



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

DANIEL ANDRÉS SÁNCHEZ LÓPEZ

**INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE
DEPOSIÇÃO DE *RF MAGNETRON SPUTTERING*
NA OTIMIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-
QUÍMICAS DE FILMES FINOS DE ÓXIDO
LITIADO TERNÁRIO DEPOSITADO SOBRE
SUBSTRATO FLEXÍVEL DE KAPTON**

Londrina, PR

2023

DANIEL ANDRÉS SÁNCHEZ LÓPEZ

**INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE
DEPOSIÇÃO DE *RF MAGNETRON SPUTTERING*
NA OTIMIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-
QUÍMICAS DE FILMES FINOS DE ÓXIDO
LITIADO TERNÁRIO DEPOSITADO SOBRE
SUBSTRATO FLEXÍVEL DE KAPTON**

Tese apresentada ao Programa de Pós
Graduação em Física da Universidade Estadual
de Londrina como parte dos requisitos para
obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Urbano

Londrina, PR

2023

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

S211i Sánchez López, Daniel Andrés.
INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO DE RF MAGNETRON SPUTTERING NA OTIMIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE FILMES FINOS DE ÓXIDO LITIADO TERNÁRIO DEPOSITADO SOBRE SUBSTRATO FLEXÍVEL DE KAPTON / Daniel Andrés Sánchez López. - Londrina, 2023.
152 f.

Orientador: Alexandre Urbano.
Tese (Doutorado em Física) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física, 2023.
Inclui bibliografia.

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

CDU 53

DANIEL ANDRÉS SÁNCHEZ LÓPEZ

**INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO DE *RF*
MAGNETRON SPUTTERING NA OTIMIZAÇÃO DAS
PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE FILMES FINOS DE
ÓXIDO LITIADO TERNÁRIO DEPOSITADO SOBRE SUBSTRATO
FLEXÍVEL DE KAPTON**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Estadual de Londrina como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Física.

BANCA EXAMINADORA

TITULARES

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

Prof. Dr. Bruno Luiz Santana Vicentin.
Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR - Ponta Grossa

Prof. Dr. Marcos Antonio Coelho Berton
Instituto Senai de Inovação em Eletroquímica- Curitiba – SENAI

Prof. Dr. César Antonio Oropesa Avellaneda
Universidade Federal de Pelotas – UFPEL

Prof. Dr. Jarem Raul Garcia
Universidade Estadual de Ponta Grossa- UEPG

SUPLENTES

Prof. Dr. Daniel Farinha Valezi
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Prof. Dr. Jair Scarminio
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Londrina, 24 de abril 2023.

Dedico este trabalho a Deus, à minha família, ao 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 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 minhas sobrinhas Eva Luna e Laila. Vocês estão fazendo parte de nossas vidas e é mais um motivo para seguir em frente para dar-lhes 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, Débora Rodrigues, Marcos Jarava, Kauana Scabori, Otavio Oliveira, Paulo Catarini, Gabriel Goncalves, e a todos os amigos do laboratório de Filmat por estarem ali quando precisei.

Ao 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 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)*

SÁNCHEZ, Daniel. **Influência dos parâmetros de deposição de *RF Magnetron Sputtering* na otimização das propriedades físico-químicas de filmes finos de óxido litiado ternário depositado sobre substrato flexível de KAPTON.** 2023. 152. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Estadual de Londrina, 2023.

RESUMO

As baterias recarregáveis de íon lítio estão presentes nos mais diversos equipamentos elétricos e eletrônicos, impulsionadas pela sua alta densidade de energia em pequenos volumes e pesos. A eletrônica flexível tem crescido na esteira de outras tecnologias como dispositivos implantáveis e tecnologia das coisas, e as baterias de íon lítio podem ocupar também essa lacuna como fonte de energia. Os métodos de produção de baterias de íon lítio convencionais utilizam-se de sistemas rígidos, além de conterem eletrólitos líquidos que diminuem a segurança dos dispositivos. Uma alternativa na produção de baterias de íon lítio é a confecção de eletrodos de filmes finos por técnicas físicas como o *sputtering*. Dentre as vantagens desse processo destaca-se ser desnecessário a adição de ligantes e condutores eletrônicos que promovem diminuição na energia específica da bateria. Com o objetivo de produzir filmes finos de óxido de metal de transição litiado ternário (Ni, Mn e Co), foram investigadas neste trabalho formas de se produzir essas películas que otimizem a sua capacidade de descarga eletroquímica sem, contudo, necessitar de tratamentos térmicos, tanto *in situ* como a *posteriori*, o que possibilita o emprego de substratos flexíveis. Os filmes foram investigados segundo um planejamento fatorial de experimentos com 4 variáveis (potência, pressão, espessura e porcentagem de O₂) em dois níveis mais ponto central. Diversas técnicas foram empregadas para caracterizar as propriedades físicas e químicas, com destaque para avaliação eletroquímica de desempenho da capacidade de descarga elétrica. Os resultados do planejamento indicaram as melhores condições de deposição e a amostra otimizada apresentou uma capacidade de descarga de 212 mAhg⁻¹, 50% maior do que os eletrodos convencionais. Com esse trabalho mostra-se ser possível obter filmes com alta capacidade sem necessidade de tratamentos térmicos, o que pode contribuir para o futuro desenvolvimento da eletrônica flexível beneficiando a humanidade com dispositivos eletrônicos voltados para saúde e bem estar social.

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

SÁNCHEZ, Daniel. **Influence of RF Magnetron Sputtering deposition parameters on optimization of physical-chemical properties of ternary lithium oxide thin films deposited on flexible KAPTON substrate.** 2023. 152 P. Thesis (PhD degree physics) - State University of Londrina, 2023.

Abstract

The lithium-ion rechargeable batteries are present in the most diverse electrical and electronic equipment, driven by their high energy density in small volumes and weights. Flexible electronics have grown in line with other technologies such as implantable devices and technology of things, and lithium-ion batteries can also occupy this gap as a source of energy. Conventional lithium-ion battery production methods use rigid systems, as well as containing liquid electrolytes that reduce the safety of two devices. An alternative to the production of lithium-ion batteries is the manufacture of thin film electrodes by physical techniques such as sputtering. Among the advantages of this process, it stands out that it is unnecessary to add binders and electronic conductors that promote an increase in specific energy. With the objective of producing thin films of ternary lithiated transition metal oxide (Ni, Mn and Co), we have investigated in this work ways of producing these films that optimize their electrochemical discharge capacity without ever needing heat treatments, both in situ com a posteriori, or that enables or employs flexible substrates. The films were investigated according to factorial planning of experiments with 4 variables (power, pressure, thickness and percentage of O₂) in two levels, with central points. Various techniques have been employed to characterize the physical and chemical properties, with emphasis on the electrochemical evaluation of the performance of the electrical discharge capacity. The planning results indicated the best deposition conditions and the optimized sample showed a discharge capacity of 212 mAhg⁻¹, 50% higher than the conventional electrodes. This work shows that it is possible to obtain films with high capacity without the need for heat treatments, which can contribute to the future development of flexible electronics, benefiting humanity with electronic devices aimed at health and social well-being.

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

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Ilustração da densidade de potência frente a energia específica para diferentes sistemas de armazenamento de energia elétrica	7
Figura 2: Princípio básico de funcionamento de uma bateria de íons de lítio e b) Partes de uma bateria de íons de lítio cilíndrica.....	8
Figura 3: Representação da estrutura cristalina lamelar dos materiais catódicos LMO_2 , comumente utilizados em baterias de íons de lítio.....	10
Figura 4: Representação esquemática da intercalação de íons de lítio na estrutura hexagonal do LiCoO_2	11
Figura 5: Capacidade específica de descarga durante os ciclos de carga-descarga dos compostos $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$	13
Figura 6: Diagrama de fase composicional do composto lamelar LiMO_2 e efeito da substituição espacial dos metais de transição na capacidade de descarga (preto), estabilidade térmica (azul) e capacidade de retenção (vermelho).	14
Figura 7: Superfícies de resposta em 2d e 3d	23
Figura 8: Esquema básico de um sistema de deposição por <i>sputtering</i>	28
Figura 9: Foto do equipamento de <i>RF Magnetron Sputtering</i> (UEL).	30
Figura 10: Diagrama da configuração substrato-fonte e sistema de evaporação térmica (UEL).....	31
Figura 11: Ilustração da difração de raios X.	34
Figura 12: Modos de vibração molecular.	35
Figura 13: Representação gráfica do fenômeno de fluorescência de raios X.....	36
Figura 14: Esquema básico de um microscópio de força atômica, a sonda interage diretamente por meio do contato com a superfície da amostra, deslocando-se com precisão no plano XY e a deflexão do cantiléver é monitorada por um laser cuja luz é refletida sobre um fotodetector.	37
Figura 15: Representação gráfica da rugosidade média	39
Figura 16: Microscópio eletrônico de varredura.	41
Figura 17: Interações do feixe de elétrons primários com uma amostra a) interação inelástica e b) interação elástica.	42
Figura 18: Esquema básico de uma cronopotenciometria.	43
Figura 19: Esquema básico de uma cronoamperometria.....	44
Figura 20: Limpeza de substrato em banho de ultrassom	45

Figura 21: Confeção do alvo ternário a) pó umedecido e b) Pó prensado no alvo de inox.	47
Figura 22: Representação gráfica da confecção dos eletrodos (a) vista das camadas e (b) vista lateral do eletrodo em contato com o eletrólito.....	48
Figura 23: Montagem experimental da cela eletroquímica utilizada para avaliar o rendimento eletroquímico dos filmes.	52
Figura 24: Influência das variáveis potência e pressão vs. %O ₂ na Taxa de Deposição G _r de filmes finos de NMC do planejamento 2 ⁴	54
Figura 25: Figura ilustrativa para a) Diagrama de Pareto e b) Gráfico Normal para a resposta Gr.....	56
Figura 26: Gráficos para avaliação do modelo empregado na taxa de crescimento Gr. .	59
Figura 27: Gráficos de superfície de resposta para a taxa de crescimento, entre interação a) Pressão e Potência b) Potência e %O ₂ c) Pressão e %O ₂ e d) %O ₂ e Espessura.	61
Figura 28: Caracterização química por espectroscopia de infravermelho por transformação de Fourier.....	64
Figura 29: Padrões de difração dos filmes finos de óxido ternário (NMC), depositados seguindo o planejamento experimental	66
Figura 30: Imagens de microscopia de força atômica para as 19 configurações experimentais marcadas no planejamento 2 ⁴ com pontos centrais, Ra é o valor da rugosidade média para essa condição experimental e a notação NMC refere-se aos níveis experimentais com sequência experimental pressão, potência, espessura e %O ₂ , respectivamente. Todos as microscopias foram realizadas sobre substrato Kapton/Ti/Al.	69
Figura 31: a) Efeito dos parâmetros de <i>sputtering</i> nas características morfológicas dos filmes ternários sob substrato flexível e b) Filme fino ternário na condição de de deposição NMC(++++) de maior rugosidade superficial.....	73
Figura 32: Figuras ilustrativas para a) Diagrama de Pareto e b) Gráfico Normal referente a resposta rugosidade (Ra).....	75
Figura 33: Figuras de diagnóstico para o modelo a) valores previstos vs reais b) gráfico residual c) probabilidade normal e d) real vs previsto para a resposta Ra.	78
Figura 34: Superfície de resposta da rugosidade em função de a) Pressão e Potência b) Pressão e Espessura c) Potência e Espessura e d) Espessura vs.%O ₂	80
Figura 35: Imagens das microscopias eletrônicas de varredura para os 19 experimentos do planejamento.....	82

Figura 36: Figuras ilustrativas para a) Diagrama de Pareto e b) Gráfico Normal para a resposta tamanho médio de partícula (Sz).....	91
Figura 37: Figuras de diagnóstico para o modelo a) valores previstos vs reais b) gráfico residual c) probabilidade normal e d) real vs previsto para a resposta tamanho médio de partícula.	94
Figura 38: Superfície de resposta do tamanho médio das partículas em função de a) Pressão e Potência b) Pressão e Espessura c) Potência e Espessura d) Potência e %O ₂ e d) espessura e %O ₂	96
Figura 39: Ciclos cronopotenciométrico de carga e descarga de filmes ternários NMC, testados em três diferentes densidades de corrente.	97
Figura 40-Figuras ilustrativas para a) Diagrama de Pareto e b) Gráfico normal relacionado à resposta da Capacidade de Descarga nominal (Cn).....	103
Figura 41: Figura de diagnóstico para o modelo a) valores preditos Vs reais b) gráfico residual e c) probabilidade normal para a resposta capacidade (Cn).	107
Figura 42: Superfície de Resposta mostrando as interações entre as variáveis que afetam a Capacidade de Descarga. a) Pressão e Potência, b) Pressão e Espessura, c) Pressão e %O ₂ , d) Espessura e Potência e e) %O ₂ e Potência.	108
Figura 43: a) Tabela para a condição ótima de capacidade de descarga e b) verificação experimental do modelo.	110
Figura 44-Characterização eletroquímica da condição ótima.	112
Figura 45: Imagens das microscopias eletrônicas de varredura para os filmes ternários com camada protetoras de TiO ₂ a) Amostra NMC(++-) b) TiO ₂ por 10min c) TiO ₂ por 20min e d) TiO ₂ por 30min.	113

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Matriz de planejamento	20
Tabela 2: Planejamento experimental para um sistema de quatro fatores com dois níveis.	20
Tabela 3: Tabela de coeficientes de contrastes para planejamento fatorial 2^4	21
Tabela 4: Tabela de análises de variância (ANOVA)	25
Tabela 5: Matriz estendida do planejamento	49
Tabela 6: Taxa de deposição nas diferentes condições experimentais do planejamento.	53
Tabela 7: Tabela de efeitos para a resposta taxa de crescimento (Gr).	55
Tabela 8: Análise de variância (ANOVA) para a resposta Gr	58
Tabela 9: Quantificação elementar dos metais de transição em átomo por cento dos filmes do planejamento 2^4	62
Tabela 10: Rugosidade de filmes finos NMC calculada com base em imagens AFM, utilizando o software Gwyddion 2.53, em uma área de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$	72
Tabela 11: Tabela de efeitos para o planejamento fatorial 2^4 da resposta rugosidade (nm) em filmes finos NMC.	74
Tabela 12: Análise de variância para o modelo da resposta rugosidade superficial (Ra)	77
Tabela 13: Valores de tamanho médio de partícula (Sz).	89
Tabela 14: Tabela de efeitos para o planejamento fatorial 2^4 do tamanho médio de partícula dos filmes finos NMC.	90
Tabela 15: Análise de variância para a resposta de tamanho médio de partícula.	93
Tabela 16: Capacidade de descarga dos filmes ternários depositados sobre substrato flexível para cada condição experimental do planejamento 2^4	101
Tabela 17: Efeitos dos parâmetros de processo na capacidade de descarga nominal (Cn)	102
Tabela 18: Análise de variância para resposta da capacidade de descarga (Cn).	106

LISTA DE ABREVIATURAS

A- Pressão.

B- Potencia.

C – Espessura.

k - Fator do planejamento.

y_i - Variável resposta do experimento i .

D-Porcentagem de pressão parcial de Oxigênio.

Li^+ - Ion de lítio.

Al – Elemento químico Alumínio.

Ni- Elemento químico Níquel.

Mn- Elemento químico Manganês.

Fe- Elemento químico Ferro.

Co- Elemento químico Cobalto.

(-) - Nível inferior do fator do planejamento.

(+) - Nível superior do fator do planejamento.

BILs - Baterias de íons de lítio.

NMC₃₃₃ - Óxido ternário com estequiometria $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$.

LNMC- Óxido ternário com estequiometria $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$.

LCO - Óxido com estequiometria LiCoO_2 .

LNO - Óxido com estequiometria LiNiO_2 .

Li_2CO_3 - Carbonato de lítio.

LMO - Óxido com estequiometria LiMn_2O_4 .

LiClO_4 - Perclorato de lítio.

NMC - Filmes finos de óxido ternário.

Redox- Processo de oxi-redução.

DRX - Difração de Raios-X.

FT-IR - Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier.

AFM - Microscopia de força atômica.

EDXFR - Fluorescência de raios X por energia dispersiva.

NMC(A,B,C,D)- Condição experimental no planejamento.

Gr- Taxa de crescimento dos filmes.

Ra-Rugosidade média.

Sz- Tamanho médio de partícula.

Cn- Capacidade nominal de descarga.

ANOVA- Análises de Variância.

RSM- Metodologia de superfície de resposta.

PFE- Planejamento fatorial de experimentos.

R² -Coeficiente de determinação.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS	3
2.1	OBJETIVO GERAL.....	3
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	4
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	5
3.1	BATERIAS	5
3.2	FUNCIONAMENTO GERAL DE UMA BATERIA DE ÍONS LÍTIO	8
3.3	MATERIAIS CATÓDICOS USADOS EM BATERIAS DE ÍON LÍTIO.....	9
3.4	MATERIAIS CATÓDICOS USADOS EM MICROBATERIAS DE ÍON LÍTIO.	15
3.5	PLANEJAMENTO FATORIAL.....	19
3.6	METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA (RSM)	22
3.6.1	<i>Modelamento da Resposta y_i</i>	22
3.6.2	<i>Superfície de Resposta</i>	23
3.6.3	<i>Qualidade do Ajuste</i>	24
3.7	TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	26
3.7.1	<i>Técnicas de Deposição de Filmes Finos</i>	26
3.7.2	<i>TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS</i>	32
3.7.3	<i>Técnicas Eletroquímicas</i>	42
4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	45
4.1	PREPARAÇÃO DOS ELETRODOS DE $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ SOBRE KAPTON	45
4.1.1	<i>Limpeza dos Substratos</i>	45
4.1.2	<i>Deposição dos Coletores de Corrente por Métodos Físicos</i>	45
4.1.3	<i>Preparação do Alvo Ternário ($\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$)</i>	46
4.1.4	<i>Deposição dos Filmes Finos Ternários a Partir do Planejamento Experimental</i>	47
4.2	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.....	49
4.2.1	<i>Caracterização Estrutural por Difração de Raios X</i>	49
4.2.2	<i>Caracterização Química dos Filmes por Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDXRF)</i>	50
4.2.3	<i>Caracterização Química dos Filmes por Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier</i>	50
4.2.4	<i>Caracterização Topográfica dos Filmes por Microscopia de Força Atômica</i>	50
4.2.5	<i>Caracterização Morfológica dos Filmes por Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	51
4.2.6	<i>Montagem da Cella e Caracterização Eletroquímica</i>	51

5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	53
5.1	CARACTERÍSTICAS DO CRESCIMENTO DOS FINOS NMC.	53
5.1.1	<i>Efeitos das variáveis de deposição na taxa de crescimento (Gr) dos filmes.</i>	55
5.1.2	<i>Modelo empírico de taxa de crescimento (Gr).....</i>	57
5.1.3	<i>Superfície de resposta para Gr.....</i>	60
5.2	FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR ENERGIA DISPERSIVA	61
5.2.1	<i>ANÁLISES POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO.....</i>	63
5.3	ANÁLISE CRISTALOGRÁFICA DOS FILMES FINOS DE $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	65
5.4	CARACTERIZAÇÃO TOPOGRÁFICA POR MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)	67
5.4.1	<i>Efeitos dos parâmetros do processo na resposta rugosidade superficial (Ra).....</i>	73
5.4.2	<i>Modelo Empírico de Rugosidade (Ra).....</i>	76
5.4.3	<i>Superfície de resposta para a Rugosidade Superficial (Ra).....</i>	79
5.5	ANÁLISE MORFOLÓGICA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).	81
5.5.1	<i>Efeitos dos parâmetros do processo no tamanho médio de partícula (Sz).....</i>	89
5.5.2	<i>Modelo empírico de tamanho médio de partícula.....</i>	91
5.5.3	<i>Superfície de resposta para tamanho médio de partícula (Sz).....</i>	94
5.6	CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS FILMES DE ÓXIDO TERNÁRIO.....	97
5.6.1	<i>Modelo Empírico de Capacidade de Descarga (Cn).</i>	104
5.6.2	<i>Superfície de resposta para capacidade de descarga nominal.....</i>	107
5.6.3	<i>Otimização da capacidade de descarga.</i>	109
5.7	CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DA CONDIÇÃO ÓTIMA.....	110
6	CONCLUSÕES.....	114
7	PRODUÇÃO CIENTÍFICA	116
7.1	ARTIGOS PUBLICADOS.	116
7.2	ARTIGOS SUBMETIDOS.....	116
7.3	ARTIGOS EM ELABORAÇÃO.	116
	REFERÊNCIAS	119

1 INTRODUÇÃO

As baterias de íons de lítio (BILs) são usadas em uma grande variedade de dispositivos eletrônicos recarregáveis, principalmente devido à sua alta densidade de energia e longa vida útil [1],[2]. A demanda por BILs de alta potência e alta capacidade tem aumentado devido à consolidação de veículos elétricos do setor automotivo, sistemas microeletrônicos (MEMS) e dispositivos portáteis flexíveis [3]–[5]. Essas novas tendências exigem o melhoramento ou inovações de novos materiais eletroativos ou no desenho das células eletroquímicas [6]–[11]. A incorporação destes tipos de fontes de armazenamento a dispositivos eletrônicos flexíveis em miniatura requer tempo e esforço de pesquisa tornando-se uma solução a longo prazo [12]–[16]. No entanto, pode-se levar em consideração que a otimização dos materiais já existentes é uma alternativa rápida e eficiente para atingir as necessidades energéticas atuais [17]–[19]. Dentre esses materiais destacam-se os óxidos lamelares do tipo LiMO_2 que são materiais catódicos aplicados nas baterias de íons de lítio. O óxido com maior destaque é o óxido de cobalto litiado (LiCoO_2 , LCO) por exibir alta capacidade de descarga (140 mAhg^{-1}), alta energia específica (250 Whkg^{-1}), boa ciclabilidade e estabilidade em diferentes correntes e temperaturas [20]–[22]. No entanto, a aplicação em larga escala do LCO é limitada pelo alto custo e toxicidade do cobalto [23]–[25] e substituições por elementos mais abundantes resultaram no composto ternário contendo níquel e manganês, o $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC₃₃₃) de estrutura isomórfica ao LCO (rhombohedral α - NaFeO_2 , $R\text{-}3m$) [26], [27]. O NMC₃₃₃ possui boa estabilidade térmica, estrutural e baixo custo em relação ao LCO [24], [28]–[30]. A substituição parcial de Co por Mn e Ni diminui a toxicidade e custo, aumenta a estabilidade térmica e o potencial da célula, respectivamente [31]–[34]. No campo da miniaturização das baterias há grande potencial para o composto NMC₃₃₃ [8], [35]–[43] sendo os eletrodos na forma de filmes finos uma solução efetiva como fonte de energia para microdispositivos eletrônicos [12], [19], [44]–[48]. Filmes finos de $(\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2, \text{LNMC})$ tem sido confeccionados com sucesso por diferentes métodos físicos de deposição [34], [35], [48]–[51]. O rendimento eletroquímico dos eletrodos de filmes finos dependem de diversas condições como [52]–[54], espessura do eletrodo [19], orientação cristalográfica [35], [55], [56], temperatura de pós-tratamento [48], tipo de substrato [57], temperatura do substrato na deposição [56],

[58], entre outros fatores característicos dos processos de deposição. A otimização do desempenho elétrico das microbaterias para aplicação em dispositivos flexíveis está intimamente relacionada à otimização dos parâmetros de deposição.

