2</sub> from mechanically activated Co-Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> mixtures. **Materials Chemistry and Physics**, v. 100, n. 2–3, p. 251–256, 2006.

BRYLEV, O. A. et al. Influence of chemical prehistory on the phase formation and electrochemical performance of LiCoO<sub>2</sub> materials. **Solid State Ionics**, v. 156, p. 291–299, 2003.

CAO, X. et al. Cathode Materials for Li-Ion Batteries via an Efficacious Sol- Gel Method. **Chemistry Letters**, v. 11, p. 5267–5278, 2016.

CHEN, Z. et al. Hierarchical porous LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub> Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> Nano-/Micro spherical cathode material: Minimized cation mixing and improved Li+ mobility for enhanced electrochemical performance. **Scientific Reports**, v. 6, n. February, p. 1–10, 2016.

DAHLIN, G. R.; STROM, K. E. **Lithium Batteries - Research, Technology and Applications**. First ed. New York: Nova Science Publishers, Inc., 2010.

DELMAS, C.; SAADOUNE, I.; ROUGIER, A. The cycling properties of the Li<sub>x</sub>Ni<sub>1-y</sub>Co<sub>y</sub>O<sub>2</sub> electrode. **Journal of Power Sources**, v. 44, p. 595–602, 1993.

DENG, J. et al. Electrochemical performance of  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  thin film electrodes prepared by pulsed laser deposition. **Journal of Power Sources**, v. 217, p. 491–497, 2012.

EHRlich, G. M. **Lithium-Ion Batteries**. Third ed. New York: McGraw-Hill, 2002.

GIROTTO, E. M.; SANTOS, I. A. Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: Como efetuá-las corretamente. **Química Nova**, v. 25, n. 4, p. 639–647, 2002.

GONZÁLES, M. C. R.; CASTELLON-URIBE, J. Microscopio de Fuerza Atómica. **Eninvie**, p. 8–13, 2005.

GOODENOUGH, J. B.; PARK, K. The Li-ion Rechargeable Battery : A Perspective The Li-ion Rechargeable Battery : A Perspective. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, p.1167-1176, 2013.

GÜDER, H. S. et al. Vickers and Knoop indentation microhardness study of  $\beta$ -SiAlON ceramic. **Acta Physica Polonica A**, v. 120, n. 6, p. 1026–1033, 2011.

GUINEBRETIERE, R. **X-ray Diffraction by Polycrystalline Materials**. First ed. USA: Iste, 2006.

HAANAPPEL, V. A. C. et al. The effect of thermal annealing on the properties of thin alumina films prepared by low pressure metal- organic chemical vapour deposition. **Thin Solid Films**, v. 256, p. 8–12, 1995.

HAS, T. P.; BOX, P. O. Electrical properties of thin oxidized aluminium films. **Journal of Materials Science**, v. 26, p. 2007–2014, 2014.

HASHEM, A. M. et al. Pristine and coated  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  as

positive electrode materials for li-ion batteries. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 1, p. 81-97, 2015.

HE, B. B. **Two-Dimensional X-Ray Diffraction**. First ed. New Jersey: Wiley, 2009.

HITI, M. A. EL. Effect of oxygen on the electrical properties of thin Al films. **Revue de Physique Appliquee**, v. 25, p. 775-782, 1990.

HU, Z. et al. Roles of Al-doped ZnO (AZO) modification layer on improving electrochemical performance of  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  thin film cathode. **Ionics**, v. 23, n. 11, p. 2981–2992, 2017.

HUANG, B. et al. Electrochemical evaluation of  $\text{LiCoO}_2$  synthesized by decomposition and intercalation of hydroxides for lithium-ion battery applications. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 28, n. 3, p. 1365–1369, 1998.

HUANG, W.; FRECH, R. Vibrational spectroscopic and electrochemical studies of the low and high temperature phases of  $\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  (M = Ni or Ti). **Solid State Ionics**, v. 86–88, n. 96, p. 395–400, 1996.

HWANG, B.-M. et al. Mesoporous Spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Nanomaterial as a Cathode for High-Performance Lithium Ion Batteries. **Int. J. Electrochem. Sci**, v. 8, p. 9449–9458, 2013.

JULIEN, C. M. et al. Comparative Issues of Cathode Materials for Li-Ion Batteries. **Inorganics**, v. 2, p. 132–154, 2014.

KALYANI, P.; KALAISELVI, N. Various aspects of  $\text{LiNiO}_2$  chemistry: A review. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 6, n. 6, p. 689–703, 2005.

KEMP, J. P.; COX, P. A. Electronic structure of  $\text{LiCoO}_2$  and

related materials; photoemission studies. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 2, p. 9653–9667, 1990.

KIM, J. M.; CHUNG, H. T. The first cycle characteristics of  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$  charged up to 4.7 V. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 6, p. 937–944, 2004.

KOBAYASHI, F.; NOMURA, A. Effects of Deposition Rate Control Process on the Adhesion of Evaporated Aluminum Films. **Electronics and Communications in Japan (Part II: Electronics)**, v. 79, n. 7, p. 43-50, 1996.

KURZWEIL, P. Gaston Planté and his invention of the lead-acid battery-The genesis of the first practical rechargeable battery. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 14, p. 4424–4434, 2010.

LARKIN, P. J. “**IR and Raman Spectroscopy - Principles and Spectral Interpretation**”. First ed. Amsterdam: Elsevier Ltd, 2011.

LEE, Y.-S. et al. Effect of an organic additive on the cycling performance and thermal stability of lithium-ion cells assembled with carbon anode and  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  cathode. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 16, p. 6997–7001, 2011.

LI, L. et al. Structural and Electrochemical Study of Hierarchical  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  Cathode Material for Lithium-Ion Batteries. **Acs Applied Materials & Interfaces**, v. 7, n. 39, p. 21939–21947, 2015.

LIU, R. S. et al. X-ray Absorption Studies in Spinel-Type  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . **Journal of Solid State Chemistry**, v. 329, n. 128, p. 326–329, 1997.

LÓPEZ, E. A.; SOLARES, S. D. El microscopio de fuerza atómica: métodos y aplicaciones. **Revista de la Universidad del Valle Guatemala**, v. 28, p. 14–28, 2014.

LOWE, M. et al. Lithium-ion Batteries for Electric Vehicles : THE U.S. VALUE CHAIN. **Center on Globalization, Governance & Competitiveness**, p.1-76, 2010.

LUNDGREN, C. A. et al. Lithium-ion Batteries and cathode Materials, **Energy Conversion and Storage Part D**, P. 4424-4434, 2017.

MAIYALAGAN, T. et al. Spinel-type lithium cobalt oxide as a bifunctional electrocatalyst for the oxygen evolution and oxygen reduction reactions. **Nature Communications**, v. 5, p. 1–8, 2014.

MATTOX, D. M. **Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD): Processing Film Formation , Adhesion , Surface preparation and contamination control**, New Jersey, noyes publications, first ed,1998.

MEGAHED, S.; SCROSATI, B. Lithium-ion rechargeable batteries. **Journal of Power Sources**, v. 51, n. 1–2, p. 79–104, 1994.

MIZUSHIMA, K. et al.  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  ( $0 < x \leq 1$ ): A new cathode material for batteries of high energy density. **Solid State Ionics**, v. 3–4, n. C, p. 171–174, 1981.

MOROSANU, C. et al. Optical, electrical and structural properties of AlN thin films. **1995 International Semiconductor Conference. CAS '95 Proceedings**, v. 388, p. 237–244, 2001.

MWEMA, F. M. et al. Properties of physically deposited thin aluminium film coatings : A review. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 747, p. 306–323, 2018.

N, B.; H, D. Review on Synthesis, Characterizations, and Electrochemical Properties of Cathode Materials for Lithium Ion Batteries. **Journal of Material Science & Engineering**, v. 5, n. 4, 2016.