Para se otimizar as propriedades de um dispositivo há que se considerar a influência de uma determinada variável ou interações entre variáveis (parâmetros) sobre uma resposta experimental (propriedade física). Diversos grupos, a fim de melhorar a performance dos eletrodos de filmes finos, têm pesquisado a influência de algumas variáveis nas propriedades morfológicas, estruturais e eletroquímicas de filmes finos com estrutura química tipo LiMO_2 [52], [53], [59]. No entanto, a maioria não relaciona adequadamente a interação entre variáveis e, portanto, não dispõem de dados que informem a interdependência entre as variáveis dos processos de síntese ou deposição. A metodologia de superfície de resposta (*Response Surface Methode*, RSM) fornece informações sobre o valor ótimo de cada variável, por considerar a interação entre as variáveis e seus efeitos numa determinada resposta [60]–[62]. Na deposição de filmes finos por *RF Magnetron Sputtering*, a pressão de deposição, a potência, a espessura e a porcentagem de oxigênio são parâmetros que influenciam diretamente nas propriedades das películas, como a morfologia, a cristalografia, a estequiometria, a capacidade de carga, entre outras propriedades físicas ou químicas. O planejamento fatorial de experimentos (PFE) e a metodologia de superfície de resposta (RSM) são ferramentas estatísticas que ajudam na investigação das correlações entre variáveis e a consequente otimização das respostas.

O objetivo do presente trabalho, foi investigar as correlações existentes entre os parâmetros de deposição de filmes finos de NMC_{333} crescidos em substrato polimérico de Kapton, pela técnica de *RF Magnetron Sputtering*, com o objetivo de otimizar a capacidade de carga eletroquímica para intercalação de íons de lítio em substratos flexíveis. Os experimentos foram construídos usando um planejamento fatorial de tipo 2^4 com ponto central e será descrito com mais detalhes na seção de metodologia.

2 JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS

As baterias desempenham um papel crucial em nossa vida cotidiana, alimentando uma ampla gama de dispositivos eletrônicos, desde smartphones, câmeras, veículos elétricos até dispositivos médicos, sensores inteligentes e sistemas microeletrônicos. Com a evolução contínua da tecnologia e a crescente demanda por dispositivos eletrônicos portáteis e vestíveis, surge a necessidade de baterias cada vez menores, mais leves, duradouras e flexíveis. Nesse contexto, as microbaterias flexíveis se tornam uma solução promissora e essencial. As microbaterias flexíveis têm a capacidade de se curvar e dobrar, permitindo a integração perfeita em dispositivos com formatos não convencionais. Isso possibilita avanços em áreas como dispositivos vestíveis, eletrônicos portáteis e até mesmo implantes médicos. Embora as microbaterias flexíveis ofereçam várias vantagens e tenham um potencial significativo, é importante reconhecer que elas também enfrentam alguns desafios e questões que precisam ser abordadas para garantir sua eficácia e rápida incorporação a indústria. Devido ao tamanho compacto das microbaterias flexíveis, a capacidade de armazenamento de energia é geralmente limitada em comparação com as baterias tradicionais. Isso significa que, em alguns casos, a autonomia dos dispositivos alimentados por microbaterias flexíveis pode ser relativamente curta, exigindo recargas frequentes, pelo que a otimização das propriedades físicas e químicas dos materiais que compõem as microbaterias é um fator chave no alto performance deste tipo de dispositivos. A maioria de estudos em microelétrodos e microelétrodos flexíveis de íons de lítio não correlacionam adequadamente as variáveis de deposição com as características físico-químicas. Portanto, a correlação entre os parâmetros de síntese e sua interdependência é um parâmetro essencial para otimizar as características das microbaterias flexíveis, afim de melhorar sua capacidade e prolongar seu funcionamento.

2.1 OBJETIVO GERAL

Produzir eletrodos flexíveis para baterias recargáveis de íon lítio, correlacionando os parâmetros de síntese e sua interdependência a fim de modelar de forma eficiente o comportamento de cada parâmetro nas respostas físicas e químicas de filmes finos ternários depositados sobre substrato flexível.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Confeccionar substratos com recobrimento metálico com alta aderência e baixa resistividade elétrica.
- Fabricar eletrodos de óxido ternário depositados por *RF Magnetron Sputtering*, utilizando planejamento experimental a fim de observar como condições de deposição 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 estão relacionadas com as características físicas dos filmes.
- Otimizar a capacidade dos filmes a partir do planejamento experimental, sem tratamentos térmicos posteriores à deposição.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 BATERIAS

A constante necessidade do ser humano por fontes de energia renovável e limpas, impulsionou o desenvolvimento de energias alternativas como substitutas às fontes de origem fósseis, capazes de mitigar os impactos ambientais e climáticos derivados destes [63]. 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 tornaram um pilar fundamental no desenvolvimento atual da sociedade moderna [64]. A grande importância que tem este tipo de tecnologia para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos, flexíveis, duradouros e de maior rendimento potencializam a aplicação e incentivam seu estudo [64], [65].

O armazenamento de energia é um dos pilares para a sustentação das energias renováveis, visto sua grande faixa de aplicabilidade em sistemas eletrônicos [66]. O aproveitamento eficiente de energia elétrica, proveniente das diferentes fontes naturais como o sol, vento e as marés, exige o desenvolvimento de novos sistemas de armazenamento de maior rendimento, versatilidade e baixo custo [67], [68]. Desde Alessandro Volta no século XVIII, as baterias continuam sendo a principal alternativa em armazenamento de energia portátil. Uma bateria é, 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 [68]. Estes processos de oxirredução (redox) envolvem transferência de elétrons de um material ativo para outro através de um circuito externo.

Uma cela eletroquímica ou bateria consiste de três partes fundamentais que são dois eletrodos e um eletrólito [66]. 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. 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 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 migração e difusão dos íons gerados no processo redox, podendo 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 [69].

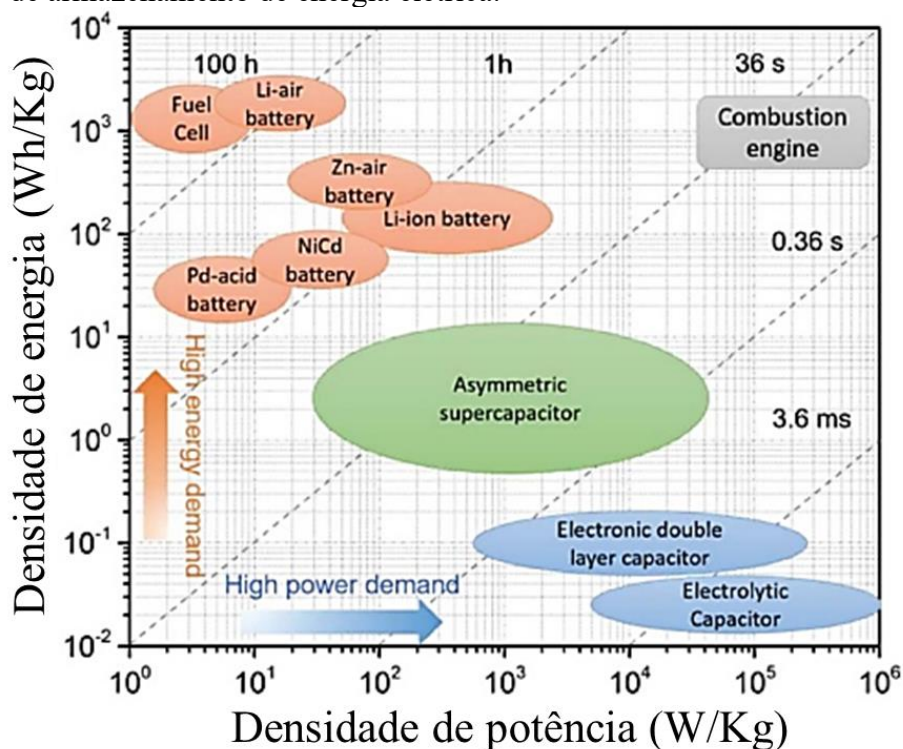
O avanço da tecnologia e dos aparelhos eletrônicos exigiu o desenvolvimento de novos sistemas de armazenamento, com maior densidade de energia (mais leves) e de menor impacto ambiental. Desta forma a tecnologia baseada em lítio metálico abriu a porta para novos conceitos em baterias, primárias e secundárias, 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 de platina hidrogênio, boa condutividade, alta capacidade específica (3.860 mAh/g) e alta densidade energética (Wh/L), tornando-o adequado para aplicações em baterias [70].

Nas baterias secundárias de lítio metálico o crescimento de dendritos resultam em curto-circuito entre os eletrodos, danificando a bateria e podendo até ocasionar explosões [70]. Isto exigiu a substituição do lítio metálico por um material que fosse capaz de conter, intercalar e deintercalar íons de lítio em sua estrutura cristalina de forma reversível [68]. 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 [71]–[73]. Os primeiros estudos sobre baterias de íons de lítio recargáveis foram realizados por Goodenough *et al.* (1981), utilizando como cátodo o LCO [72]. Estas baterias de íon lítio foram comercializadas inicialmente pela companhia Sony em 1991, utilizando grafite como eletrodo negativo (ânodo), onde tanto os materiais anódicos como catódicos são compostos com uma estrutura lamelar que facilita que os íons de Li^+ participem das reações de carga-descarga. A quantidade de energia armazenada pelas BILs é proporcional ao armazenamento molar de lítio nos materiais catódicos e ao volume da cela.

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, sistemas microeletrônicos, dispositivos flexíveis, etc [65]. Outra área em que as BILs

estão sendo mais recentemente aplicadas é a de veículos elétricos, 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 recarregáveis, como pode ser observado na Figura 1 [74]. Ao comparar suas densidades de energia, observa-se claramente o domínio das tecnologias de baterias de íons de lítio sobre as outras baterias mais usadas na atualidade, em particular por ter uma maior densidade de energia e bom rendimento de ciclos.

Figura 1: Ilustração da densidade de potência frente a energia específica para diferentes sistemas de armazenamento de energia elétrica.



Fonte: Adaptada de [46].

Diversos fatores podem contribuir para que uma bateria de íons de lítio recarregável seja eficiente, mas o principal deles é que o material usado como cátodo deve apresentar as seguintes propriedades: os íons devem ser facilmente oxidáveis e reduzíveis, como por exemplo íons de metais de transição devem 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 [75].

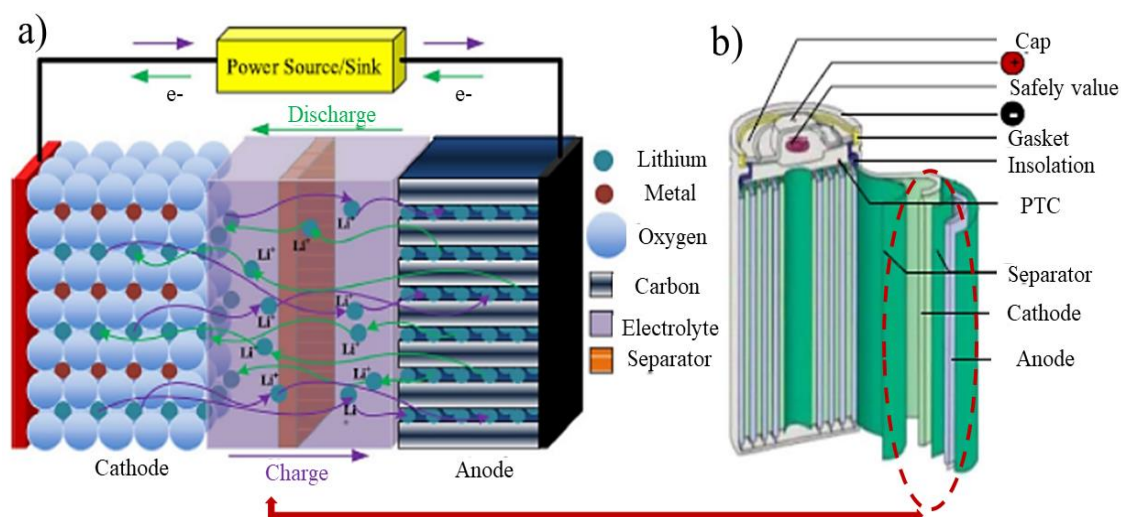
3.2 FUNCIONAMENTO GERAL DE UMA BATERIA DE ÍONS LÍTIO

As baterias de íons de lítio usuais são constituídas por dois eletrodos capazes de intercalar e deintercalar íons de forma reversível [73], seus eletrodos são chamados sólidos de intercalação iônica. 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, Fe, Co, Al ou Mn [42], [76]–[80]. No processo de funcionamento de uma bateria de íons de lítio ocorrem os fenômenos 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 (Δ) na estrutura de outra espécie denominada hospedeira (A). Estas reações podem acontecer de forma reversível.

Figura 2: Princípio básico de funcionamento de uma bateria de íons de lítio e b) Partes de uma bateria de íons de lítio cilíndrica.



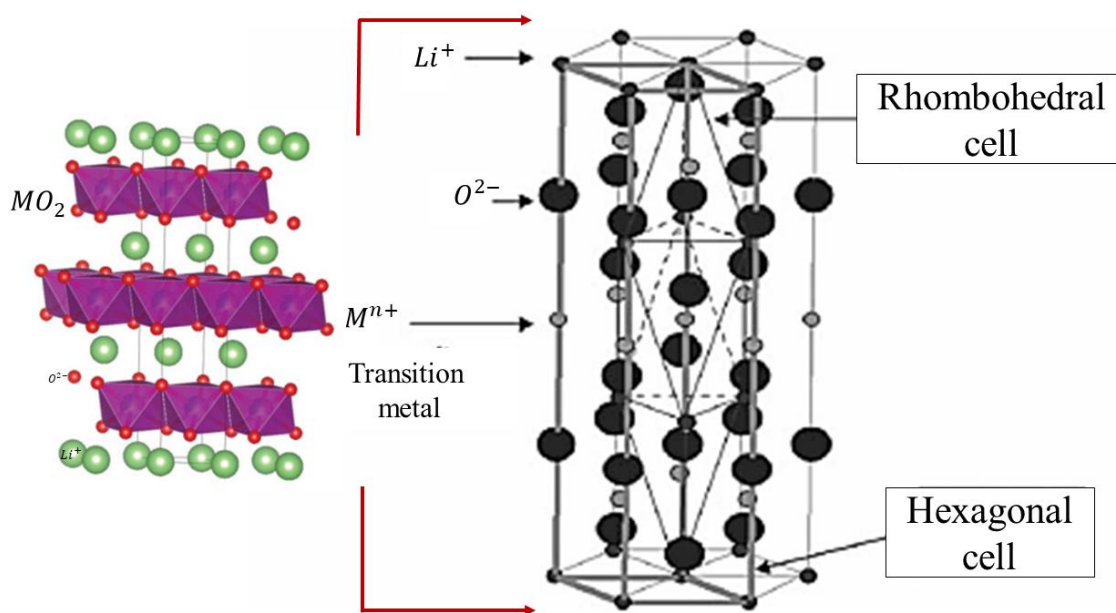
Fonte: Adaptado de [81][82].

Uma bateria de íons de lítio é uma bateria secundária onde os íons de lítios são intercalados e deintercalados entre o ânodo e o cátodo de forma reversível, criando um fluxo de eletricidade útil para aplicações eletrônicas (Figura 2). No processo de descarga ideal os íons de lítio estão localizados no eléctrodo negativo (ânodo) (material de carbono) e são oxidados para o eletrólito. Os íons de lítio inserem-se em vacâncias de mesma dimensão no cátodo (óxido litiado). Ao mesmo tempo os elétrons são liberados do ânodo por meio de um circuito condutor externo, realizando trabalho elétrico. No processo de carga são injetados elétrons no eletrodo negativo forçando os íons de lítio a saírem 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^+ . A diferença de potencial fornecida pela bateria é o resultado da diferença de potencial eletroquímico do cátodo e do ânodo.

3.3 MATERIAIS CATÓDICOS USADOS EM BATERIAS DE ÍON LÍTIO

Quase todos os materiais pesquisados para a fabricação de baterias de íons de lítio são de três tipos. Os óxidos mistos lamelares, os de estrutura do tipo espinélio e os de estrutura olivina [83]. Os óxidos mistos lamelares pertencem à família de compostos da série LiMO_2 de óxidos ordenados, onde M representa um metal de transição (Co, Ni, Mn, Fe, Al, etc), possuem uma estrutura em camadas que permitem a difusão bidimensional dos íons de lítio dentro da estrutura cristalina. Estes óxidos possuem uma estrutura cristalina de tipo $\alpha\text{-NaFeO}_2$, a qual está baseada num empacotamento cúbico compacto de átomos de oxigênio (CCP), onde os átomos de lítio e o metal de transição se distribuem nas posições intersticiais octaédricas, de tal maneira que se formam lamelas de MO_2 constituídas por octaedros $[\text{MO}_6]$ que compartilham suas arestas [84], [85]. Assim, os compostos laminares tem uma estrutura romboédrica com simetria trigonal (grupo espacial R-3m) como a ilustrada na Figura 3 [86]. A cela unitária pode ser indexada como romboédrica ou hexagonal nos compostos lamelares, e tem uma característica geométrica, onde três eixos são iguais em comprimento e cada ângulo entre dois eixos é o mesmo. Esta cela unitária pelo geral é expressada em coordenadas hexagonais para ilustrar o caráter de capas do material e nesta estrutura hexagonal, o Li^+ e o metal de transição (M^+) ocupam alternativamente um sítio octaédrico formado por uma camada plana de íons O^{2-} .

Figura 3: Representação da estrutura cristalina lamelar dos materiais catódicos LMO_2 , comumente utilizados em baterias de íons de lítio.



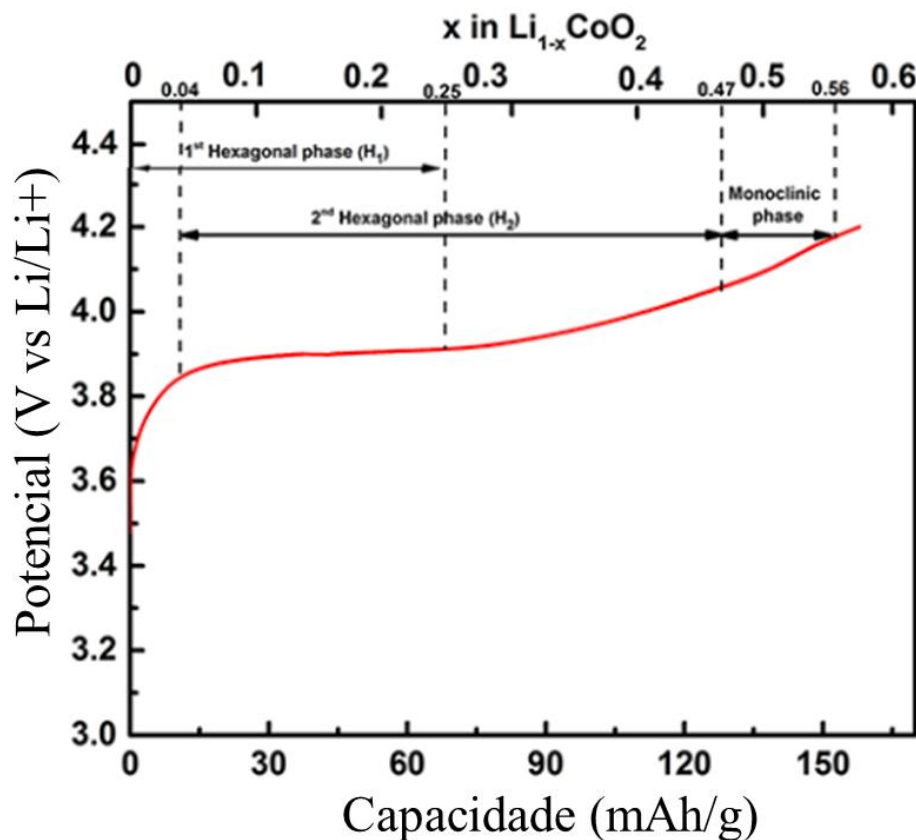
Fonte: Adaptada de [84], [87].

Entre os óxidos lamelares utilizado como cátodo em baterias de íons lítio, o óxido de cobalto lítiado LCO tem sido o de maior sucesso. Foi sintetizado inicialmente por Mizushima et al, e um dos mais usados na fabricação de BILs comerciais [72]. O grande número de rotas de síntese facilita sua fabricação em escala industrial com uma alta pureza e excelentes propriedades eletroquímicas [88]–[90]. Entre as vantagens do (LCO), encontram-se sua boa estabilidade estrutural e térmica, alta capacidade de carga (mAh/g), alta voltagem de descarga e longa vida útil [1],[92]. Apesar do LiCoO_2 ter uma capacidade teórica de carga de 275 mAh/g, somente uma parte do lítio pode ser extraído de forma reversível, diminuindo sua capacidade real para (140 mAh/g) [88].

Entre os grandes problemas que apresenta o 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 [78], [92]. A reação de intercalação de íons de lítio no LCO vem acompanhada de mudanças estruturais. Na faixa de $0 < x < 0,4$ ($\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$) o composto conserva sua fase hexagonal (H1), sendo que as transições de fase acontecem entre

$0,04 < x < 0,25$, onde existem duas fases hexagonais (H1) e (H2). H2 é uma fase que se caracteriza pela separação entre as lamelas, melhorando a condutividade eletrônica. No entanto, quando a de-intercalação supera $x > 0,47$ aproximadamente, o eletrodo muda de fase hexagonal para monoclinica, uma fase pouco estável, reduzindo drasticamente a ciclabilidade do eletrodo e limitando sua faixa de potencial até 4,2 V (ver Figura 4). Outros problemas reportados em o LCO é a grande toxicidade do cobalto (Co) e seu alto custo [91], [93], tornando-os como limitantes para o desenvolvimento de baterias baseadas em 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.

Figura 4: Representação esquemática da intercalação de íons de lítio na estrutura hexagonal do LiCoO_2 .



Fonte: Adaptada de [94].

O (LiNiO_2 , LNO) foi considerado como um composto promissor para aplicação em BILs dada sua alta capacidade específica aproximadamente de (180

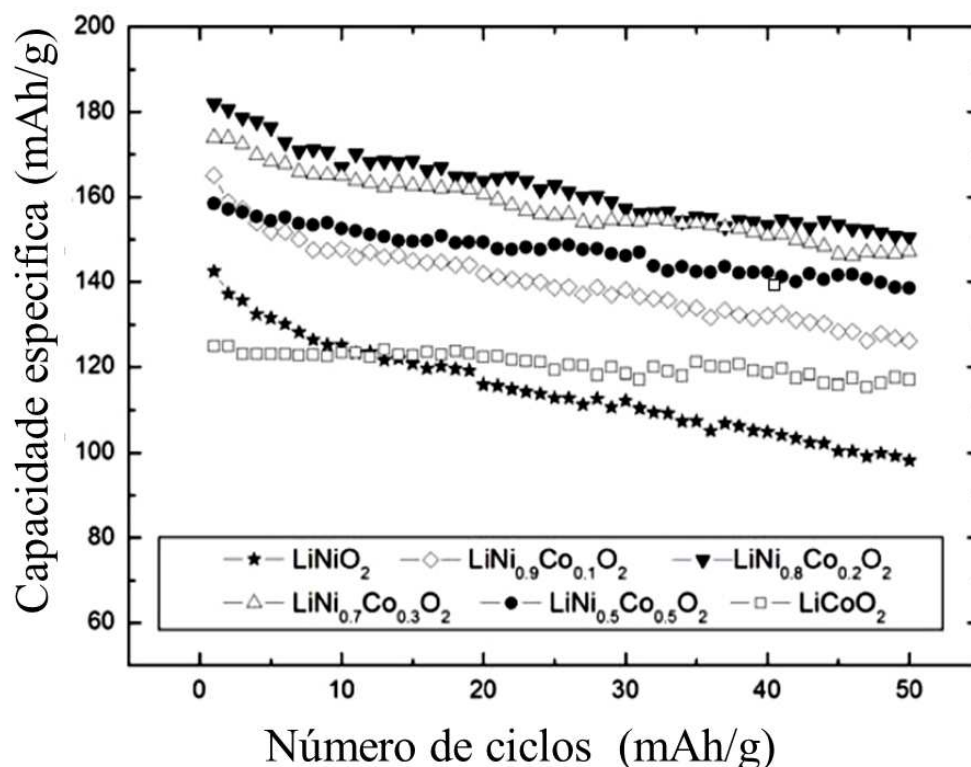
mAh/g), baixo custo, grande abundância além de ser amigável ao meio ambiente em comparação com o LCO [95]. Este composto pode entregar 0,8 mols por quantidade molar de Ni, em quanto o LCO fica restringido a 0,4. De igual forma que o LCO, o LNO apresenta mudanças estruturais durante o processo de carga-descarga, de fase hexagonal passa a uma monoclínica pouco eletroquímica. Além disso as grandes dificuldades no processo de síntese de LiNiO_2 estequiométrico e bem ordenado cristalograficamente dificultam sua produção. No processo de síntese os íons de Ni^{+2} têm a tendência de ocupar sítios dos íons Li^+ (troca catiônica) o que produz um bloqueio nas rotas de difusão do lítio e é responsável por deteriorar as suas propriedades eletroquímicas.