NICHELSON, A. et al. Electrical, electrochemical, and cycling studies of high-power layered  $\text{Li}(\text{Li}_{0.05}\text{Ni}_{0.7-x}\text{Mn}_{0.25}\text{Co}_x)\text{O}_2$  ( $x = 0, 0.1, 0.3, 0.5,$  and  $0.7$ ) cathode materials for rechargeable lithium ion batteries. **Ionics**, v. 24, n. 4, p. 1007–1017, 2018.

NIETO, E. et al. Películas delgadas: fabricación y aplicaciones. **Boletín de la Sociedad de Cerámica y Vidrio**, v. 33, n. 5, p. 245–258, 1994.

NITTA, N. et al. Li-ion battery materials: Present and future. **Materials Today**, v. 18, n. 5, p. 252–264, 2015.

OHRING, M. **The Materials Science of Thin Films**. First ed. San Diego: Academic Press, 1992.

OHZUKU, T.; MAKIMURA, Y. Layered Lithium Insertion Material of  $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  for Lithium-Ion Batteries. **Chemistry Letters**, v. 30, n. 7, p. 642–643, 2001.

ONCINS, G.; DÍAZ, J. **La microscopia de fuerzas atómicas**, Tech Report, University of Barcelona, 2015.

OSWALDO SALAS. **fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho**. São Paulo:Unesp, segunda ed.,2008.

PANTA, G. P.; SUBEDI, D. P. Electrical Charaterization of Aluminum (Al) Thing Films Measured by Four-Point Probe Method. **Kathmandu University Journal of Science, Engineering and Technology**, v. 8, p. 31–36, 2012.

PASIERB, P. et al. Structural properties of  $\text{Li}_2\text{CO}_3$   $\text{BaCO}_3$  system derived from IR and Raman spectroscopy. **Journal of Molecular Structure**, v. 596, n. 1, p. 151–156, 2001.

PECHARSKY, V. ZAVALIJ, P. **Fundamentals of Powder**

**Diffraction and Structural Characterization of Materials.** second ed. New York: McGraw-Hill, 2009 .

PESQUERO, N. C. et al. Materiais cerâmicos de inserção aplicados a baterias de íons lítio. **Cerâmica**, v. 54, p. 233–244, 2008.

RAMKUMAR, B. et al. Synthesis and characterization of carbon coated  $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  and bio-mass derived graphene like porous carbon electrodes for aqueous Li-ion hybrid super capacitor. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 112, p. 270-279, 2017.

SHAJU, K. M.; RAO, G. V. S.; CHOWDARI, B. V. R. Performance of layered  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$  as cathode for Li-ion batteries, **Electrochimica Acta** v. 48, p. 145–151, 2002.

SIVARAMAKRISHNAN, V. Structural and chemical characterizations of delithiated layered oxide cathodes of lithium-ion cells., **Dissertation.**, The University of Texas at Austin, 2004.

SREE HARSHA, K. S. **Principles of Vapor Deposition of Thin Films.** First ed., Academic Press, 2006.

SUKEE, A.; KANTARAK, E.; SINGJAI, P. Influence of Annealing Temperature on Surface Morphological and Electrical Properties of Aluminum Thin Film on Glass Substrate by Vacuum Thermal Evaporator, **Materials Science and Engineering.**, V. 226, P. 012180, 2017.

TULLER, H. L. **Solid State Batteries: Materials Design and Optimization.** First ed. New York: Springer Science Business Media, LLC, 1994.

WASA, K.; KITABATAKE, M.; ADACHI, H. **Thin film materials technology.** First ed. Springer-Verlag GmbH , 1999.

WHITTINGHAM, M. S. Lithium batteries and cathode materials.



**Chemical Reviews**, v. 104, n. 10, p. 4271–4301, 2004.

WOBRAUSCHEK, P.; STRELI, C.; LINDGREN, E. S. Energy Dispersive, X-ray Fluorescence Analysis. **Encyclopedia of Analytical Chemistry (R.A. Meyers ed.)**, n. 206, p. 1–17, 2010.

XIE, J. et al. electrolyte for all-solid-state Li-ion batteries. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 17, p. 5780–5783, 2010.

YAO, L.; YAO, H.; FENG, Y. RSC Advances from waste lithium ion batteries using D, L-malic acid. **RSC Advances**, v. 6, p. 17947–17954, 2016.

YAZAMI, R. et al. Mechanism of electrochemical performance decay in LiCoO<sub>2</sub> aged at high voltage. **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 2–3 p. 385–390, 2004.

ZHANG, J.; LI, Q. Influence of Atmosphere on Electrochemical Li-Ion Batteries Influence of Atmosphere on Electrochemical Performance of. **Materials Science and Engineering**, p. 0–6, 2018.

ZHANG, Y.; WANG, C.-Y. Cycle-Life Characterization of Automotive Lithium-Ion Batteries with LiNiO<sub>2</sub> Cathode. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 156, n. 7, p. A527, 2009.

ZHONG, S. et al. Characteristics and electrochemical performance of cathode material Co-coated LiNiO<sub>2</sub> for Li-ion batteries. **Transactions of Nonferrous Metals Society china**, v. 16, p. 137–141, 2006.

ZHU, J. et al. Crystal structure and size effects on the performance of Li[Ni<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>]O<sub>2</sub> cathodes. **Journal of Materials Research**, v. 30, n. 2, p. 286–294, 2015.

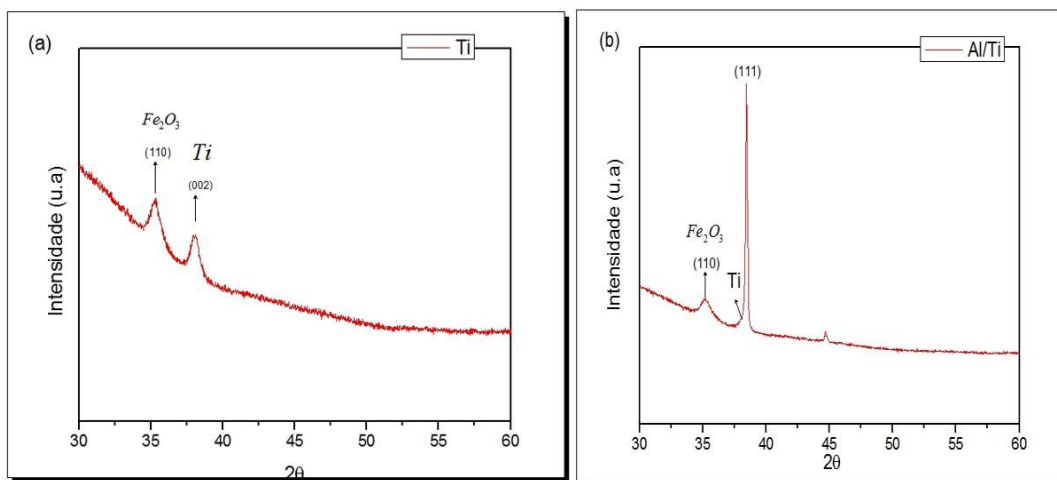
ZUO, X. et al. High-voltage performance of LiCoO<sub>2</sub>/graphite batteries with methylene methanedisulfonate as electrolyte additive. **Journal of Power Sources**, v. 219, p. 94–99, 2012.