Outro material a destacar é (LiMnO_2 , LMO), com estrutura lamelar igual a LCO e LNO e de igual forma difusão de lítio em 2D. O LMO possui uma estrutura ortorrômbica, com uma capacidade de (270 mAh/g). No entanto, no processo de carga-descarga se produz uma alteração de fase cristalina de ortorrômbica para espinélio LiMn_2O_4 , resultado em mudanças de volume, que geram uma perda de capacidade com os sucessivos ciclos. O LiMn_2O_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 [96], [97]. 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 [84]. Como desvantagem o LiMn_2O_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 Mn^{+3} por reação desproporcional com Mn^{+4} e Mn^{+2} solúvel em eletrólitos [98].

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, melhora a estabilidade e as 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 LiNi_xMO_2 y $\text{LiCo}_{1-x-y}\text{O}_2$ onde M é geralmente Mn, Fe, Al, etc. 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 (Figura 5) [99]–[101]. 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 [101].

Figura 5: Capacidade específica de descarga durante os ciclos de carga-descarga dos compostos $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$.

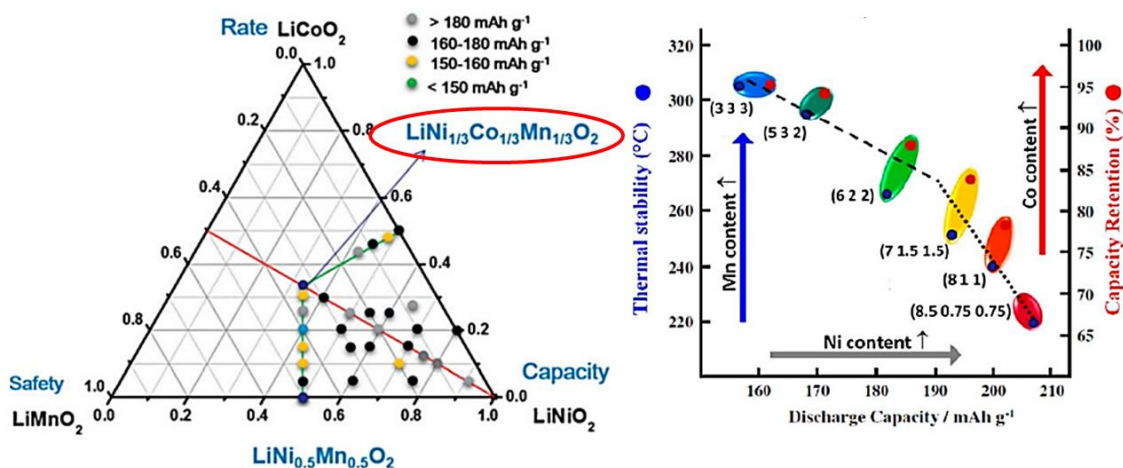


Fonte: Adaptada de [84]

Ultimamente os óxidos com vários metais de transição tem mostrado o maior desempenho eletroquímico, cujo destaque é o óxido litiado ternário com estequiometria ($\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, NMC₃₃₃), proposto inicialmente por Ohzuku e Makimura em 2001 [42]. Este composto apresenta uma elevada capacidade de carga (274 mAh/g), boa estabilidade estrutural e térmica, além de baixo custo [37], [102]. A substituição parcial do Co por Ni e Mn no LiCoO_2 diminui a toxicidade e custo devido à

redução a quantidade de cobalto, aumentando a capacidade de carga pela adição de Ni, e melhorando a estabilidade térmica pela incorporação de Mn (Figura 6).

Figura 6: Diagrama de fase composicional do composto lamelar LiMO_2 e efeito da substituição espacial dos metais de transição na capacidade de descarga (preto), estabilidade térmica (azul) e capacidade de retenção (vermelho).



Fonte : Adaptada de [103].

O NMC_{333} apresenta uma estrutura tipo $\alpha\text{-NaFeO}_2$ similar ao LiCoO_2 lamelar. Inicialmente os estados de oxidação para os metais de transição são: Ni^{+2} , Co^{+3} e Mn^{+4} . Durante o processo de carga somente os íons de Ni^{+2} e 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 NMC_{333} 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 [26].

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 NMC_{333} 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.*

(2010), mostram claramente que filmes amorfos de $(\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2, \text{NMC})$ depositados *por 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 LiCoO_2 cristalino [104].

3.4 MATERIAIS CATÓDICOS USADOS EM MICROBATERIAS DE ÍON LÍTIO.

A crescente demanda pelos dispositivos portáteis, tem se tornado uma motivação para o desenvolvimento de dispositivos de armazenamento de energia em miniatura. A miniaturização dos dispositivos eletrônicos e os sistemas microeletrônicos (MEMs), tem impulsionado o desenvolvimento destes tipos de sistemas chamados de microbaterias, com a necessidade particular de possuir uma maior densidade de potência e alta capacidade de armazenamento [105]. Os métodos de deposição físicos ou químicos são a forma mais eficiente e rápida de miniaturização, estes permitem reduzir o volume do material ativo, aumentar a velocidade de carregamento, reduzir o caminho de difusão dos íons, e livrar os catodos da necessidade da adição de aglutinantes e agentes condutores [105]–[107]. Além disso, estas técnicas permitem a fabricação de microbaterias de íons de lítio em estado sólido, diminuindo o risco de incêndios nos sistemas de armazenamento. A combustão do eletrólito se vê mitigada pela substituição do eletrólito líquido por um sólido cristalino, capaz de conduzir íons de lítio. Os estudos de filmes finos são importantes para compreender e desenvolver sistemas de armazenamento de energia mais eficientes e duradouros.

Na atualidade os filmes finos têm um papel central no desenvolvimento de diferentes tipos de dispositivos de armazenamento de energia e nos dispositivos eletrônicos portáteis. O estudo LiCoO_2 como composto lamelar de intercalação iônica, tem sido atraente para a comunidade científica para aplicação em microbaterias, tanto que este material segue sendo estudado em *bulk* e na forma de filmes finos [17], [22]. Geralmente os métodos de deposição empregados para o crescimento dos filmes são diversos e classificam-se em métodos físicos ou químicos. Segundo o método e as condições de deposição, os filmes podem adquirir diferentes morfologias, orientações cristalográficas, microestruturas e propriedades eletroquímicas [44], [53], [55], [58], [59], [106]–[110]. Para poder controlar adequadamente o crescimento e as características

dos filmes, tem-se que estudar os efeitos destas variáveis nas características físicas ou químicas, a fim de otimizar suas propriedades.

As propriedades estruturais dos filmes finos de LCO depositados por *rf Magnetron Sputtering*, têm sido estudadas em diferentes condições de pulverização, com a variação de um parâmetro por vez, seja a potência, ou a pressão de deposição, ou a atmosfera, ou espessura, ou temperatura do substrato, ou temperatura de tratamento, etc. [52], [54], [117], [118], [56]–[59], [109], [114]–[116]. No entanto, o mecanismo do crescimento dos filmes não tem sido explicado adequadamente, isto se deve principalmente às metodologias tradicionais que não levam e conta a interdependência entre as variáveis. Ainda assim, tem-se procurado otimizar as características físicas e químicas do LCO, analisando as influências dos parâmetros de deposição nas características físicas ou químicas dos filmes. Diversos grupos de pesquisa tem centrado sua atenção na microestrutura, já que o LCO é igual a outros materiais de estrutura LMO_2 e possuem uma grande anisotropia estrutural, que permite crescimentos preferencias de menor resistência a transferência de carga [47], [55], facilitando a difusão de íons na interfase eletrodo-eletrólito.

No que se refere às variáveis que interferem no processo de deposição, Park et al, analisaram o efeito da pressão nas características estruturais e eletroquímicas de filmes de LCO, mostrando que este parâmetro produz uma mudança estrutural e, o aumento de pressão beneficia a reversibilidade eletroquímica e a alta capacidade [52]. Yoon *et al.* (2013), estudou o efeito da temperatura do substrato sobre as propriedades estruturais, encontrando que a temperatura do substrato influencia na orientação cristalográfica dos filmes LCO, e que o crescimento do filme está controlado pela energia de deformação volumétrica. Em temperatura ambiente, os grãos cristalográficos têm a tendência de crescer na orientação (003) paralela ao substrato, devido principalmente à energia superficial mais baixa deste plano [58]. No entanto, tem-se reportado que películas depositadas numa atmosfera reativa com oxigênio e tratadas termicamente, exibem orientação (104), (101) e (110) preferencialmente [19], [59], [110], [119]. Xie *et al.* (2008), reportaram que a orientação preferencial depende da espessura do filme, e que películas finas menores do que 0,3 μm , apresentam orientação (003) e filmes mais grossos apresentam orientação (104) [47]. Trasl et al, reportaram que com o aumento da espessura do cátodo e, com espessura superior a 5 μm a orientação (003) é facilitada e paralela ao

substrato. Mostraram também que a adição de oxigênio durante o processo de deposição resultava numa mudança de morfologia [19].

Pan e yang, analisaram qualitativamente o efeito da potência de deposição sobre as propriedades física e eletroquímicas de filmes LCO, seus resultados indicaram que a potência pode controlar o tamanho de partícula evaporadas do alvo, e indicaram que a alta potência promove a formação de partículas maiores e com melhor performance eletroquímica em comparação com películas depositadas a baixa potência [53]. Dai *et al.* (2021), relataram que a orientação de crescimento dos filmes depende da potência de Sputtering e seu aumento favorece a orientação [003] [56].

Mas o estudo dos materiais de intercalação de íons de lítio não tem se restringido ao LCO. O $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ e outros compostos são atraentes para aplicação em microbaterias [34], [50], [51], [120], [121]. Deng *et al.* (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 laser pulsado. Observou-se que os eletrodos se apresentaram amorfos para temperaturas de tratamento térmico inferiores a 450 °C e os ensaios eletroquímicos galvanostáticos de carga e descarga exibiram uma excelente performance. A eficiência coulombiana reportada por Deng ficou em torno de 95% durante os ensaios de ciclagens a uma taxa de 0,5C (nesse caso 1C = 180 mA), com uma capacidade de retenção do 92% após de 25 ciclos de carga-descarga [28]. Estes resultados revelam o grande potencial que possuem os óxidos ternários para fabricação de microbaterias.

Paulraj *et al.* (2020), depositaram filmes NMC de alta qualidade e com morfologia triangular por RF Magnetron Sputtering sob substrato de vidro recoberto com Si/Pt, em atmosfera de deposição mista de Ar/O₂ e pressão de deposição de 5×10^{-2} mbar. Os eletrodos mostraram uma alta capacidade de carga a 80 W de potência, dada sua baixa resistência a transferência de carga. Este resultado revelou o potencial dos filmes NMC como baterias de íons de lítio completamente sólidas [51].

Strafela *et al.* (2016), mostrou que uma forma de melhorar as propriedades eletroquímicas das películas ternárias NMC₃₃₃, a fim de melhorar a velocidade de difusão dos íons é aumentar a superfície de contato entre o eletrólito e a superfície do eletrodo. Seus resultados indicaram que o aumento de rugosidade nos filmes, conduz a um aumento da condutividade [50]. Estudos reportaram que filmes

NMC depositados por RF Magnetron Sputtering amorfos e depositadas a baixa temperatura, podem proporcionar excelentes capacidades de carga [122].

Nishio *et al.* (2020), pela técnica de deposição por laser pulsado sintetizaram filmes de NMC com orientação preferencial [001] e informaram que o controle dos estados de oxidação dos filmes é essencial para uma alta estabilidade do eletrodo. Controlar as condições de deposição tais como pressão de oxigênio e temperatura de deposição permite a obtenção de estados de oxidação ideais (Ni^{2+} , Mn^{4+} , Co^{3+}) [123]. Também comparou as orientação de crescimento (104) e (001) e mostrou que a orientação [001] possui aproximadamente a metade da resistência interfacial da orientação [104] [35]. Tem-se demonstrado que controlar o crescimento do filmes permite a diminuição da resistência a transferência de cargas e que o plano na direção [110] é o mais favorável para a difusão rápida de íons de lítio [124].

No referente a eletrodos flexíveis em baterias de íons de lítio, diversos pesquisadores têm tentado resolver as dificuldades que apresenta a incorporação de eletrodos rígidos a sistemas de armazenamento flexíveis. Trabalhos de pesquisa, mostraram que a nano-arquitetura em 3D é uma forma eficaz e potencial para o desenvolvimento de microbaterias flexíveis [5], [125], [126], tendo como resultado altas capacidades com boas ciclabilidades. No entanto, baterias em estado sólido flexíveis tem sido confeccionadas com sucesso por métodos de deposição físicas. Wan *et al.* (2016) [127], mostrou que a microbateria Li/LiPON/LiCoO₂ depositadas por RF sputtering e evaporação térmica exibem excelentes propriedades mecânicas, boa estabilidade cíclica e alta capacidade de retenção do 90%. Ribeiro *et al.* (2016) [16], reportou a confecção de eletrodos flexíveis depositados sobre substrato flexível polimérico de kapton, depositados pela técnica de *RF magnetron sputtering*. Observou-se neste estudo que o tratamento térmico a 400°C em ar, foi necessário a formação de uma estrutura cristalina com orientação [101], de menor resistência de transferência de carga. Jayanth *et al.* (2013) [128], reportou que filmes LiMn₂O₄ depositados sobre substrato flexível por *RF magnetron sputtering* e tratados a 300°C, crescem com orientação preferencia [111], com alta rugosidade e capacidade específica de 36 $\mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$. No entanto a influência das variáveis que influenciam no processo de deposição sobre as propriedades físico-químicas de eletrodos ternários sobre substrato flexível tem sido pouco estudada, faltando uma revisão mais detalhada.

3.5 PLANEJAMENTO FATORIAL

Os primeiros estudos referentes ao planejamento fatorial eram focados 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 gerem 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 parâmetros por vez e observar a influência deste no sistema por meio de um tratamento matemático [129]. Para uma melhor compreensão, definiremos abaixo algumas terminologias:

Fatores (k): São as condições do processo que influenciam na variável resposta.

Resposta (y): é uma quantidade medível, cuja valor é afetado pela variação dos níveis dos fatores.

Neste trabalho, utilizou-se o planejamento fatorial 2^4 com três pontos centrais, com o objetivo de se estudar a influência das variáveis de deposição por RF Magnetron Sputtering na estequiometria, cristalografia, morfologia superficial e rendimento eletroquímico de filmes finos de NMC depositados sobre substrato flexível (kapton) recoberto com Ti/Al, para as aplicações em microbaterias. Foram escolhidos como fatores do planejamento a pressão, a potência, a espessura e a pressão parcial de oxigênio no processo de deposição, com os níveis superior (+) e inferior (-) apresentados na Tabela 1.

Para um planejamento fatorial 2^4 com os três pontos centrais, os experimentos são realizados por meio da variação dos níveis (+) e (-) entre cada fator, resultando no planejamento apresentado na Tabela 2, onde y_i representa a variável resposta dos experimentos i do planejamento experimental.

Tabela 1: Matriz de planejamento

Fatores	Níveis	
	(+)	(-)
A: Pressão (mbar)	$3,5 \times 10^{-2}$	$8,0 \times 10^{-3}$
B: Potência (Watt)	200	100
C: Espessura (nm)	200	100
D: Porcentagem parcial de pressão de oxigênio (%)	50	5

Fonte: O próprio autor.

Tabela 2: Planejamento experimental para um sistema de quatro fatores com dois níveis.

Experimento	A (mbar)	B (W)	C (nm)	D (%)	Resposta y_i
1	-	-	-	-	y1
2	+	-	-	-	y2
3	-	+	-	-	y3
4	+	+	-	-	y4
5	-	-	+	-	y5
6	+	-	+	-	y6
7	-	+	+	-	y7
8	+	+	+	-	y8
9	-	-	-	+	y9
10	+	-	-	+	y10
11	-	+	-	+	y11
12	+	+	-	+	y12
13	-	-	+	+	y13
14	+	-	+	+	y14
15	-	+	+	+	y15
16	+	+	+	+	y16
17	0	0	0	0	y17
18	0	0	0	0	y18
19	0	0	0	0	y19

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).

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

A expressão acima é válida para se calcular os efeitos principais (E) 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, e 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.

Tabela 3: Tabela de coeficientes de contrastes para planejamento fatorial 2⁴.

Mé dia	A	B	C	D	AB	AC	AD	BC	BD	CD	AB D	AC D	BC D	AB CD	Y _i
+	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	-	-	-	+	y ₁
+	+	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	-	-	y ₂
+	-	+	-	-	-	+	+	-	-	+	+	-	+	-	y ₃
+	+	+	-	-	+	-	-	-	-	+	-	+	+	+	y ₄
+	-	-	+	-	+	-	+	-	+	-	-	+	+	-	y ₅
+	+	-	+	-	-	+	-	-	+	-	+	-	+	+	y ₆
+	-	+	+	-	-	-	+	+	-	-	+	+	-	+	y ₇
+	+	+	+	-	+	+	-	+	-	-	-	-	-	-	y ₈
+	-	-	-	+	+	+	-	+	-	-	+	+	+	-	y ₉
+	+	-	-	+	-	-	+	+	-	-	-	-	+	+	y ₁₀
+	-	+	-	+	-	+	-	-	+	-	-	+	-	+	y ₁₁
+	+	+	-	+	+	-	+	-	+	-	+	-	-	-	y ₁₂
+	-	-	+	+	+	-	-	-	-	+	+	-	-	+	y ₁₃
+	+	-	+	+	y ₁₄
+	-	+	+	+	y ₁₅
+	+	+	+	+	y ₁₆
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	y ₁₇
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	y ₁₈
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	Y ₁₉

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.

$$M = \begin{pmatrix} +1 & -1 & -1 & \dots & -1 & -1 & +1 \\ +1 & +1 & -1 & \dots & +1 & -1 & -1 \\ +1 & -1 & +1 & \dots & -1 & +1 & -1 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3)$$

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.

$$y = \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ y_i \end{bmatrix} \quad (4)$$

No caso mais geral de um planejamento fatorial com dois níveis e k fatores, podemos calcular os efeitos somente utilizando uma única equação matricial.

$$M^t Y = \begin{bmatrix} +1 & +1 & +1 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ -1 & +1 & -1 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ -1 & -1 & +1 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\ -1 & -1 & +1 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ +1 & -1 & -1 & \dots & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ y_3 \\ \vdots \\ \vdots \\ y_i \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} R_1 \\ R_2 \\ R_3 \\ \vdots \\ \vdots \\ R_i \end{bmatrix} \quad (5)$$

A partir destes argumentos delineados no planejamento, pretende-se estudar os efeitos das condições de deposição sobre os filmes de óxido ternário litiado depositados sobre substrato flexível kapton.

3.6 METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA (RSM)

3.6.1 Modelamento da Resposta y_i

Uma vez realizados os experimentos propostos no desenho experimental, a variável que se obtém como resposta y_i , se ajusta por meio de um modelo matemático, com o objetivo de correlacionar a variável resposta com os fatores k do

planejamento. Num planejamento experimental de k -fatores, o modelo estatístico utilizado para descrever qualquer resposta em termos dos efeitos, se representa da seguinte forma.

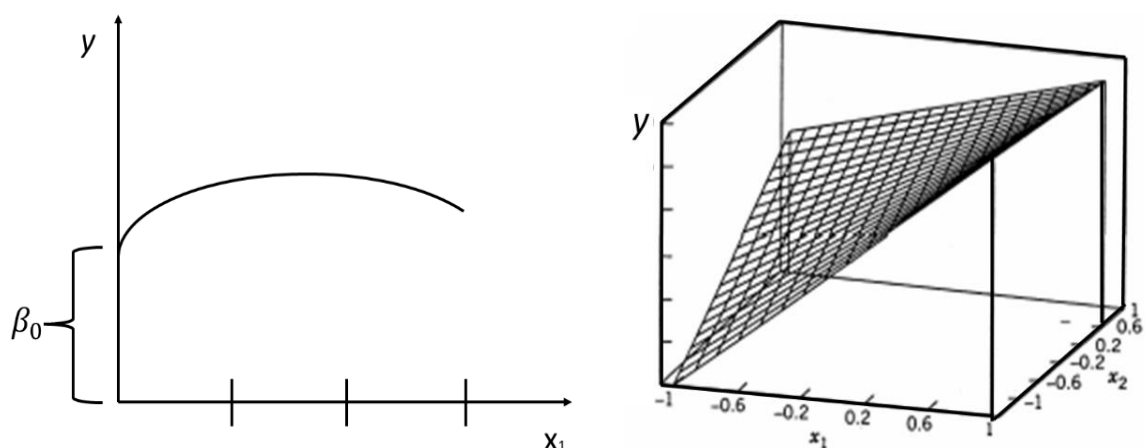
$$y = f(x_1, x_2 \dots x_k) = \beta_0 + \sum_{i=0}^k \beta_i x_i + \sum_{i=i}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1} \sum_{j=i+1} \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (6)$$

Onde y representa a resposta, β_0 o coeficiente constante, β_i , β_{ii} , β_{ij} o coeficiente para o efeito lineal, quadrático e de interação respectivamente. x_i e x_j os fatores ou variáveis independentes do modelo e ε é o erro associado a determinação experimental.

3.6.2 Superfície de Resposta

A metodologia de superfície de resposta (RSM) é um conjunto de técnicas matemáticas e estatísticas de grande utilidade no desenvolvimento, melhora e otimização de processos. A construção da superfície está baseada na relação $y = f(x_1, x_2, \dots, x_k)$ entre y e os níveis do fator k , que representam uma superfície. Para k fatores a superfície está em $k+1$ dimensões. Os casos mais simples de superfície de resposta são quando $y = f(x_1)$ e $y = f(x_1, x_2)$, para essas situações se obtém superfícies em duas e três dimensões respectivamente, como se ilustra na Figura 7.

Figura 7: Superfícies de resposta em 2d e 3d



Fonte: O próprio autor e adaptado de [130].

3.6.3 Qualidade do Ajuste

Para analisar a qualidade do ajuste do modelo empírico que descreve nossos experimentos, é quase que indispensável examinar os resíduos. Valores de resíduos pequenos indicam um bom ajuste e corroboraram a confiabilidade de nosso modelo. No entanto, em problemas de regressão linear múltiplas, existem certas provas de hipótese sobre os parâmetros do modelo que permitem avaliar sua utilidade no espaço do desenho experimental.

A prova da significância da regressão é um teste que permite determinar se há uma relação linear entre as variáveis resposta (y) e um conjunto de variáveis regressoras X_1, X_2, \dots, X_k , partindo das seguintes hipótese [130].

$$H_0: \beta_1 = \beta_2 = \dots = \beta_k = 0$$

$$H_1: \beta_j \neq 0 \text{ para pelo menos um } j$$

A rejeição de H_0 implica que pelo menos uma das variáveis regressoras $X_1, X_2, X_3, \dots, X_k$ contribuem significativamente para o modelo. Neste caso, o procedimento de prova consiste em dividir a soma total de quadrados ($SQ_T = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2$) na soma de quadrados do modelo SS_R (regressão) e soma de quadrados devida aos resíduos SS_E equação (7). Onde y_i é resposta do experimento i e \bar{y} é a média de todas as respostas [130], [131].

$$SQ_T = SQ_R + SQ_E \quad (7)$$

A equação acima quer dizer que uma parte da variação total das observações y_i em torno do valor médio é descrita pela regressão e a outra pelos resíduos. Dividindo a soma dos quadrados pelos seus respectivos graus de liberdade, obtemos as chamadas médias quadráticas (MQ). Para o caso onde $\beta_k = 0$, há relação entre as variáveis (x_i) e as repostas (y_i), e a razão entre as médias quadráticas MQ_R e MQ_E seguem uma distribuição F.

$$\frac{MQ_R}{MQ_E} \approx F_{\alpha, n-k} \quad \alpha = \text{nível de significância} \quad (8)$$

Os subíndices da equação 8 são os graus de liberdade da média quadrática devida à regressão e aos resíduos respectivamente. Quando o termo MQ_R é muito maior em relação ao MQ_E , então a relação é grande e é evidência contra a hipótese nula. No caso mais geral, onde se quer analisar um modelo de P parâmetros, o número de graus de liberdade da soma quadrática residual é dado pela diferença entre o número de observações e o número de parâmetros estimados (n-p). Todas estes procedimentos para avaliar a qualidade do ajuste se denomina análises de variância (ANOVA) e são mostrados na Tabela 4.