## APÊNDICES

### APÊNDICE A- Difratomogramas do coletor de corrente.

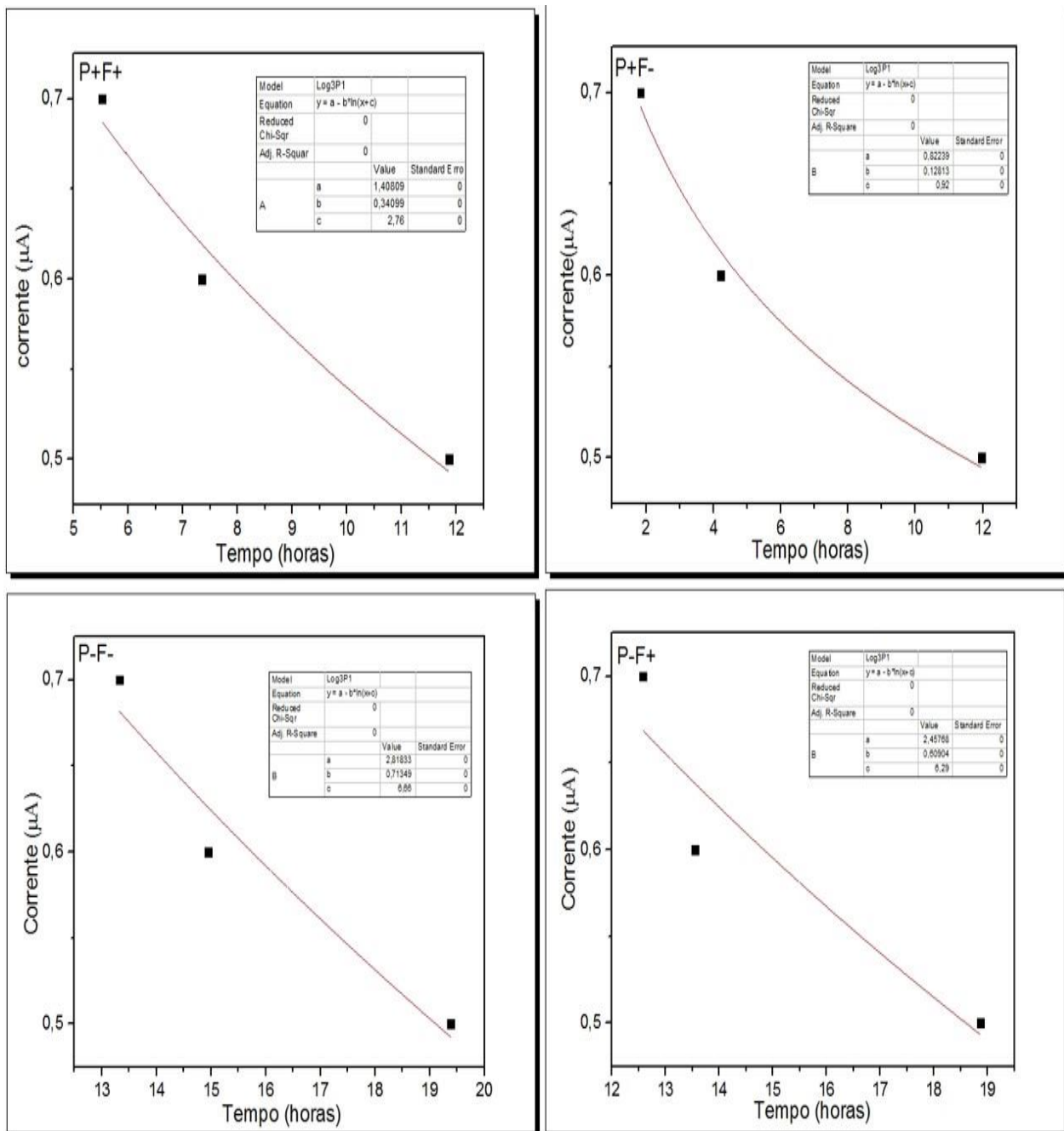
Os filmes de titânio e de alumínio foram analisados por difração de raios X. Observa-se na figura (41) que os filmes de Al depositados por evaporação térmica sobre substrato nu e recoberto com Ti, apresentam claramente um pico bem intenso em torno de  $38,4^\circ$  correspondente a uma fase cúbica de Al com uma forte orientação preferencial ao longo do plano (111) enquanto um pico referente ao Ti pode ser observado em  $38^\circ$ , que corresponde à fase hexagonal com orientação preferencial na direção (002).

**Figura 41-**Difratomogramas das deposições de Ti e Al sobre substrato de vidro (Detetor Pixel)



Fonte: O próprio autor

## APÊNDICE B- Ajuste logarítmico da capacidade nominal de cada planejamento



Fonte: O próprio autor