Tabela 4: Tabela de análises de variância (ANOVA)

<i>Fonte de variação</i>	<i>Soma Quadrática</i>	<i>N de g.l.</i>	<i>Média Quadrática</i>
<i>Regressão</i>	$\sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_i - \bar{y}_i)^2$	P-1	$\frac{SQ_R}{p-1}$
<i>Resíduos</i>	$\sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - y_i)^2$	n-p	$\frac{SQ_E}{n-p}$
<i>Falta e ajuste</i>	$\sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_i - \bar{y}_i)^2$	m-p	$\frac{SQ_{FJ}}{m-p}$
<i>Erro puro</i>	$\sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2$	n-m	$\frac{SQ_R}{n-m}$
<i>Total</i>	$\sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \bar{y})^2$	n-1	
R^2	$\frac{SQ_R}{SQ_T}$		
<i>Máxima variação explicável</i>	$\frac{SQ_T - SQ_{EP}}{SQ_T}$		

Fonte: O próprio autor.

Na tabela 4, R^2 é o coeficiente de determinação do modelo, e sua variação oscila entre 0 e 1, quanto mais perto de 1 melhor é o ajuste. Na tabela se incluem duas fontes adicionais de variação, chamadas falta de ajuste e erro puro. Estas duas fontes adicionais são incluídas quando é levado em consideração o erro associado à repetição de uma determinada condição experimental ou também chamados erros aleatórios entre

medidas, que surge de uma média relacionada às repetições nos experimentos. Isto implica que soma quadrática residual se divida em duas contribuições, soma quadrática devida ao erro puro, de uma medida do erro aleatório, e soma quadrática devida à falta de ajuste, que determina se o modelo tem ou não um bom ajuste [129].

3.7 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

3.7.1 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. Estas propriedades os potencializam como ótimos candidatos para o desenvolvimento de novas tecnologias, capazes de suprir as demandas atuais do mundo [132]. 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 as outras duas, mostra propriedades significativamente diferentes aos seus atributos em *bulk*. Esta área de estudo é denominada de filmes finos e tem aplicações enormes em física, química, engenharia e favorece a miniaturização dos dispositivos eletrônicos que é uma das aplicações mais importante na atualidade [132], [133].

A miniaturização e o avanço dos dispositivos eletrônicos não teriam sido possíveis 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, que podem ser divididos em dois grandes grupos [132], [134]:

- 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 destacam-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 [135], [136]. Os processos de deposição física se caracterizam por serem feitos a uma pressão muito baixa (alto vácuo) 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} à 10^{-9}) 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 dos métodos mais importantes na produção de filmes de excelentes qualidades, o *RF magnetron sputtering* e a *evaporação térmica* descritos nos sub-capítulos seguintes.

3.7.1.1 *Magnetron sputtering* excitado por rádio frequência

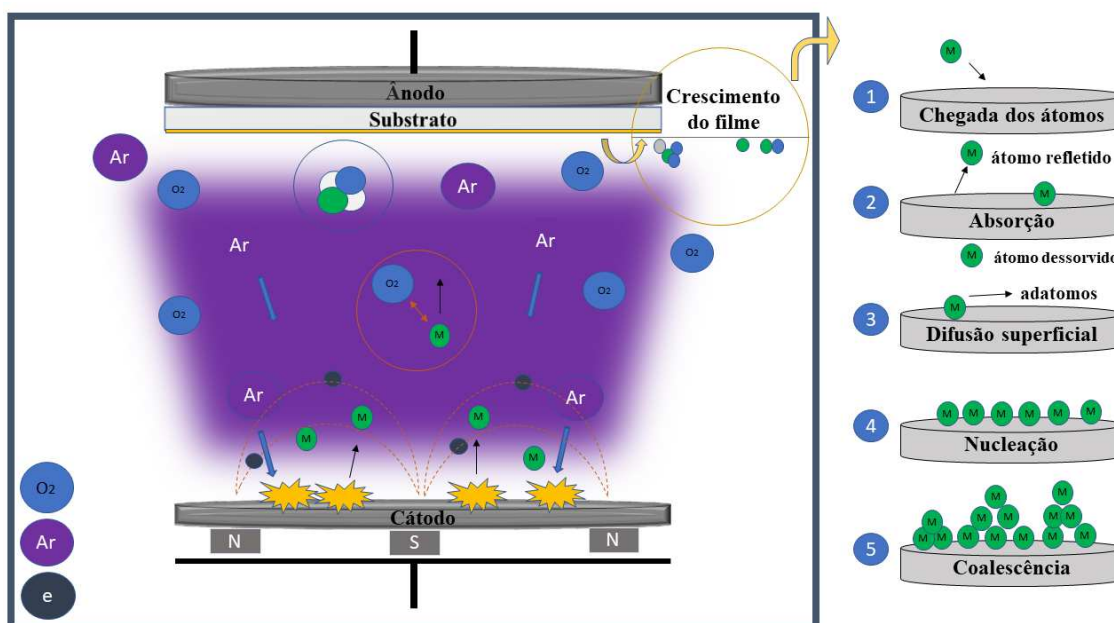
A técnica de deposição por pulverização catódica ou *sputtering* é muito utilizada para depositar recobrimentos com múltiplas aplicações industriais, esta técnica é baseada no bombardeio iônico de um material alvo e tem como resultado a deposição da fase vapor sobre um substrato [132]. Nesta técnica 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 mecânico. Quando os íons Ar^+ colidem com a superfície do material, transferem parte de sua energia

aos átomos que compõem o alvo [133], [135]. As colisões múltiplas possibilitam que alguns átomos do material adquiram a energia suficiente para deixar a sua superfície, alcançar e aderir ao substrato. Um processo importante na formação do recobrimento é o crescimento do filme sobre o substrato, o qual é um fenômeno termodinâmico, e que possui várias fases ou processos, desde a chegada das espécies *sputeradas*, a difusão de átomos na superfície, até a formação de estruturas cristalinas ou amorfas mediante os processos de nucleação e coalescência. Cada uma destas fases determinam as propriedades e estrutura final dos filmes.

A configuração básica de *sputtering* corresponde a um diodo formado por dois eletrodos imersos em um gás a baixa pressão. Um alto potencial ioniza as moléculas o átomos do gás por meio de uma descarga elétrica de radiofrequência (RF), gerando um plasma, que ioniza as espécies e são utilizadas para bombardear a superfície do alvo localizado no cátodo [133]. O material pulverizado é transportado do alvo até o substrato por inércia formando um recobrimento fino (

Figura 8). A técnica de deposição de pulverização catódica por rádio frequência é realizada numa frequência de 13,56 MHz [134]. 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.

Figura 8: Esquema básico de um sistema de deposição por *sputtering*.



Fonte: O próprio autor.

Uma das configurações de pulverização catódica mais usadas é onde se utilizam 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 e conseqüentemente de bombardeamento. Com este confinamento de elétrons gera-se um plasma de alta densidade, incrementando a taxa de bombardeamento e o conseqüentemente aumento na taxa de deposição [133], [134]. A pulverização catódica com *magnetron* é um método eficiente e versátil para a produção de filmes finos de excelente qualidade e pureza.

Na deposição por *Sputtering* existem muitos parâmetros que podem ser controlados para melhorar as características de um filme, tais como: pressão de deposição, potência elétrica, temperatura de deposição, fluxo de gás, tempo de deposição, tipo de substrato, ângulo de deposição, e etc., mas num sistema de deposição por *Sputtering*, dois dos parâmetros que implicam em 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* ilustrado na Figura 9, 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 admissão do gás de trabalho (argônio) da deposição, com o objetivo de garantir uma atmosfera residual com baixa quantidade de oxigênio, vapor de água e hidrocarbonetos, 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 (puro em argônio ou uma mistura argônio/oxigênio) 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 [133]–[135].

Figura 9: Foto do equipamento de *RF Magnetron Sputtering* (UEL).



Fonte: O próprio autor.

3.7.1.2 Deposição por evaporação térmica.

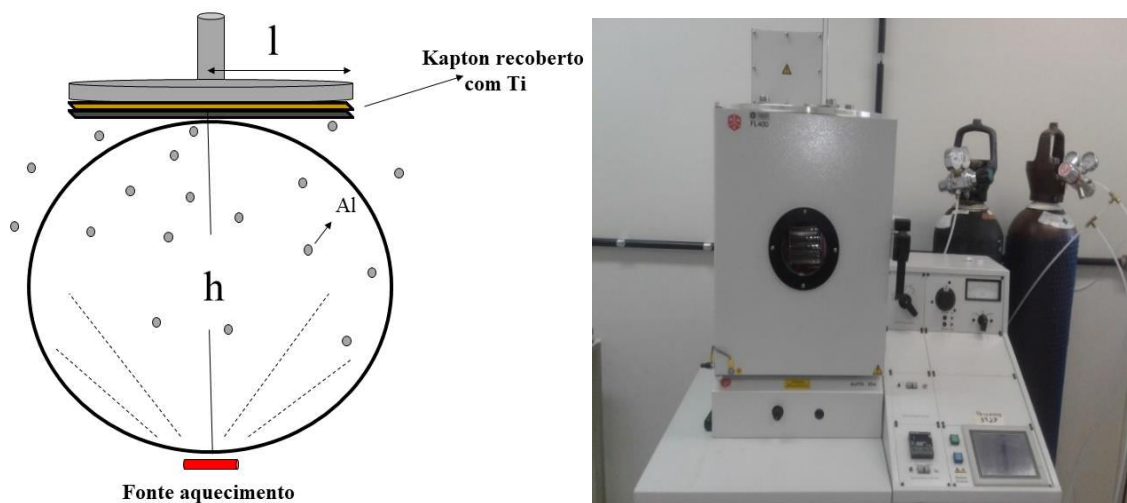
A evaporação térmica é um dos processos de deposição mais simples e intuitivo. Neste método o material a ser depositado encontra-se em fase sólida ou líquida e recebe energia térmica para que ocorra uma transformação para a fase vapor. Portanto a evaporação inclui dois processos, sublimação ou evaporação 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 [136].

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 (**Erro! Fonte de referência não encontrada.**). 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. 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 (9). Uma distância de separação entre estes dois muito grande, gera uma perda excessiva de material, já que o vapor se espalha esfericamente da fonte evaporadora, o que causa uma concentração menor de vapor em longas distâncias e enquanto uma distância pequena cria filmes com espessuras não uniformes, dada a alta concentração de espécies evaporadas nas proximidades do filamento. Se consideramos a geometria da **Erro! Fonte de referência não encontrada.** 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 estimar a espessura em função de parâmetros geométricos e da massa usada na deposição [135] é dada por:

$$X = \frac{mh}{4\pi\rho(h^2 + l^2)^{\frac{3}{2}}} \quad (9)$$

Figura 10: Diagrama da configuração substrato-fonte e sistema de evaporação térmica (UEL).



Fonte: Adaptada de [135] e o próprio autor.

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

3.7.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS

3.7.2.1 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 [137]. 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 consequentemente 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 [137].

Na natureza os materiais sólidos podem ser divididos em duas categorias, 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 [138].

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.

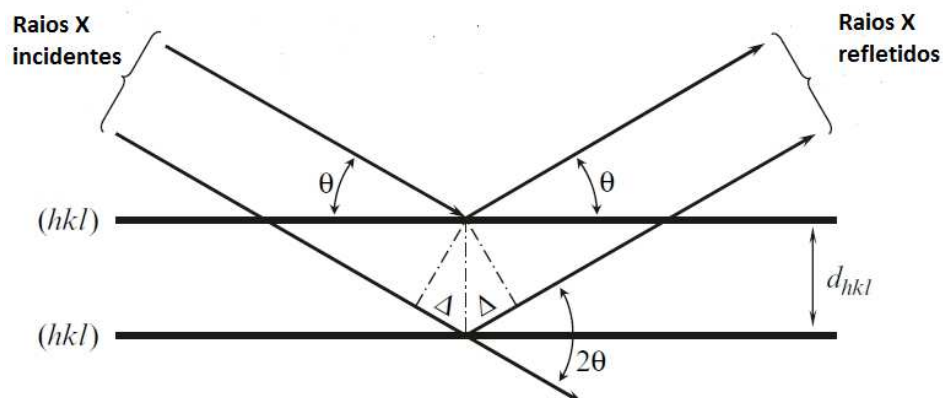
3.7.2.2 Lei de Bragg

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 [137]. Para compreender a lei de Bragg, consideremos um feixe de raios X monocromático incidindo com um ângulo θ 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 11. 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 λ , ou seja

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta \quad (10)$$

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.

Figura 11: Ilustração da difração de raios X.



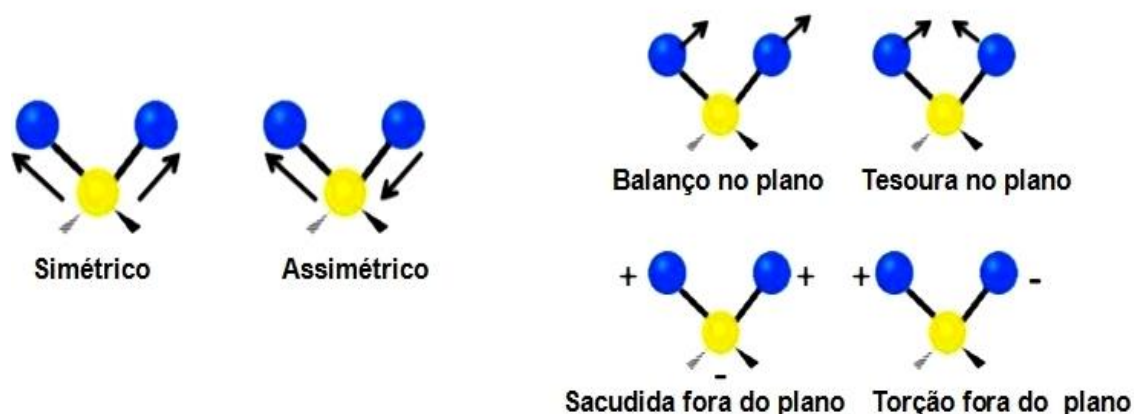
Fonte: Adaptada de [139].

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.

3.7.2.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de fourier

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 [140]. Estas vibrações são do tipo simétricas ou antissimétricas e são ilustradas na Figura 12.

Figura 12: Modos de vibração molecular.



Fonte: Adaptada de [141].

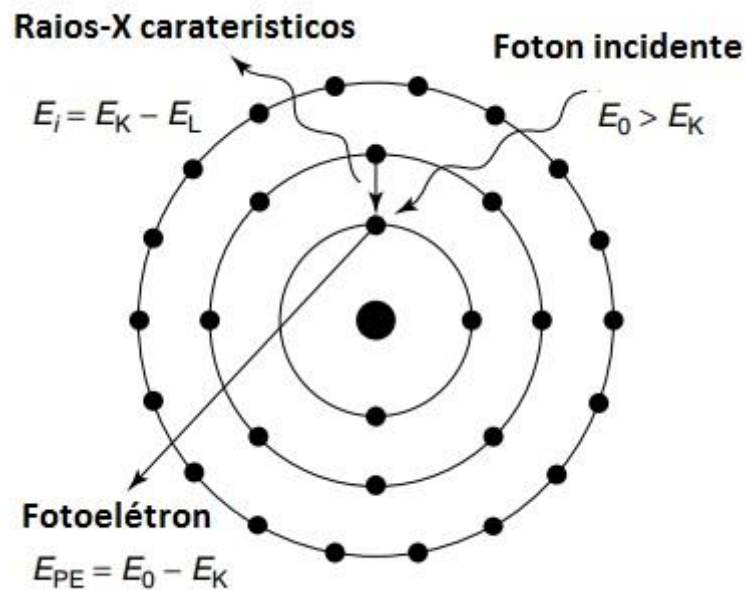
A faixa de maior interesse no espectro infravermelho se encontra entre 4000 a 400 cm^{-1} , já que permite estudar os modos vibracionais das moléculas e interações. Nesta região espectral a radiação infravermelha produz algumas alterações que provocam mudanças relacionadas com o estado vibracional das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

3.7.2.4 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 fotogerada 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 ($E = E_k - E_l$) [142]. 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 13).

Figura 13: Representação gráfica do fenômeno de fluorescência de raios X.



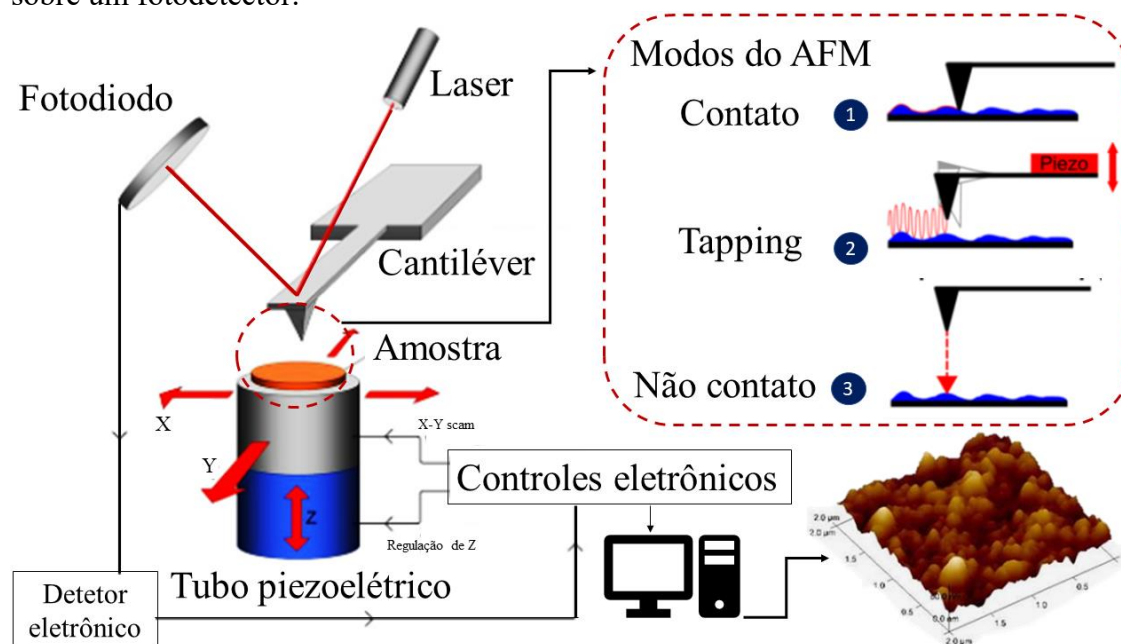
Fonte: Adaptada de [142].

3.7.2.5 Microscopia de força atômica.

A técnica de microscopia de força atômica (AFM) foi desenvolvida por Binnig e colaboradores em 1986, esta poderosa ferramenta permite a caracterização superficial a escala atômica de um material e é capaz de obter imagens superficiais em alta resolução, em diferentes tipos de meios, líquidos, gasosos, etc. [143]. 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 e condutores [144], [145]. O funcionamento básico desta técnica está baseado

na interação entre uma ponta afiada chamada (sonda) e a superfície de uma amostra, onde a sonda mede as mudanças de força existente entre a ponta e a amostra (forças eletrostáticas e magnéticas). Na configuração usual de um instrumento de AFM, a ponta localizada num extremo de um braço flexível mede as forças de interação que provocam a deflexão de uma lâmina (*cantilever*) que, por sua vez causa a deflexão de um feixe de laser originalmente alinhado por reflexão com um fotodetector. A configuração mais comum para o fotodetector é a de um fotodiodo de quadrante dividido em quatro partes por uma linha divisória horizontal e vertical [146]. O *cantilever* ao se deslocar pela superfície da amostra provoca diferentes deflexões causadas pela morfologia superficial e proporciona uma imagem tridimensional da superfície com uma alta resolução (Figura 14) [147].

Figura 14: Esquema básico de um microscópio de força atômica, a sonda interage diretamente por meio do contato com a superfície da amostra, deslocando-se com precisão no plano XY e a deflexão do cantiléver é monitorada por um laser cuja luz é refletida sobre um fotodetector.



Fonte: O próprio autor.

O microscópio de força atômica pode ser empregado em muitas variações diferentes, segundo as propriedades da amostra e das informações que se queira extrair dela. Entre estas variações nos modos de uso do AFM, existem técnicas estática (DC) ou dinâmicas (AC), como o modo de contato, o modo sem contato e intermitente, respectivamente [147]. No primeiro deles a sonda permanece em contato constante com

a superfície da amostra, mediante a aplicação de uma força constante no ordem 10^{-8} N, e no segundo o *cantilever* pode oscilar com uma determinada frequência de ressonância. Também no modo dinâmico o AFM pode ser modulado em amplitude chamado modo *tapping* ou em frequência.

3.7.2.6 Rugosidade superficial

Na física de superfícies e em particular em filmes finos, as características superficiais controlam muitas das propriedades elétricas, óticas, mecânicas, térmicas entre outras propriedades física que possuem os filmes. Uma superfície perfeita é uma abstração matemática, ao passo que todas as superfícies reais, tanto as que se produzem de forma natural por exposição ao meio ambiente, como as fabricadas artificialmente mediante processos físicos ou químicos de deposição, são irregulares ou rugosas e seu valor depende das condições de fabricação, métodos de sínteses, entre outros fatores. Portanto, é de muito interesse e importância saber em que nível a rugosidade superficial de um determinado filme afeta os processos físicos ou químicos que acontecem na superfície.

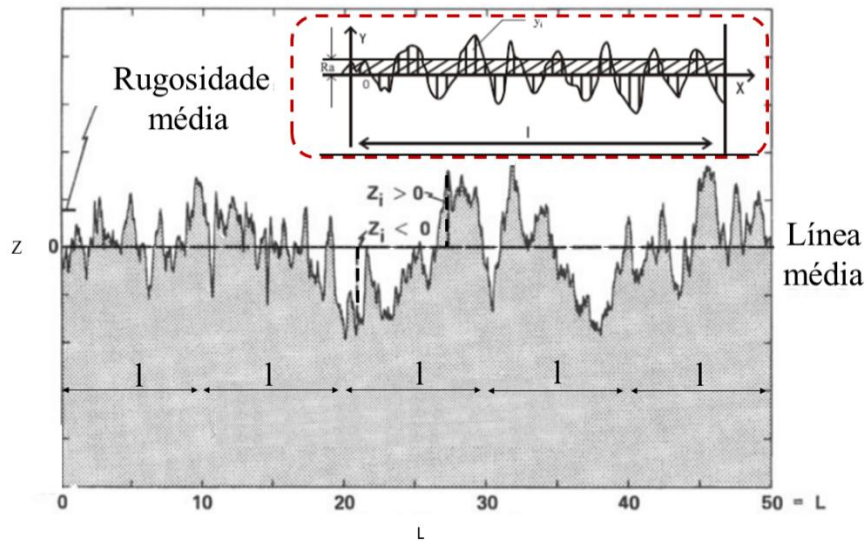
Para determinar a textura de uma superfície, primeiro devemos definir adequadamente que é a rugosidade superficial. A rugosidade superficial de qualquer superfície se caracteriza pelas irregularidades geométricas deixadas na superfície do material devidas aos diferentes processos de fabricação. A maioria de métodos quantificam os valores de rugosidade de uma superfície a partir de parâmetros referentes à altura e largura das irregularidades. Nos métodos empregados para determinar a rugosidade se caracterizam partes importantes no perfil das irregularidades, denominada como alturas acima e abaixo do nível médio da superfície (z_i), e ilustradas na .

Figura 15. Estes valores de altura nos permitem geralmente definir a rugosidade em dois termos, um valor médio (R_a) ou um valor quadrático médio RMS (R_q).

A rugosidade média (R_a) é definida como a média aritmética dos valores absolutos das alturas das asperezas (z_i) medida a partir da linha média ao longo da medição, e equivale a altura de um retângulo de comprimento L cuja área é igual a soma das áreas delimitadas pelo perfil de rugosidade e a linha média (.

Figura 15). R_a pode ser calculada mediante a equação (11).

Figura 15: Representação gráfica da rugosidade média



Fonte: Adaptada de [148].

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |Z_i(x)| dx = \frac{A}{L} \quad (11)$$

Desvio Médio Quadrático (R_q) é um parâmetro correspondente ao R_a e pode ser definido pela equação (12).

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{L} \int_0^L [Z_i(x)]^2 dx} \quad (12)$$

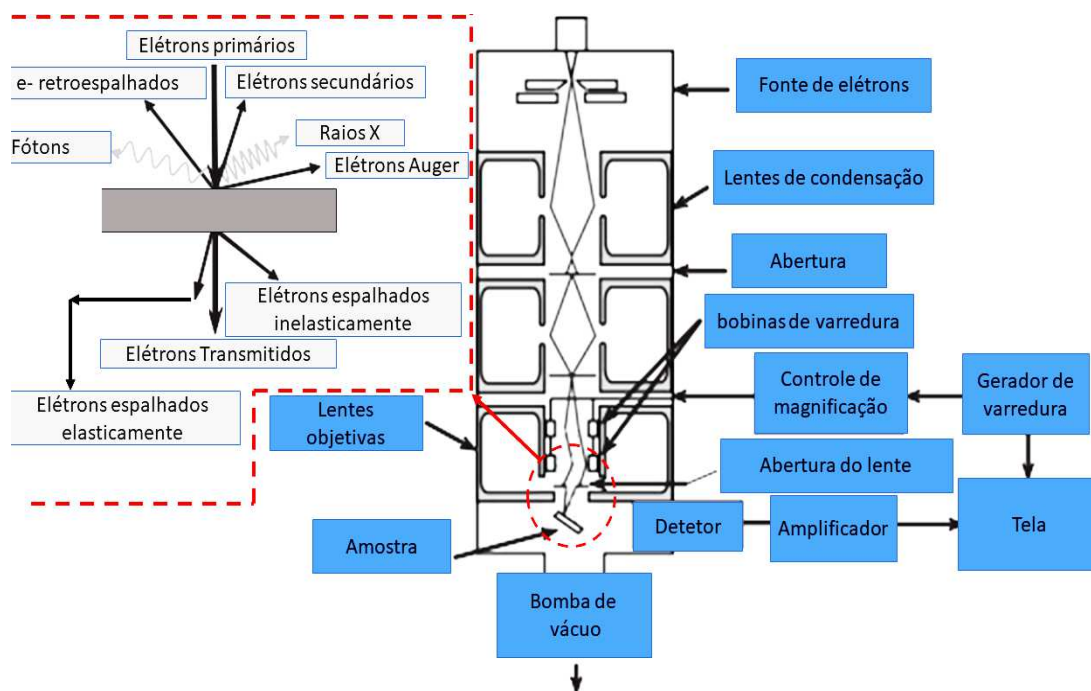
3.7.2.7 Microscopia eletrônica de varredura

Na etapa de análises de diversos materiais ou compostos químicos, sempre é de caráter quase que obrigatório analisar a microestrutura, afim de entender como as características dessas microestruturas no processo de produção, afetam as diversas propriedades dos materiais. Entre as técnicas mas utilizadas para este tipo de análises destaca-se, a microscopia eletrônica de varredura (MEV) porque permite produzir imagens ampliadas em alta resolução e grande profundidade de campo, de praticamente qualquer tipo espécime, proporcionando informação do contraste topográfico ou da composição [149]. Atualmente os MEV modernos são capazes de obter imagens de

detalhes da ordem de dezenas de Angstroms, devido principalmente aos pequenos comprimentos de onda associados dos elétrons e a incorporação de lentes eletrostáticas e eletromagnéticas que melhoram significativamente seu funcionamento [150].

A técnica de microscopia eletrônica de varredura consiste principalmente numa coluna ótico-eletrônica, constituída principalmente por uma fonte de elétrons chamada “canhão de elétrons”, e um “sistema de magnificação” constituído principalmente por lentes, aberturas, bobinas para rastrear (escanear) o feixe eletrônico de controle, fornecimentos de alta tensão e um sistema de aquisição para recolher e processar a sinal. A função principal do canhão de elétrons que geralmente opera sob vácuo, é a produção de um feixe de elétrons com suficiente energia para poder ser captado pelos detectores. Esse feixe de elétrons é colimado pelas várias lentes eletromagnéticas, cuja finalidade é produzir um feixe de elétrons focado com um pequeno diâmetro, e numa determinada região de uma amostra [149]. Os elétrons que chegam na superfície da amostra, podem ser extraídos de várias fontes (termiônica “filamento de tungstênio” ou por emissão de campo “filamento de LaB6”) e ser impulsados por meio de um potencial elétrico ao longo de uma coluna de vácuo formado em todo o percorrido do feixe. Os elétrons gerados desta forma, se denominam elétrons primários e podem ser focados na superfície de interesse. Quando os elétrons primários colidem com a superfície do material em estudo, são produzidos diferentes tipos de interações, gerando a ejeção de partículas carregadas e fótons (Figura 16). A partir da coleta destas partículas e fótons emitidos é possível formar uma imagem, um padrão de difração ou espectro de elementos, de acordo com o desejado.

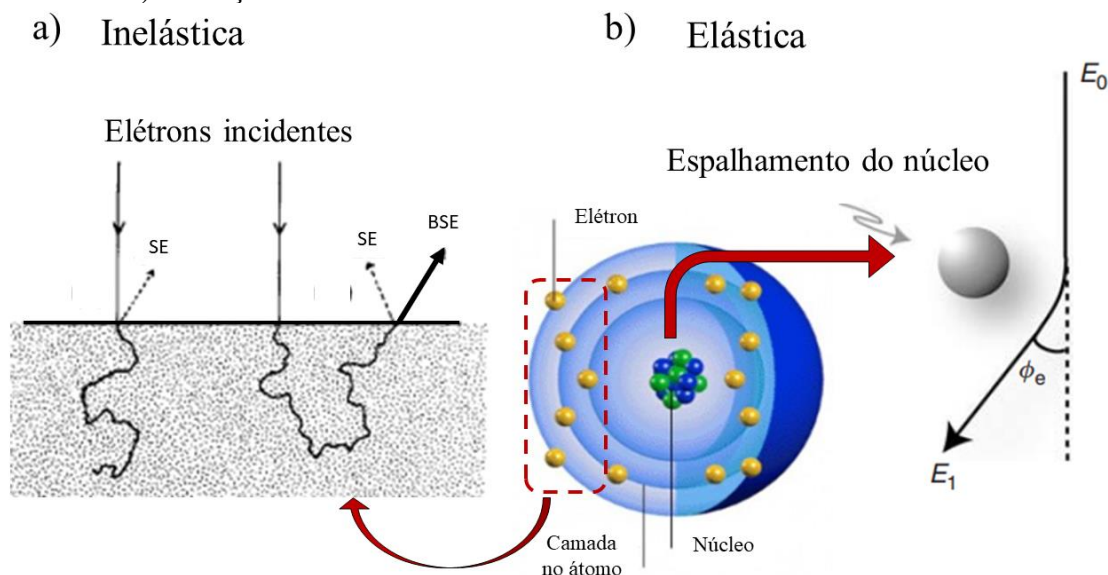
Figura 16: Microscópio eletrônico de varredura.



Fonte: Adaptado de [146].

As colisões dos elétrons primários com um material podem ser inelásticas ou elásticas. No primeiro caso, os elétrons com energias entre (5-30) keV penetram a superfície da amostra e vão perdendo energia cinética até pararem. Este fenômeno é conhecido como “termalização” e é produzido pelas interações do feixe de elétrons primários com as camadas atômicas dos átomos da amostra (Figura 17-a). O espalhamento inelástico leva a geração de diversas espécies, sendo as principais os elétrons secundários, elétrons Auger e raios X característicos. Os elétrons secundários são os elétrons capazes de alcançar o limite superficial da amostra, sofrem pequenas variações em sua trajetória sem grandes alterações de sua energia cinética, são emitidos como elétrons retro-espalhados ou como elétrons transmitidos, e deve-se principalmente a interação de feixe de elétrons primário com os campos eletrostáticos dos núcleos atômicos (Figura 17-b) [150]. As variações nas intensidades dos sinais dos elétrons retroespalhados, obtidos em cada ponto percorrido por o feixe, permite se compor e gerar uma imagem da superfície.

Figura 17: Interações do feixe de elétrons primários com uma amostra a) interação inelástica e b) interação elástica.



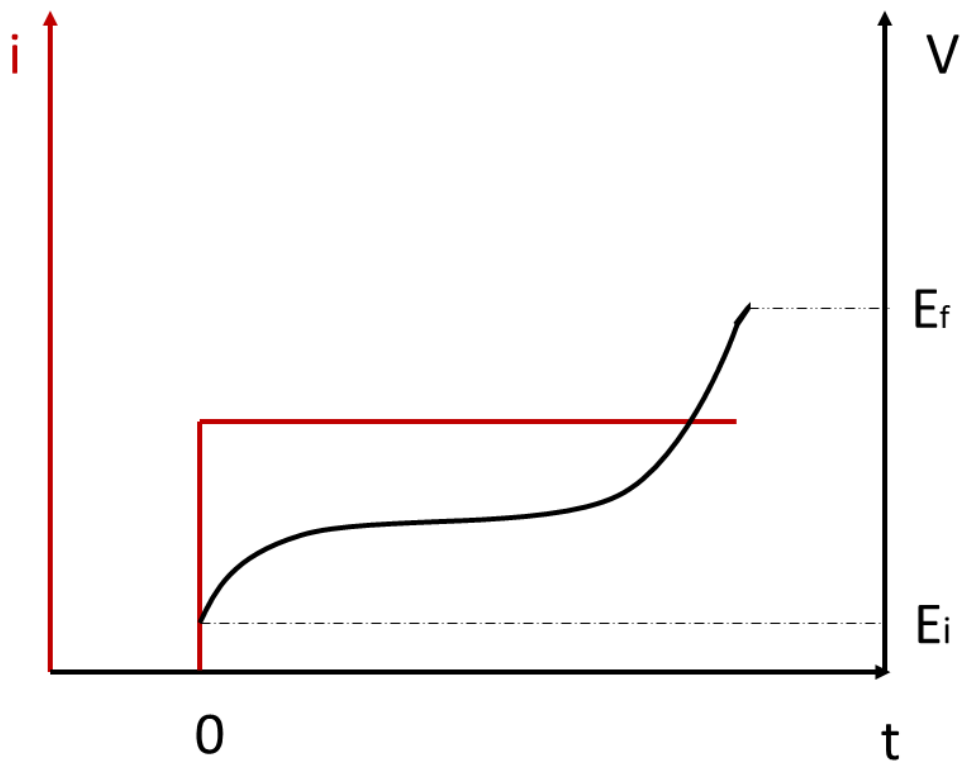
Fonte: Adaptada de [149], [150].

3.7.3 Técnicas Eletroquímicas

3.7.3.1 Cronopotenciometria

Em geral, para que ocorra uma reação eletroquímica deve-se provocar uma perturbação elétrica no sistema, gerando uma resposta que seja fácil de caracterizar. A cronopotenciometria (CP) é uma técnica de análise eletroquímica que consiste na aplicação de um pulso de corrente elétrica (perturbação) entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, obtendo-se como resposta uma mudança na diferença de potencial, monitorada em função do tempo (Figura 18). A CP é uma técnica versátil e que possui muitas aplicações na caracterização de baterias primárias e secundárias, pois permite observar a reversibilidade das reações redox dos eletrodos, determinar a capacidade de carga dos materiais de intercalação iônicas, a ciclabilidade, e perda de capacidade, entre outras.

Figura 18: Esquema básico de uma cronopotenciometria.



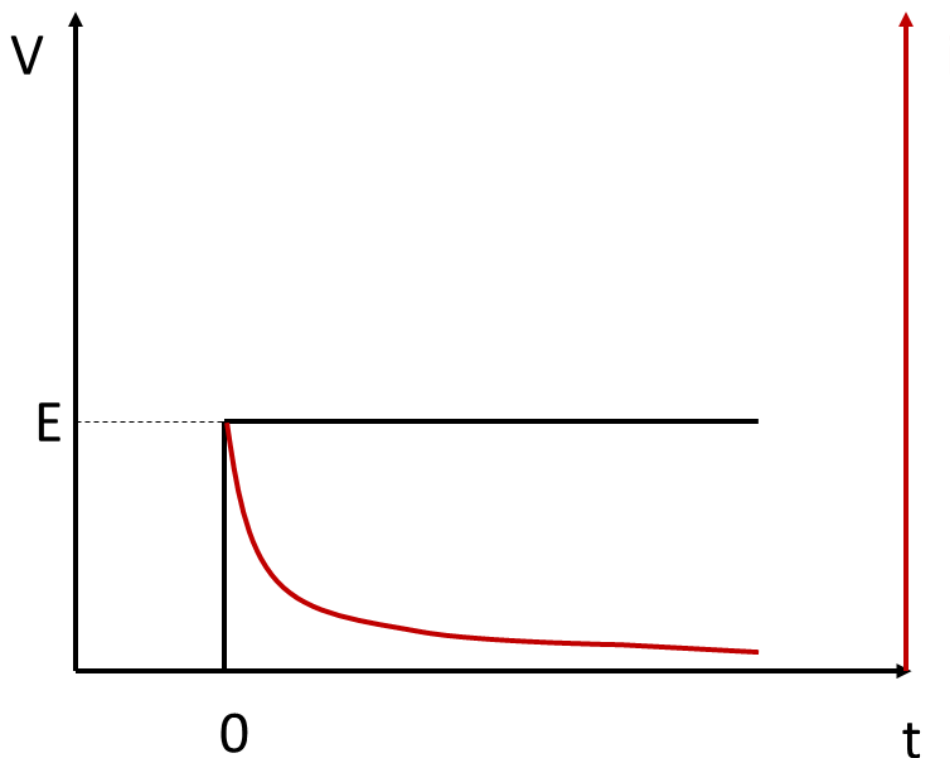
Fonte: O próprio autor.

Experimentos de CP têm sido utilizados para determinar as curvas de carga e descarga de uma grande quantidade de materiais empregados como eletrodos de baterias e microbaterias. As medições cronopotenciométricas permitem determinar a capacidade (Q) a partir da seguinte expressão.

$$Q = \int_{t_0}^t i dt \quad (13)$$

Onde i é a corrente elétrica aplicada entre os eletrodos de trabalho e o contraeletrodo, t é o tempo de aplicação dessa corrente. Numa bateria de íons de lítio a quantidade de carga intercalada de forma reversível é um parâmetro importante e permite conhecer a estabilidade dos eletrodos durante os processos de intercalação e deintercalação dos íons.

3.7.3.2 Cronoamperometria

Figura 19: Esquema básico de uma cronoamperometria

Fonte: O próprio autor

De igual forma que a CP a cronoamperometria (CA) é uma técnica de caracterização eletroquímica, onde a perturbação é um potencial constante, aplicado por meio de potenciostato entre eletrodo de trabalho e eletrodo de referência, analisando a corrente elétrica gerada em função do tempo (Figura 19). A corrente faradaica analisada e que corresponde ao processo no qual só acontece transferência de elétrons, se representa por meio da equação de Cottrel:

$$i_f = \frac{nFAD_i^{\frac{1}{2}}c_i}{(\pi t)^{\frac{1}{2}}} \quad (14)$$

Onde n é número de elétrons, F é constante de Faraday, A é a área, D é o coeficiente de difusão da espécie reduzida, C é concentração da espécies no volumem da solução e t o tempo. A figura ilustra o esquema de aplicação do potencial e a resposta em corrente em função do tempo.

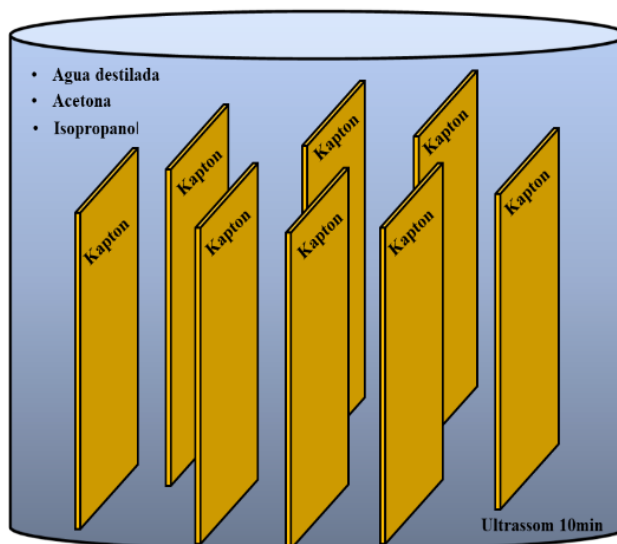
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 PREPARAÇÃO DOS ELETRODOS DE $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ SOBRE KAPTON

4.1.1 Limpeza dos Substratos

Os substratos de kapton 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 ilustrado na Figura 20. Primeiramente foram lavados com detergente e água abundante e mergulhados em água destilada dentro de um banho de ultrassom por 10 minutos. Posteriormente o substrato foi retirado com uma pinça e secado com argônio comprimido para eliminar o excesso de água destilada da superfície do substrato. Este procedimento foi realizado novamente usando soluções de acetona e isopropanol com o objetivo de remover todas as impurezas orgânicas presentes nele, finalmente os substratos de kapton foram aquecidos a $80\text{ }^\circ\text{C}$ para evaporar qualquer excesso de isopropanol presente na superfície do mesmo.

Figura 20: Limpeza de substrato em banho de ultrassom



Fonte: O próprio autor

4.1.2 Deposição dos Coletores de Corrente por Métodos Físicos

Para a confecção do eletrodo, foram realizadas inicialmente deposições de filmes condutores sobre o substrato flexível de (filmes de piliimida (poli(4,4-

oxidifenileno-piromellitimida), kapton). Os filmes condutores têm como objetivo servirem de coletores de elétrons na célula eletroquímica. O coletor eletrônico principal é de alumínio, porém para melhorar a adesão do filme de alumínio ao substrato de kapton foi depositado um filme de titânio.

O filme de Ti foi depositado por meio da técnica de deposição *RF Magnetron Sputtering*. Posteriormente e sobre o filme de Ti foi depositado alumínio pela técnica de evaporação térmica. 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 W que proporcionou uma boa taxa de deposição e excelente adesão do material ao substrato.

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 5×10^{-6} 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 25 cm.

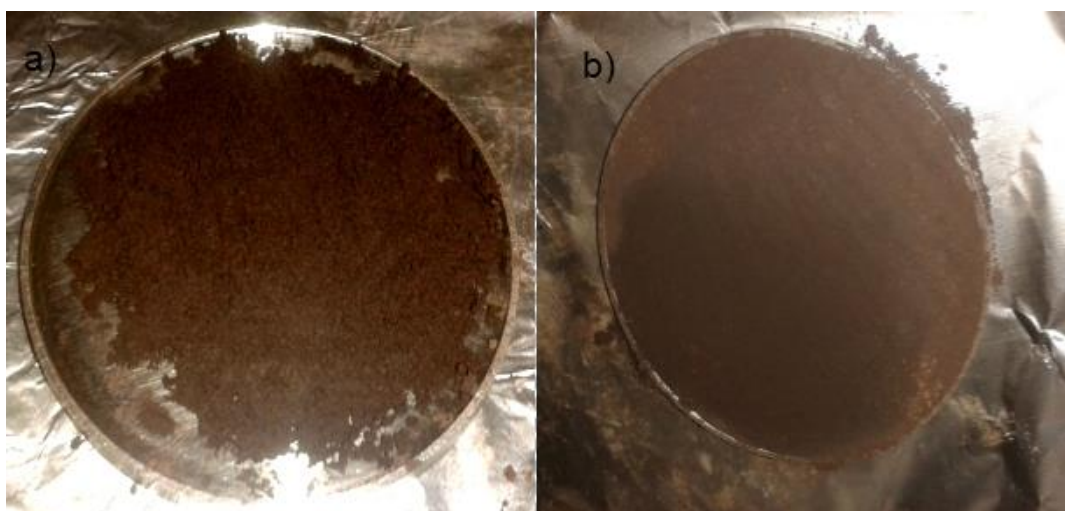
4.1.3 Preparação do Alvo Ternário ($\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$)

O óxido ternário litiado ($\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$), foi sintetizado pelo método 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. 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. 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. 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 . O composto pré-calcinado foi triturado com um pistilo cerâmico até gerar um pó homogêneo e posteriormente tratado a 700 °C em atmosfera de ar, com o objetivo de avaliar a evolução da formação cristalográfica do composto ternário.

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 21. O excesso de umidade foi retirado por meio de aquecimento realizado por um período duas 2 horas a uma temperatura de 120 °C.

Figura 21: Confeção do alvo ternário a) pó umedecido e b) Pó prensado no alvo de inox.



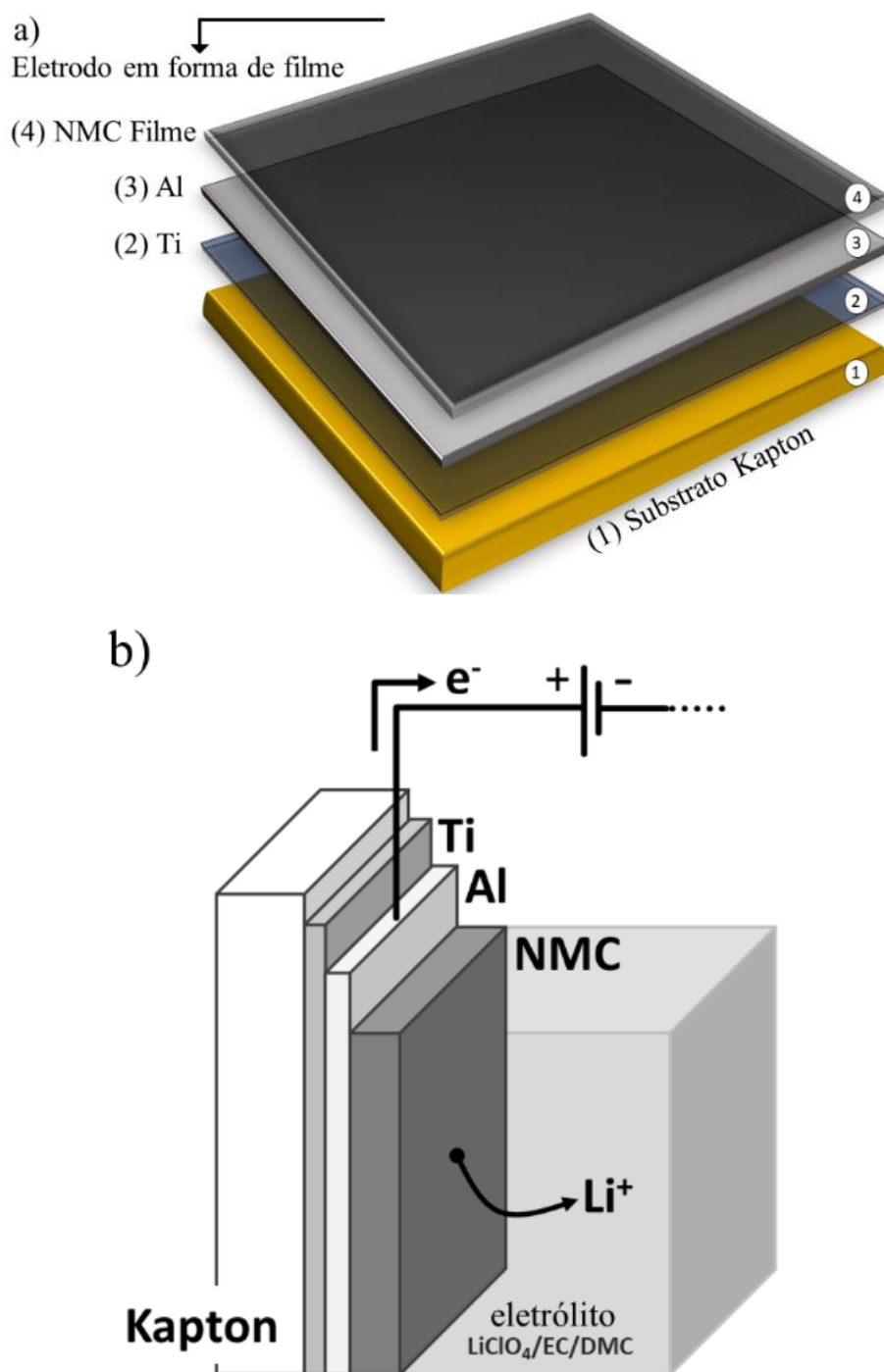
Fonte: O próprio autor

4.1.4 Deposição dos Filmes Finos Ternários a Partir do Planejamento Experimental

Na Figura 22 é apresentada a sequência de deposições físicas para o eletrodo de intercalação iônica, uma vista do corte lateral e o corte frontal dos diferentes filmes é apresentada em (a) e (b), respectivamente. No esquema básico do eletrodo ilustrado na figura, a numeração (1) representa o substrato de *Kapton*, (2) o filme de Ti, (3) o filme de Al e (4) o filme de óxido ternário. Neste último utilizou-se um planejamento fatorial 2^4 com ponto central, para as deposições do composto $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ pela técnica de deposição física *RF magnetron sputtering* sobre os substratos flexível de kapton recoberto com Ti/Al, usando variações durante o processo de deposição tanto de

pressão, potência, espessura e porcentagem da pressão parcial de oxigênio, segundo a tabela 3. A matriz estendida de planejamento com as condições de deposição citadas é apresentada na Tabela 5, para os 19 experimentos resultantes das interações entre variáveis.

Figura 22: Representação gráfica da confecção dos eletrodos (a) vista das camadas e (b) vista lateral do eletrodo em contato com o eletrólito



Fonte: O próprio autor

Tabela 5: Matriz estendida do planejamento

<i>Exp</i>	<i>A: Pressão</i> (mbar)	<i>B: Potência</i> (Watt)	<i>C: Espessura</i> (nm)	<i>D: %O₂</i> (%)	<i>Nome</i> NMC(A,B,C,D)
1	8,0x10 ⁻³	50	100	5	NMC(- - - -)
2	3,5x10 ⁻²	50	100	5	NMC(+ - - -)
3	8,0x10 ⁻³	200	100	5	NMC(- + - -)
4	3,5x10 ⁻²	200	100	5	NMC(+ + - -)
5	8,0x10 ⁻³	50	200	5	NMC(- - + -)
6	3,5x10 ⁻²	50	200	5	NMC(+ - + -)
7	8,0x10 ⁻³	200	200	5	NMC(- + + -)
8	3,5x10 ⁻²	200	200	5	NMC(+ + + -)
9	8,0x10 ⁻³	50	100	50	NMC(- - - +)
10	3,5x10 ⁻²	50	100	50	NMC(+ - - +)
11	8,0x10 ⁻³	200	100	50	NMC(- + - +)
12	3,5x10 ⁻²	200	100	50	NMC(+ + - +)
13	8,0x10 ⁻³	50	200	50	NMC(-- ++)
14	3,5x10 ⁻²	50	200	50	NMC(+--+)
15	8,0x10 ⁻³	200	200	50	NMC(-+++)
16	3,5x10 ⁻²	200	200	50	NMC(++++)
17	1,15x10 ⁻²	125	150	27,5	NMC(0000)
18	1,15x10 ⁻²	125	150	27,5	NMC(0000)
19	1,15x10 ⁻²	125	150	27.5	NMC(0000)

Fonte: O próprio autor.

4.2 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.

4.2.1 Caracterização Estrutural por Difração de Raios X

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 2θ de 10 a 90 graus, tensão de 40 kV e corrente de 30 mA e detector de Xenônio. Os difratogramas obtidos foram analisadas 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 Cu K α ($\lambda = 1,5419 \text{ \AA}$), 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 uma análise mais detalhada foram realizadas 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 fases formadas do processo de deposição.

4.2.2 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 é equipado com tubo de Rh e detector de Si (Li) com janela ativa de 25 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.

4.2.3 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 $400 \text{ a } 4.000 \text{ cm}^{-1}$ 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.

4.2.4 Caracterização Topográfica dos Filmes por Microscopia de Força Atômica.

Os estudos topográficos e rugosidade superficial dos 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 *canteliver* flexível que proporcionou um

varredura de $5 \mu\text{m}^2$, levando em conta 512 pontos por linha de varredura.

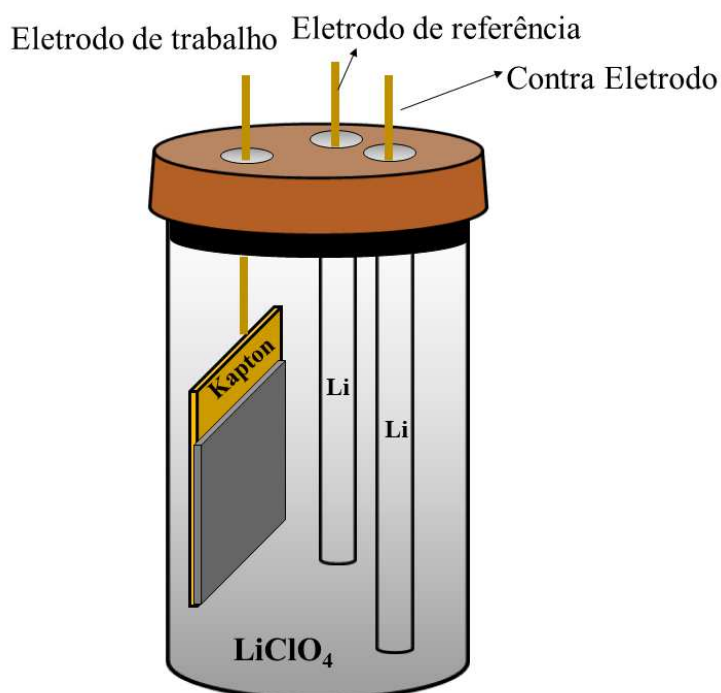
4.2.5 Caracterização Morfológica dos Filmes por Microscopia Eletrônica de Varredura.

Os estudos Morfológicos e tamanho de partícula nos filmes, foram realizados com ajuda de um microscópio eletrônico de varredura *Quantum 200* com sistema de análises *XT-Microscope*. O equipamento conta com uma fonte de elétrons gerados a partir de um filamento de tungstênio, por meio da aplicação de uma diferença de potencial máxima de 30 kV. As imagens foram realizadas a uma distância 10 mm entre o feixe de elétrons e a superfície das amostras, em ampliações de 12 e 50 mil vezes respectivamente.

4.2.6 Montagem da Cella e Caracterização Eletroquímica

O comportamento eletroquímico dos recobrimentos de óxido ternário litiado depositados sobre substrato flexível *Kapton/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 como a ilustrada na Figura 23, tendo como contraeletrodo (CE) e eletrodo de referência (ER) o lítio metálico. Foi empregado um eletrólito líquido composto pela dissolução de 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 23: Montagem experimental da cela eletroquímica utilizada para avaliar o rendimento eletroquímico dos filmes.



Fonte: O próprio autor

Os ensaios cronopotenciométricos foram realizados aplicando-se ciclos CC_CV (corrente constante e potencial constante) no processo de carga e um ciclo CC no processo de descarga, numa faixa de potencial entre 2,20 e 4,20 V (vs. Li⁺/Li), com três diferentes correntes, sendo que todas as capacidades específicas foram calculadas assumindo uma densidade de $\rho = 3,7\text{g/cm}^3$ e uma área de 1 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 para se encontrar o valor da densidade de corrente que se estima ser necessária para se obter um tempo total de descarga de 5 horas. Com o valor da corrente multiplicada pelo tempo de 5 horas obtém-se a capacidade nominal de cada filme ($i_{\text{estimada}} * 5\text{ Ah} = Q_{C5}$).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Características do crescimento dos finos NMC.

Para compreender melhor as características de crescimento dos filmes sobre substrato flexível *kapton*, depositou-se filmes NMC conforme as diferentes condições expostas no planejamento na Tabela 5. Estas condições experimentais deram como resultado diferentes taxas de crescimento, como se pode observar na tabela 6. Por esses dados encontrou-se que a taxa de crescimento (G_r) na faixa de estudo dos parâmetros (k) analisados, varia entre 0,5 a 7 nm/min e permanece quase constante nos pontos centrais do planejamento.

Tabela 6: Taxa de deposição nas diferentes condições experimentais do planejamento.

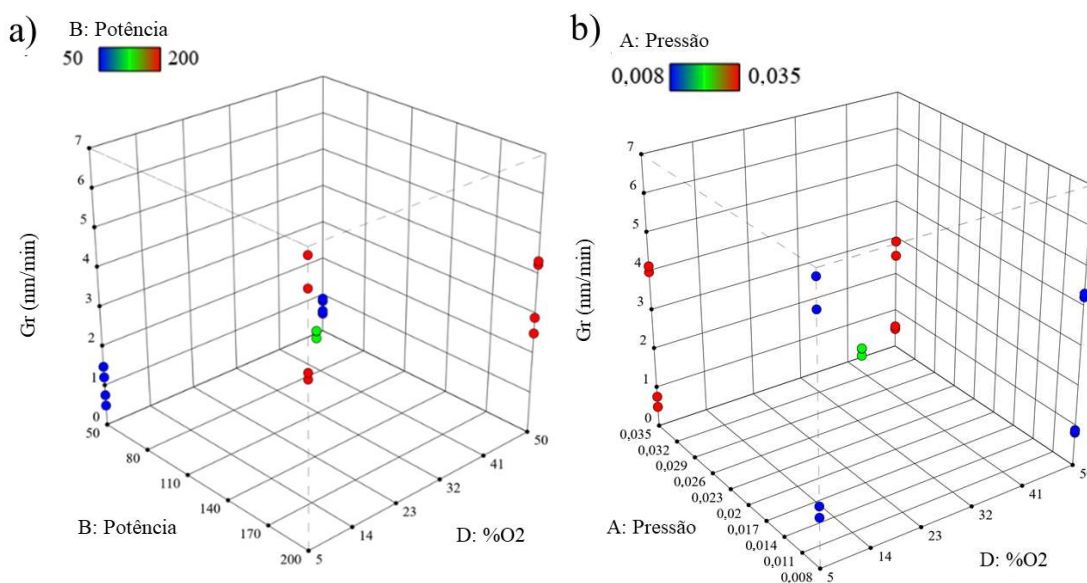
<i>Exp</i>	<i>Notação</i>	<i>Gr (nm/min)</i>	<i>C: Espessura (nm)</i>
1	NMC(- - - -)	1,28	100
2	NMC(+ - - -)	0,58	100
3	NMC(- + - -)	6,11	100
4	NMC(+ + - -)	4,10	100
5	NMC(- - + -)	1,56	200
6	NMC(+ - + -)	0,80	200
7	NMC(- + + -)	6,82	200
8	NMC(+ + + -)	4,25	200
9	NMC(- - - +)	0,94	100
10	NMC(+ - - +)	0,50	100
11	NMC(- + - +)	4,43	100
12	NMC(+ + - +)	3,01	100
13	NMC(- - + +)	0,87	200
14	NMC(+ - + +)	0,58	200
15	NMC(- + + +)	4,34	200
16	NMC(+ + + +)	2,61	200
17(C)	NMC(0000)	2,58	150
18(C)	NMC(0000)	2,46	150
19(C)	NMC(0000)	2,59	150

Fonte: O próprio autor.

A taxa de deposição é um fator fundamental que determina o empacotamento atômico e influencia fortemente a estrutura e forma dos filmes. A Figura 24a mostra a dependência de G_r em função das variáveis potência vs. %O₂. Nota-se que

Gr diminui com o aumento da pressão, tanto em altas quanto em baixas potências de pulverização (pontos azuis e vermelhos respectivamente), indicando uma relação direta entre Gr e a potência. Ao comparar a taxa de crescimento dos filmes depositados a baixa potência (ponto azuis) com os pontos centrais (ponto verdes), observa-se valores de Gr semelhantes, isso indica interação sinérgica entre pressão, potência e %O₂. Essas interações podem, entre outras, diminuir o livre caminho médio, que é função da pressão de trabalho conforme relatado por [59] e pode gerar as mesmas condições de crescimento em outras condições experimentais.

Figura 24: Influência das variáveis potência e pressão vs. %O₂ na Taxa de Deposição Gr de filmes finos de NMC do planejamento 2⁴.



Fonte: o próprio autor.

Em diferentes pressões parciais de oxigênio (Figura 24b), observam-se taxas de crescimento semelhantes, o que corrobora o efeito de interação entre pressão-potência e %O₂. Este efeito de interação entre esses três parâmetros se deve principalmente a três fatos que competem simultaneamente, o primeiro está diretamente relacionado com a potência e quantidade de energia transportada pelos íons quando são gerados e acelerados pelo campo elétrico aplicado. A segunda está relacionada ao caminho livre médio dos átomos, que é fortemente afetado pelas variações de pressão e, portanto, essas variações dependem numa deposição reativa da quantidade de pressão parcial de oxigênio que pode afetar a eficiência da ionização.

O fator espessura não foi considerado na taxa de crescimento, por razões óbvias. A espessura do filme somente é um fator que influencia no tempo de deposição, mas não na taxa de crescimento, já que este não afeta o livre caminho médio dos átomos *sputerados*.

5.1.1 Efeitos das variáveis de deposição na taxa de crescimento (Gr) dos filmes.

A Tabela 7 mostra a análise quantitativa dos efeitos principais de pressão, potência, espessura e %O₂, junto com as interações entre os parâmetros na resposta taxa de crescimento. Todos os efeitos principais foram considerados significativos, exceto o efeito da espessura. A não significância estatística deste efeito, quer dizer que este parâmetro não influencia nos valores de Gr, como era de se esperar e será analisada mais adiante. Os parâmetros mais influentes nos valores de taxa de crescimento foram a potência, %O₂ e a interação entre ambos. Os valores negativos dos efeitos indicam que um aumento neste parâmetro causaria uma diminuição na resposta Gr, na medida em que um valor positivo indica o efeito oposto.

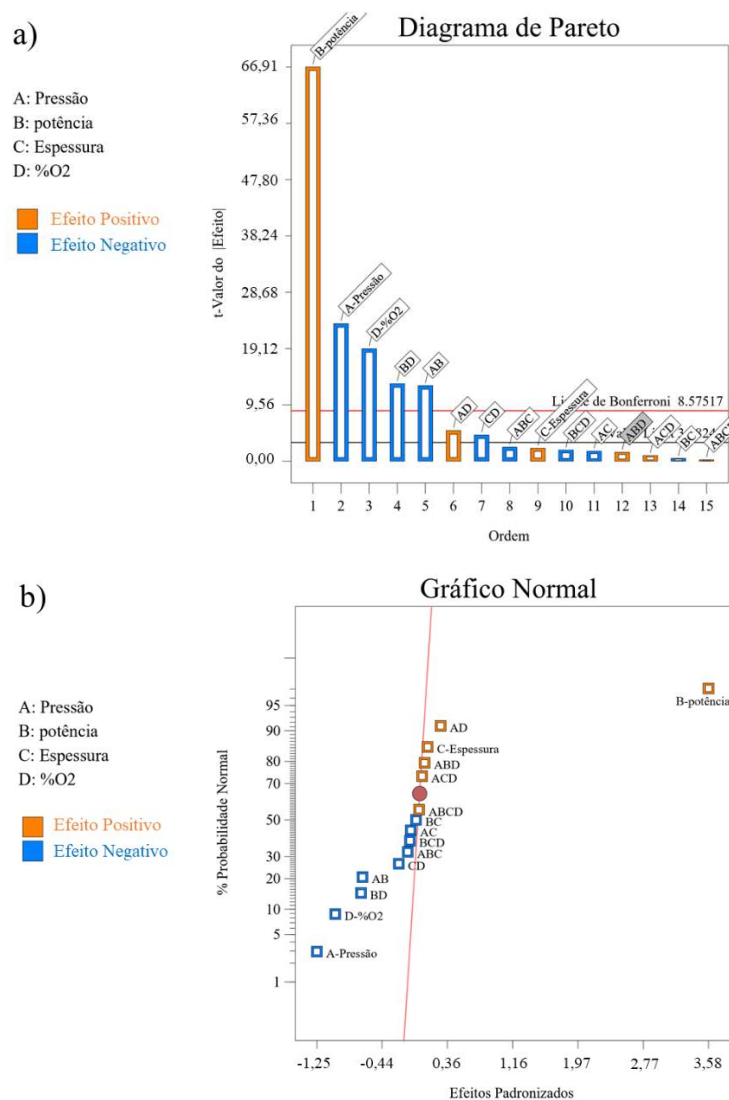
Tabela 7: Tabela de efeitos para a resposta taxa de crescimento (Gr).

	Efeitos	Gr (nm/min)
Efeitos principais	Pressão (A)	-1,09± 0,10
	Potência (B)	3,42± 0,10
	Espessura (C)	0,27± 0,10
	%O ₂ (D)	-1,11± 0,10
Efeitos de interação	Pressão-Potência (AB)	-0,53± 0,10
	Pressão-Espessura (AC)	-0,23± 0,10
	Pressão -%O ₂ (AD)	0,37± 0,10
	Potência-Espessura (BC)	0,12± 0,10
	Potência-%O ₂ (BD)	-0,80± 0,10
	Espessura-%O ₂ (CD)	-0,14± 0,10
	Pressão- Potência -Espessura (ABC)	0,17± 0,10
	Pressão- Potência -%O ₂ (ABD)	-0,04± 0,10
	Pressão-Espessura-%O ₂ (ACD)	-0,01± 0,10
	Potência-Espessura-%O ₂ (BCD)	-0,07± 0,10
Pressão- Potência -Espessura-%O ₂ (ABCD)	-1,09± 0,10	

Fonte: O próprio autor

A melhor observação dos efeitos estatisticamente significativos é feita através do diagrama de Pareto e gráfico normal, mostrados na Figura 25. Os efeitos estatisticamente significativos, a um nível de confiança de 95%, são aqueles em que o valor da distribuição *t-student* ($3,18245$) multiplicado pelo desvio padrão do efeito $S(\text{efeito}) > 0,318$ (ver diagrama de Pareto Figura 25a). O gráfico normal dos efeitos nos permite avaliar a significância estatística dos efeitos. Quanto mais distante o efeito estiver da região central, mais significativo ele será (ver gráfico normal em Figura 25b). Os efeitos que se desviam da tendência são potência e % de pressão de oxigênio, o que implica uma maior significância estatística.

Figura 25: Figura ilustrativa para a) Diagrama de Pareto e b) Gráfico Normal para a resposta Gr.



Fonte: O próprio autor

Nos efeitos de primeira ordem, pode-se observar que apenas os efeitos de interação (AB) e (BD) são estatisticamente significativos, indicando uma interdependência entre estes fatores. No diagrama de Pareto e gráfico normal, pode-se observar que os efeitos dos fatores potência (B), %O₂ (D), pressão (A), potencia-%O₂ (BD) e pressão-potência (AB) estão longe de ser neutros, ou seja entre mais afastado da região de tendência, mais significativo é o efeito na resposta Gr. O valor positivo do efeito potência foi o mais significativo e implica que o aumento de potência está relacionado diretamente com a taxa de crescimento do filme e tem sido reportado que Gr no processo de *sputtering* excitado por rádio frequência é diretamente proporcional a potência aplicada no alvo [17].

5.1.2 Modelo empírico de taxa de crescimento (Gr)

Para a análise das respostas na Tabela 6, foi utilizado um modelo linear para ajuste das respostas. A equação apresentada a continuação representa a relação entre os parâmetros de deposição de *RF Magnetron Sputtering* e a taxa de crescimento dos filmes ternários depositados sobre substrato flexível.

$$Gr = 2.65 + 0.6238A + 1.79B - 0.5100D - 0.2425AB + 0.1388AD - 0.3513BD - 0.1187CD \quad (15)$$

O método mais utilizado para avaliar a qualidade de um ajuste é através da análise de variância (ANOVA), os resultados estão apresentados na Tabela 8. Esta análise foi realizada com nível de significância alfa = 0,05 para um nível de confiança de 95%. Valores de Prob > F menores que 0,05 indicam que os termos do modelo são significativos, enquanto os valores maiores que 0,1000 não são significativos. O valor F do Modelo de 335,92 implica que o modelo é significativo. Há apenas uma chance de 0,01% de que um valor F tão grande possa ocorrer devido ao ruído. O valor F de Falta de Ajuste de 2,78 implica que a Falta de Ajuste não é significativa em relação ao erro puro.

Um parâmetro importante para avaliar a qualidade do nosso ajuste são os coeficientes de determinação (R²), que é definido como a relação entre a variação explicada e a variação total e é uma medida do grau de ajuste. Quando esse valor está próximo da unidade, o modelo de resposta se ajusta melhor aos dados reais. O R² Previsto de 0,989 está em razoável concordância com o R² Ajustado de 0,9924; a diferença é

inferior a 0,2. A precisão adequada mede a relação sinal-ruído e foi calculada dividindo a diferença entre a resposta máxima prevista e a resposta mínima prevista pelo desvio padrão médio de todas as respostas previstas. Razões maiores que 4 são desejáveis. Neste caso em particular o valor foi de 55,96 que ficou bem acima do valor 4, o que indicou sinais adequados para usar este modelo para navegar no espaço do desenho.

Tabela 8: Análise de variância (ANOVA) para a resposta Gr

Fonte	Soma de quadrados	Df	Quadrado médio	F-Valor	P-Valor Prob>F	Observações
Modelo	65,97	7	9,42	335,92	< 0,0001	Significante
A-Pressão	6,23	1	6,23	221,9	< 0,0001	Significante
B-Potência	51,19	1	51,19	1824,89	< 0,0001	Significante
D-%O ₂	4,16	1	4,16	148,35	< 0,0001	Significante
AB	1,88	1	1,88	66,9	< 0,0001	Significante
AD	0,308	1	0,308	10,98	0,0069	Significante
BD	1,97	1	1,97	70,37	< 0,0001	Significante
CD	0,2256	1	0,2256	8,04	0,0162	Significante
Resíduos	0,3086	11	0,0281			Significante
Falta de ajuste	0,2857	9	0,0317	2,78	0,2928	Não significativa
Erro puro	0,0229	2	0,0114			
Total SS	66,27	18				

$R^2 = 0,9953$

Ajustado $R^2 = 0,9924$

previsto $R^2 = 0,9849$

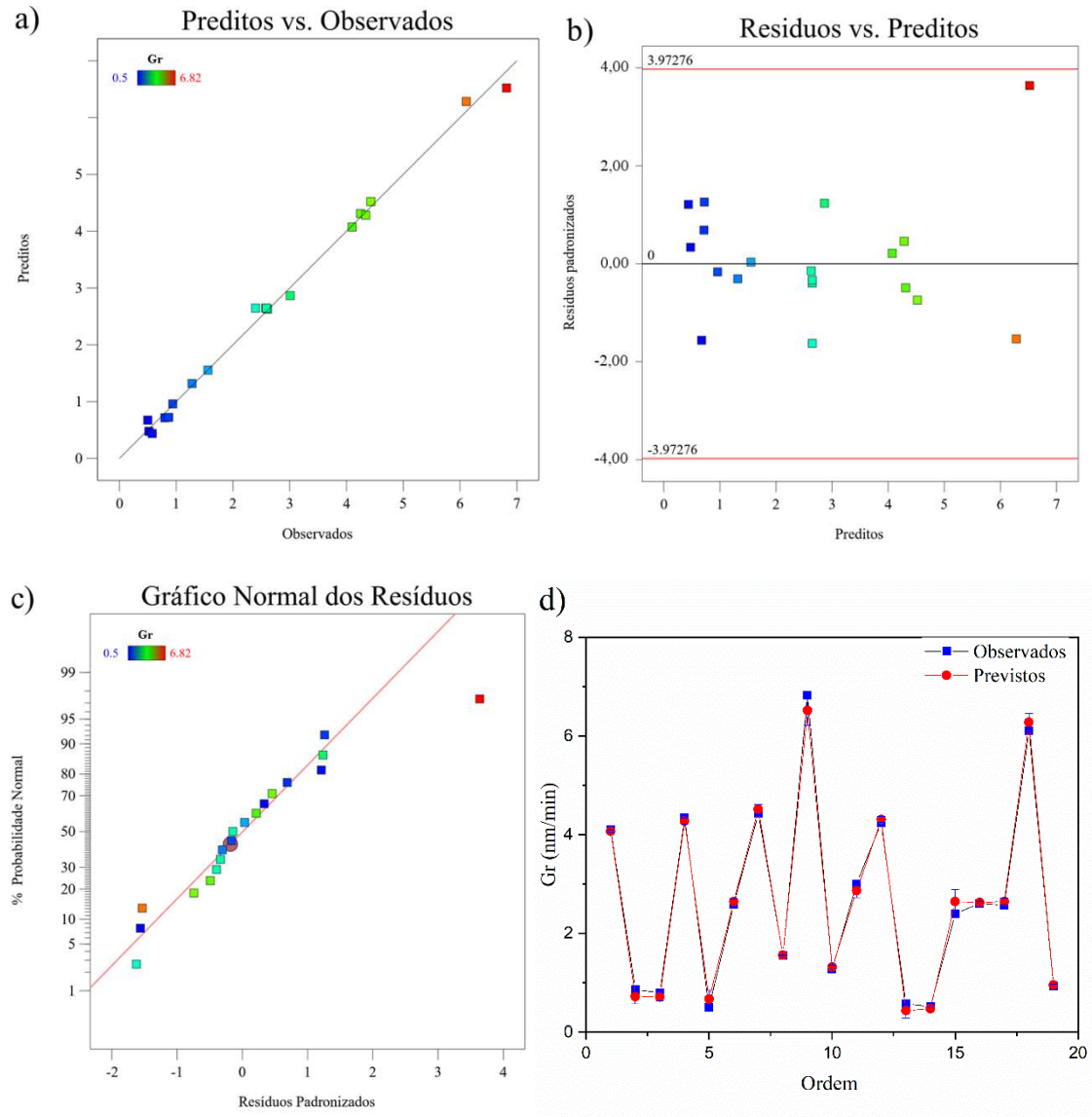
precisão Adeq = 55,96

Fonte: O próprio autor.

Os dados experimentais e as previsões usando este modelo são apresentados na Figura 26a, indicando boa correlação, uma vez que os resultados experimentais estão próximos dos valores previstos pelo modelo. O gráfico de

probabilidade normal da Figura 26b, indica que os resíduos seguem uma distribuição normal. A distribuição aleatória dos resíduos ilustrado na Figura 26c, indica que o modelo proposto é adequado. A Figura 26d mostra a comparação dos valores previstos e os valores experimentais correspondentes, observa-se que os valores previstos concordam intimamente com os valores experimentais.

Figura 26: Gráficos para avaliação do modelo empregado na taxa de crescimento Gr.

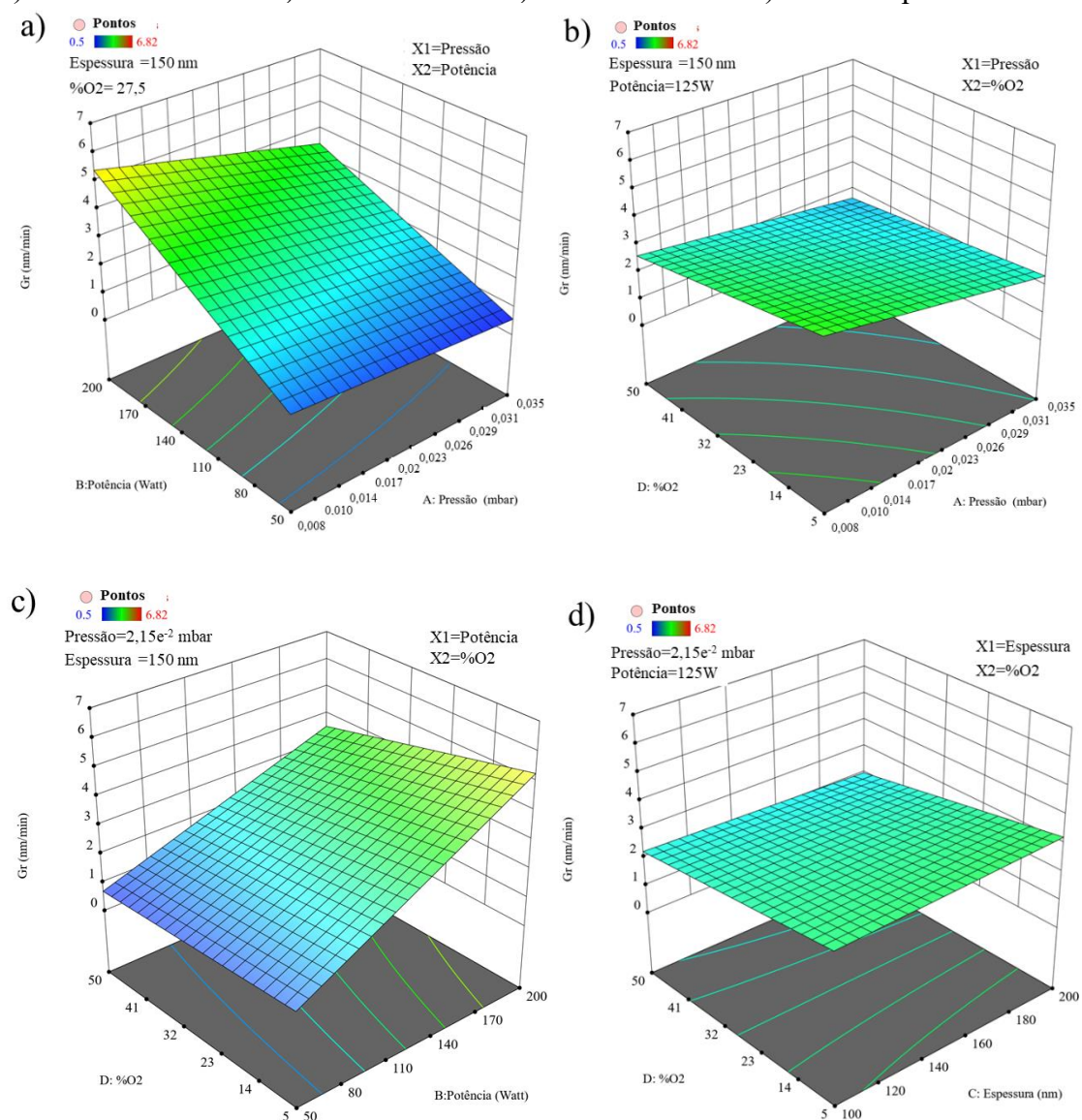


Fonte: O próprio autor

5.1.3 Superfície de resposta para Gr

A partir do modelo gerado na equação (15), criou-se superfícies de respostas para visualizar a evolução das respostas em função das variações dos parâmetros analisados, onde duas variáveis são definidas nos pontos centrais e as outras duas são analisados. Os gráficos de superfície de resposta da taxa de crescimento são mostrados na Figura 27. As superfícies mostram claramente a linearidade dos parâmetros de deposição na resposta. A taxa de crescimento é maximizada com o aumento da potência, diminuição da pressão e diminuição do percentual de pressão parcial de oxigênio. A planaridade das superfícies, revelam que o ponto ótimo e de máxima taxa de crescimento está fora dos níveis do planejamento.

Figura 27: Gráficos de superfície de resposta para a taxa de crescimento, entre interação a) Pressão e Potência b) Potência e %O₂ c) Pressão e %O₂ e d) %O₂ e Espessura.



Fonte: O próprio autor.

5.2 Fluorescência de raios X por energia dispersiva

A Tabela 9 apresenta os resultados quantitativos elementares, obtidos a partir da fluorescência de raios-X dos filmes ternários depositados sobre substrato flexível. Pela análise dos dados, é possível perceber que os filmes apresentaram uma estequiometria similar ao alvo. Todos os filmes NMC mostraram um desvio da concentração em relação ao material do alvo, exceto para as amostras NMC(----), NMC(+++) e NMC(-+-), onde o desvio foi mínimo. A discrepância entre os valores de estequiometria do alvo (1/3: 1/3: 1/3) pode ser devido aos diferentes rendimentos de

Sputtering (yield) para cada espécie atômica. De acordo com o planejamento fatorial, e considerando que nenhuma ordem específica foi seguida durante as deposições, os resultados de XRF revelaram que os parâmetros de deposição não têm grande impacto na estequiometria dos filmes, mas ainda são relevantes para outras propriedades físicas ou químicas. Comparando todas as medidas de fluorescência, é possível observar uma pequena tendência do manganês a ser deficiente, e a tendência do níquel e cobalto serem iguais em concentração. Essa discrepância entre as concentrações dos metais de transição pode estar relacionada à eletronegatividade e à massa atômica dos elementos que compõem o alvo [151]. Os elementos níquel e cobalto têm massa atômica e comprimento de enlace semelhante com a mesma eletronegatividade, o que explica claramente os mesmos níveis de concentração.

Tabela 9: Quantificação elementar dos metais de transição em átomo por cento dos filmes do planejamento 2⁴.

Amostra (Experimento)	Ni (mol%)	Mn(mol%)	Co(mol%)
NMC(----)	33,129	33,727	33,144
NMC(+---)	33,943	31,378	34,679
NMC(--+-)	33,089	34,649	32,262
NMC(++--)	34,158	31,369	34,742
NMC(--+-)	34,389	31,378	34,234
NMC(+--+)	34,115	31,489	34,396
NMC(-++-)	34,740	31,429	33,831
NMC(+++-)	34,136	31,757	34,107
NMC(---+)	33,824	33,057	32,852
NMC(+--+)	33,646	32,429	33,925
NMC(-+-+)	33,993	33,253	32,993
NMC(++-+)	34,276	30,427	35,427
NMC(--++)	34,295	31,900	33,805
NMC(+--+)	33,701	32,152	34,147
NMC(-+++)	33,543	33,176	33,282
NMC(++++)	33,624	32,099	34,277
NMC(0000)	34,365	31,031	34,613
NMC(0000)	34,158	31,860	33,998
NMC(0000)	34,499	30,688	34,813

Fonte: O próprio autor.

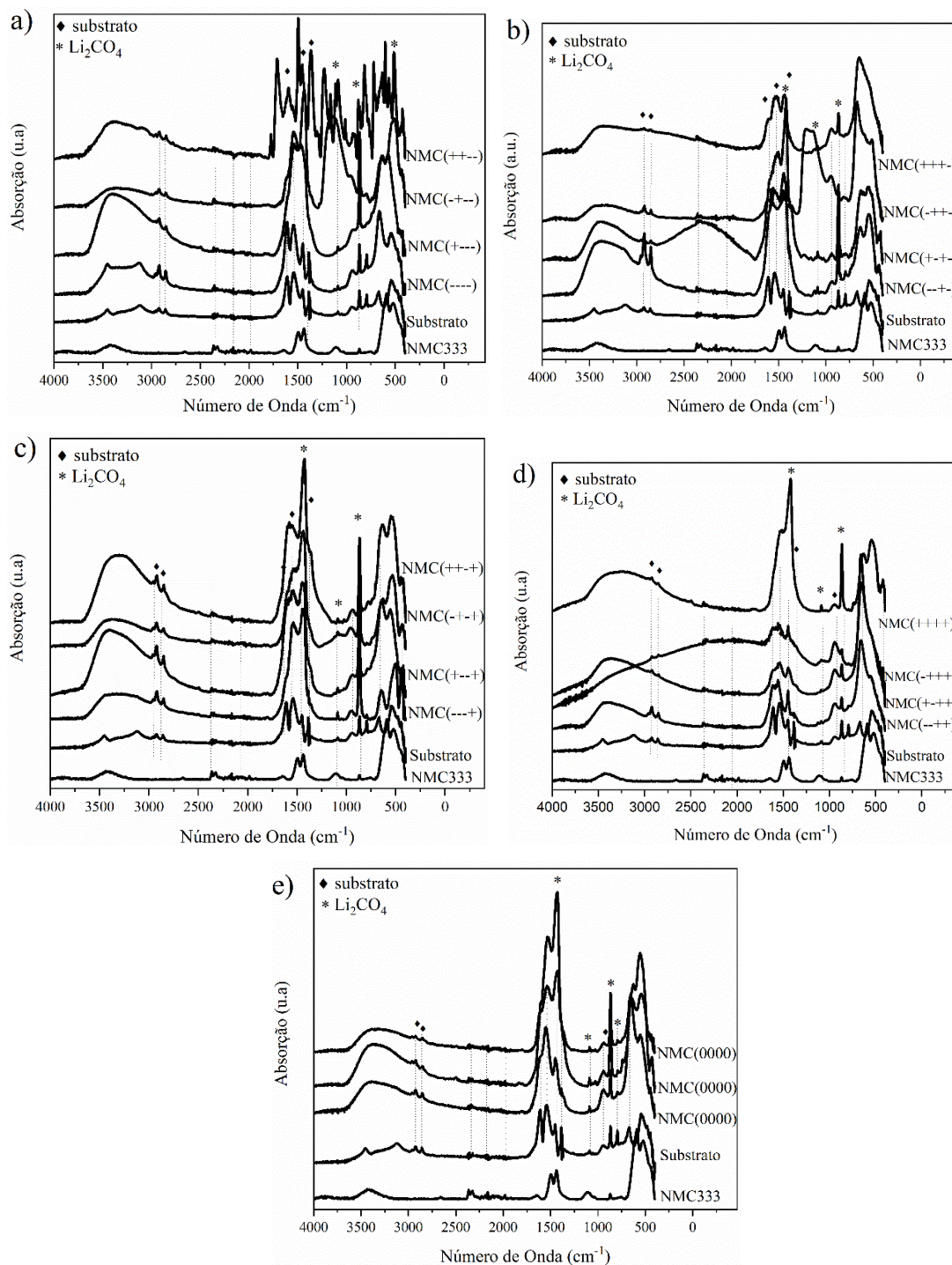
5.2.1 ANÁLISES POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

Na Figura 28 são apresentados os espectros FTIR 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 $700\text{ }^\circ\text{C}$, junto com os filmes finos depositados seguindo o planejamento experimental 2⁴. No pó de MNC_{333} , observa-se as bandas nos números de onda de 1492 , 1435 , 1113 e 869 cm^{-1} que são características do composto Li_2CO_3 , possivelmente formado pela reação do CO_2 atmosférico durante o processo de síntese. Alguns autores têm reportado que o excesso de íons de lítio durante os processos de síntese gera íons de lítio livres. Estes íons de lítio localizam-se na superfície do material e podem reagir facilmente com qualquer outro composto ou elemento [152]. Durante o contato de materiais catódicos com a atmosfera do ambiente, os íons de lítio livres reagem com CO_2 , H_2O ou O_2 para formar uma camada superficial de carbonato de lítio (Li_2CO_3) ou hidróxido de lítio (LiOH).

Estudos realizados, reportam que o composto Li_2CO_3 apresenta uma banda de absorção forte em torno de 1416 cm^{-1} com um ombro em 1500 cm^{-1} associados a modos de estiramento simétricos e assimétricos do enlace C-O. Além disso, a banda localizada em 875 cm^{-1} é associada com o modo de deflexão CO_3^{2-} , similares aos achados no espectro infravermelho do pó do ternário [153], [154]. A banda localizada em torno de 1644 cm^{-1} é característica dos enlaces (O-H) formados principalmente por absorção de água no material.

A característica lamelar é observada na região entre (800-400) nm. Nesta região o espectro exibe dois picos dominantes correspondentes a duas bandas de absorção em torno de 591 e 521 cm^{-1} . A primeira banda é atribuída a uma vibração de estiramento assimétrico dos óxidos de metais de transição na estrutura de octaedro MO_6 e a banda localizada em torno de 521 cm^{-1} é designada a uma vibração de flexão dos enlaces (O-M-O), como foi reportada por [155], [156] para o mesmo composto. Os dois pequenos ombros localizados em 440 e 420 cm^{-1} são atribuídos à união de íons de lítio com O^{2-} em octaedros LiO_6 [156].

Figura 28: Caracterização química por espectroscopia de infravermelho por transformação de Fourier.



Fonte: O próprio autor.

A maioria dos espectros dos filmes revelaram que o óxido de lítio ternário foi formado com sucesso, conforme indicado pelos picos característicos em uma faixa de número de onda de $(800-400) \text{ cm}^{-1}$ para óxidos em camadas com estrutura α -

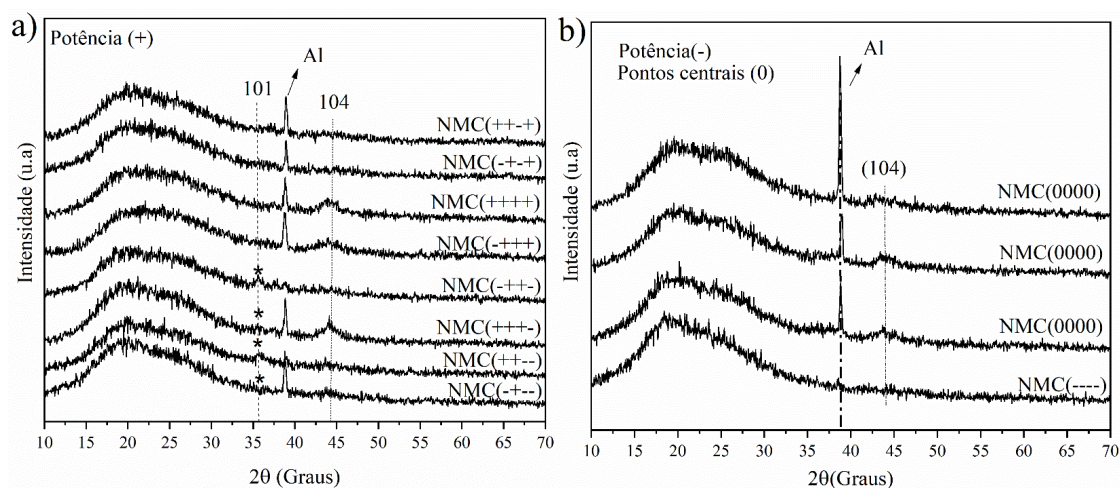
NaFeO₂. As bandas de absorção localizadas em 440-420 cm⁻¹ podem ser atribuídas à ligação Li-O em octaedros LiO₆ [157]. As bandas na região de 642-648 cm⁻¹ são devidas ao alongamento assimétrico de M-O (M = Ni, Co, Mn) e a banda na região de 525 cm⁻¹ é devida à flexão O-M-O [153]. O estiramento M-O é devido ao metal ocupando um sítio octaédrico (MO₆) [30], [158]. As bandas localizadas nas posições das linhas tracejadas estão associadas às bandas características do substrato (Al/Ti/kapton). As bandas na região de 1613 cm⁻¹ e 1443 cm⁻¹ podem ser atribuídas aos estiramentos COO⁻ antissimétrico e simétrico respectivamente, provavelmente devido à presença de carbonato de lítio. A banda em 1613 cm⁻¹ pode ser atribuída à flexão O-H, e as bandas 2850 e 2920 cm⁻¹ podem ser atribuídas ao alongamento O-H, assim como as bandas observadas na região de 3165 cm⁻¹ 3563 cm⁻¹.

5.3 ANÁLISE CRISTALOGRÁFICA DOS FILMES FINOS DE LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂

A Figura 29 apresenta os padrões de difração dos filmes finos ternários, depositados seguindo o planejamento experimental apresentado na Tabela 5. Os difratogramas dos filmes como depositados sob substrato flexível de kapton, apresentaram um pico com maior intensidade em (38°) relacionado a uma fase cúbica do alumínio, que pertence ao o coletor de corrente. Dois picos referentes à fase ternária são observados em posições angulares de (36,8°) e (44,0°) para filmes depositados em alta potência (200 W) e baixo percentual de oxigênio. Deposições sobre substrato de poliimida (kapton) e substrato rígido, informam textura preferencial [104] com o aumento da potência [16], [115]. Estes dois picos estão relacionados a filmes parcialmente cristalinos com orientação preferencial na direção [104] e plano de reflexão (101), respectivamente [58], [118], [122] (ver Figura 29a). As rotas de intercalação iônica fornecidas pelos planos [104] e [101] favorecem a difusão de lítio, no entanto o plano cristalográfico [003] paralelo ao substrato dificulta essa difusão [58], dada sua maior impedância. O aumento de potência leva a um aumento na energia cinética dos átomos pulverizados, levando à um aumento de temperatura nos substratos e facilitando a formação da rede cristalina [115]. Yoon et al [58], reportaram que o crescimento preferencial do filme depende do equilíbrio entre a energia superficial e a energia de deformação volumétrica da capa depositada.

Observou-se nos gráficos de difração, que com o aumento da porcentagem de pressão de oxigênio durante a deposição do nível (-) para o nível (+), ocorre um esvanecimento desses dois picos, o que indica que o crescimento dos filmes com orientação [101] só existe para deposições com baixo percentual de oxigênio, conforme relatado por [106], [109], e a orientação [104] dependerá exclusivamente da interação entre os quatro fatores do planejamento e não somente de um único fator como foi relatado por [10],[11][45]. Ao comparar as amostras NMC(+++) e NMC(-++) observamos que as características amorfas dos filmes são controladas pela espessura e porcentagem de oxigênio durante a deposição. Um sistema de alta pressão favorece o crescimento com orientação [104] como é observado ao comparar os difratogramas num nível (-) e (+) em relação à pressão. O planejamento revelou que as condições de deposição influenciam as características estruturais dos filmes e na direção de crescimento dos mesmos, apresentando uma interdependência entre os fatores em estudo. Parece ser que o plano (101) com alta energia superficial é privilegiada por um baixo percentual de oxigênio [58].

Figura 29: Padrões de difração dos filmes finos de óxido ternário (NMC), depositados seguindo o planejamento experimental



Fonte: O próprio autor

Todos os filmes depositados em baixa potência (50W) mostram um perfil de difração como o apresentado na Figura 29b, para a amostra NMC(----). Característico de um material amorfo, pois não apresentaram picos atribuídos ao composto NMC₃₃₃. Todos os difratogramas a baixa potência (-) são apresentados no anexo (ver

anexo [Figura S1](#)). Esses resultados estão de acordo com [118], [122], que mostraram que só é possível obter filmes com orientação [104] em baixa potência e na ausência de O₂. Os difratogramas dos pontos centrais Figura 29b, apresentaram crescimento preferencial [104]. Somente a amostra NMC(- ++ -) apresenta crescimento na orientação preferencial [101], mostrando que é possível obter esta orientação se as condições adequadas de pressão, potência, espessura e porcentagem de oxigênio são fornecidas no momento da deposição. Online *et al* [124], mostraram que os grãos cristalinos crescem na orientação [101] e [110] em altas temperaturas de tratamento térmico, contrário a nossos resultados onde um crescimento nesta direção foi obtido em filmes sem tratamento térmico.

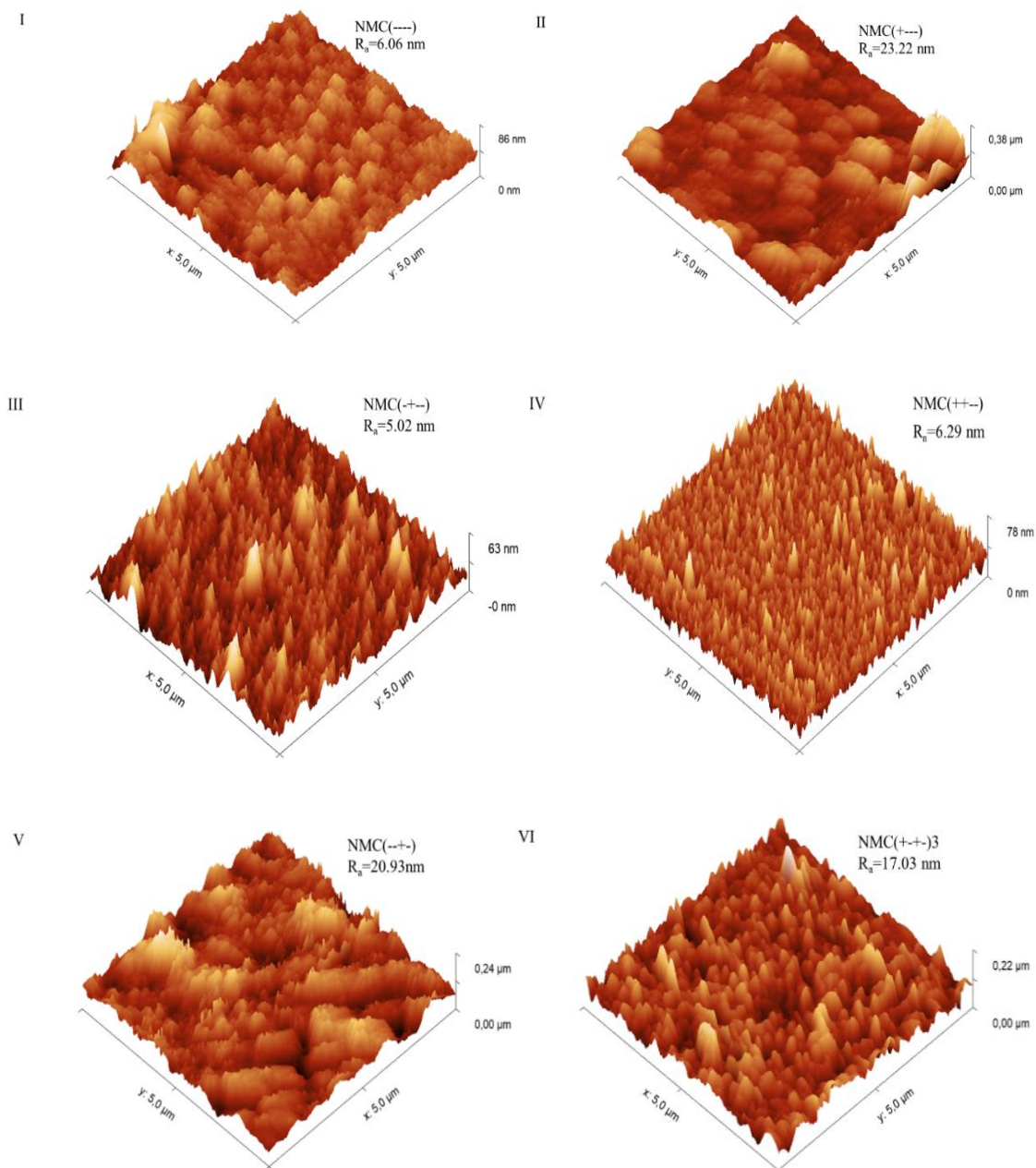
5.4 CARACTERIZAÇÃO TOPOGRÁFICA POR MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)

A Figura 30 apresenta as imagens microscopia de força atômica (AFM) para todas as 19 configurações experimentais do planejamento, junto com os valores de rugosidade média (R_a) para cada ensaio experimental. A Tabela 10 sintetiza os valores de rugosidade ilustrados nas imagens e permite uma comparação fácil. Observa-se na tabela, que a propriedade superficial de rugosidade é diferente em quase todos os ensaios experimentais, exceto nos pontos centrais onde os valores são próximos. A maior rugosidade superficial foi a condição do planejamento NMC(++++)), com um valor de $R_a = 24.7$ nm. Ao se comparar de forma qualitativa os valores de rugosidade, nota-se que a tendência da rugosidade é aumentar com o aumento da pressão e diminuição da potência de deposição, um resultado que coincide com as referências [117], [159]. As variações de rugosidade dos filmes ternários pode estar associado as variações na temperatura do substrato [160], gerada pela mudança de potência entre os níveis do planejamento.

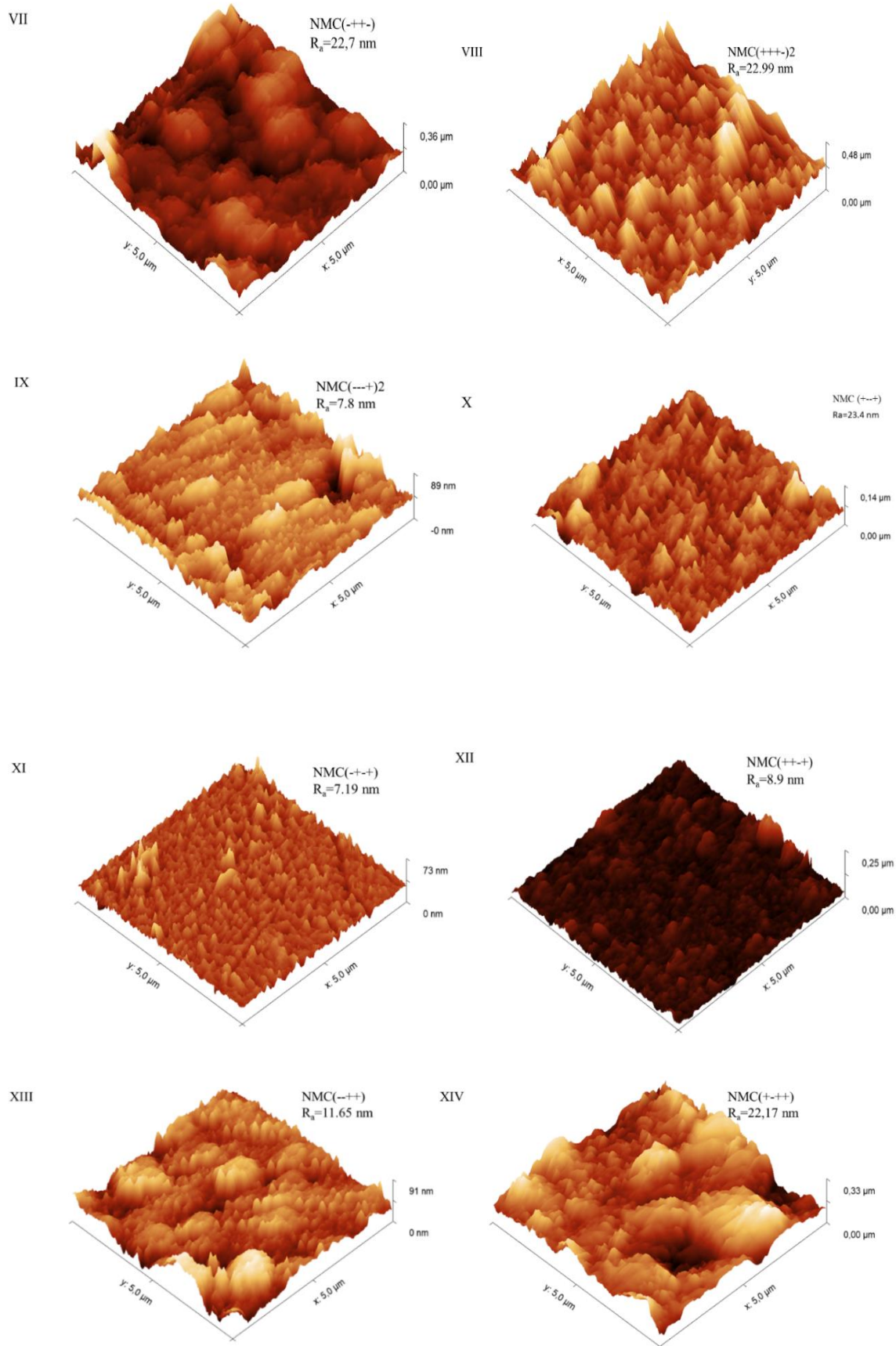
A importância da rugosidade em eletrodos de bateria é permitir aumentar a área interfacial entre o eléctrodo e o eletrólito, melhorando a difusão e transporte de íons através da interface [50], [160], [161]. Estudos de rugosidade superficial em filmes ternários têm sido realizados por M Strafela [162], que mostrou que uma forma de modificar e aumentar a rugosidade dos filmes é através de um processo de decapagem por bombardeio iônico antes do processo de deposição sobre substrato rígido, encontrando valores de rugosidade entre 11 e 18 nm para tempos de ataque de 12 e 30 min, respectivamente. Esses valores de rugosidade são semelhantes aos encontrados em

nosso estudo para algumas condições experimentais de deposição sobre um substrato flexível. Cabe ressaltar que esses valores de rugosidade são obtidos sem nenhum tipo de ataque físico ou químico na superfície dos filmes.

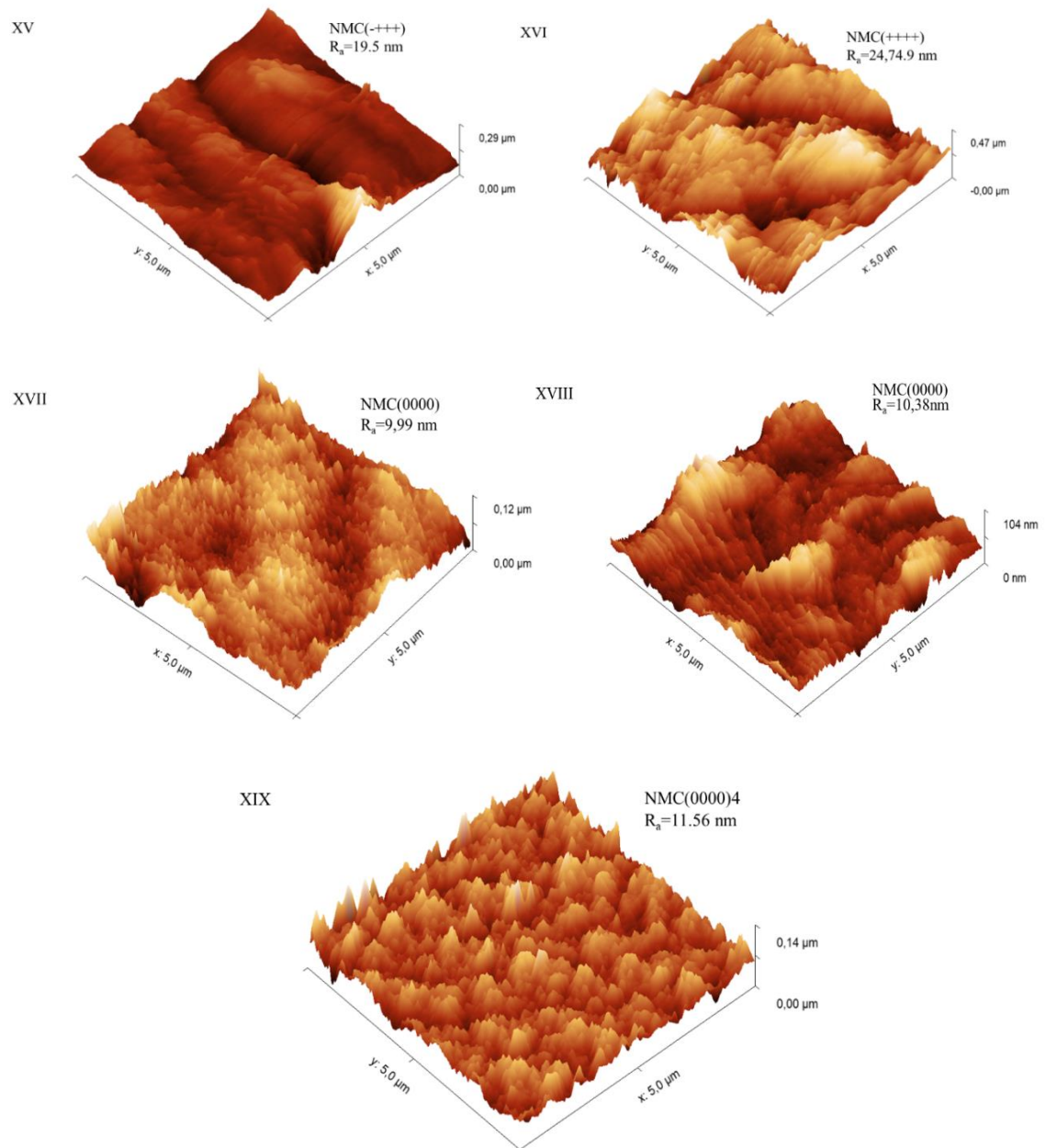
Figura 30: Imagens de microscopia de força atômica para as 19 configurações experimentais marcadas no planejamento 2^4 com pontos centrais, R_a é o valor da rugosidade média para essa condição experimental e a notação NMC refere-se aos níveis experimentais com sequência experimental pressão, potência, espessura e %O₂, respectivamente. Todos as microscopias foram realizadas sobre substrato Kapton/Ti/Al.



Continuação figura 30



Continuação figura 30



Fonte: O próprio autor

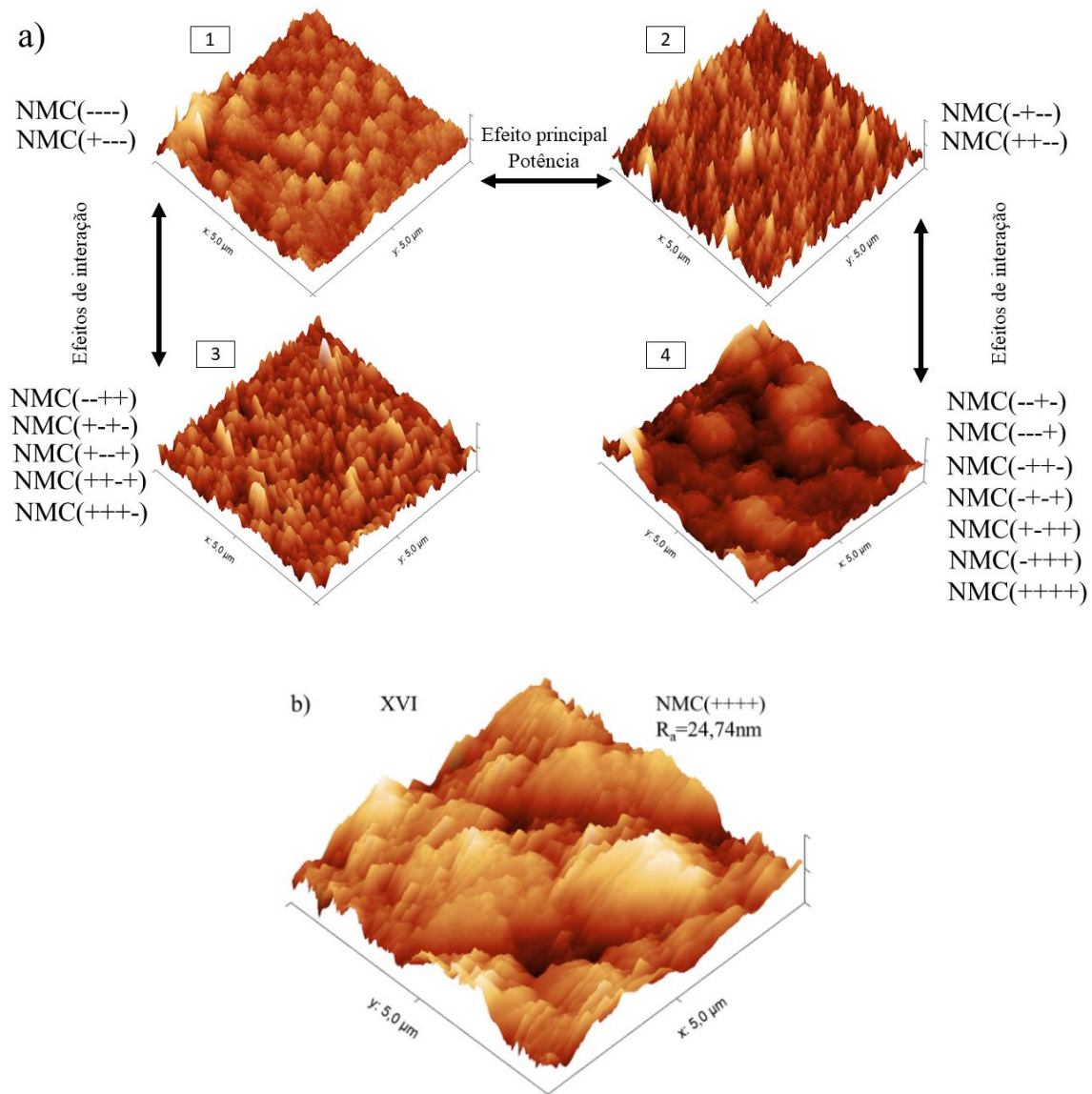
Tabela 10: Rugosidade de filmes finos NMC calculada com base em imagens AFM, utilizando o software Gwyddion 2.53, em uma área de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$.

<i>Amostra (A,B,C,D)</i>	<i>Rugosidade (nm)</i>
<i>NMC(----)</i>	6,1
<i>NMC(+---)</i>	23,2
<i>NMC(-+--)</i>	5,0
<i>NMC(++--)</i>	6,3
<i>NMC(--+-)</i>	18,5
<i>NMC(+--+)</i>	17,0
<i>NMC(-++-)</i>	22,7
<i>NMC(+++-)</i>	23,0
<i>NMC(---+)</i>	7,8
<i>NMC(+--+)</i>	23,4
<i>NMC(-++-)</i>	7,2
<i>NMC(++-+)</i>	8,9
<i>NMC(--++)</i>	11,7
<i>NMC(+---)</i>	22,2
<i>NMC(-+++)</i>	19,5
<i>NMC(++++)</i>	24,7
<i>NMC(0000)</i>	10,0
<i>NMC(0000)</i>	11,6
<i>NMC(0000)</i>	10,4

Fonte: O próprio autor.

A Figura 31 apresenta os diferentes tipos de morfologias superficiais encontradas a partir do planejamento experimental. Para os filmes ternários depositados sob (kapton/Ti/Al), observa-se que a morfologia dos filmes NMC depende das condições experimentais em que o processo de deposição é realizado. O planejamento permitiu observar quatro tipos diferentes de morfologias superficiais, denotadas como (montes 1, pinos 2, partículas esféricas 3 e superfície irregular 4). Estes tipos de superfícies morfológicas têm sido reportada na literatura. Yudar *et al.* (2017) [117], conseguiram um tipo de morfologia esférica em filmes de LiCoO_2 depositados por *RF Magnetron Sputtering*, em alta pressão e atmosfera inerte de argônio. Em atmosfera reativa com oxigênio, encontrou-se pela técnica de deposição pulso de laser características morfológicas de pins [160]. No composto ternário, também tem sido reportado filmes com característica morfológicas irregulares, obtidas por técnica *RF magnetron sputtering* a partir de um ataque físico da superfície [50].

Figura 31: a) Efeito dos parâmetros de *sputtering* nas características morfológicas dos filmes ternários sob substrato flexível e b) Filme fino ternário na condição de de deposição NMC(++++) de maior rugosidade superficial.



Fonte: O próprio autor

5.4.1 Efeitos dos parâmetros do processo na resposta rugosidade superficial (R_a)

A Tabela 11 apresenta os valores quantitativos dos efeitos principais pressão, potência, espessura e %O₂, junto com as interações entre parâmetros sobre a resposta rugosidade superficial (R_a). O diagrama de Pareto e gráfico normal na Figura 32, mostram que os efeitos estatisticamente significativos, a um nível de confiança de 95%, são aqueles em que o valor da distribuição t-student (3,18245) multiplicado pelo desvio padrão do efeito $S(\text{efeito}) > 1,27$, sendo que, somente o efeito principal %O₂ (D)

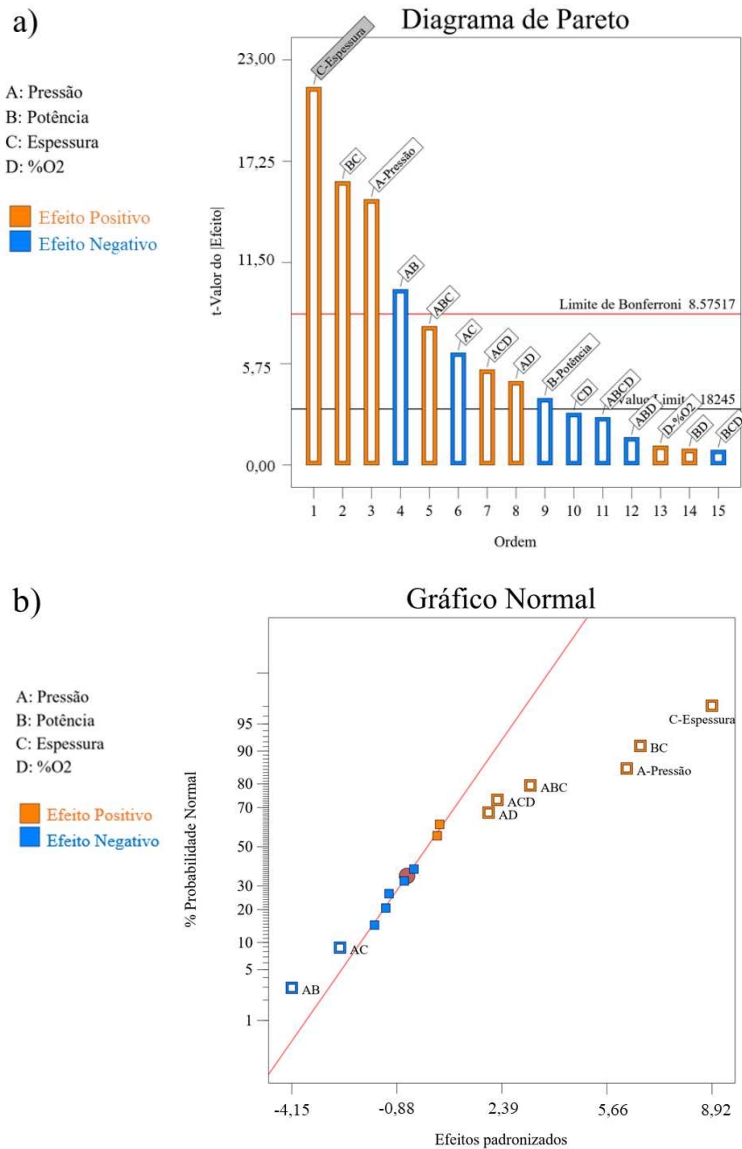
não foi significativo, isto significa que este parâmetro não influencia de forma direta na rugosidade, embora o efeito principal (D) não tenha sido relevante, sua interação com a pressão torna-se significativa, devido à interdependência sinérgica entre esses parâmetros. Na figura do gráfico normal, se observa que os efeitos que se desviam da tendência são espessura (C), potência-espessura (BC), pressão (A) e pressão-potência-espessura (ABC), isso implica um significado maior. No caso dos efeitos principais os parâmetros mais influentes na resposta rugosidade foram a espessura (C) e a pressão de deposição (A), e os valores positivos dos efeitos, indicam que o aumento desses fatores aumenta o valor da resposta. Os efeitos de interação de primeira ordem são quase todos significativos, exceto os efeitos (CD) e (BD) e para efeitos de segunda ordem apenas o efeito (ACD) é estatisticamente significativo.

Tabela 11: Tabela de efeitos para o planejamento fatorial 2^4 da resposta rugosidade (nm) em filmes finos NMC.

	Efeitos	Rugosidade (nm)
efeitos principais	Pressão (A)	$6,27 \pm 0,40$
	Potência (B)	$-1,57 \pm 0,40$
	Espessura (C)	$8,82 \pm 0,40$
	%O ₂ (D)	$0,45 \pm 0,40$
Efeitos de interação	Pressão- Potência (AB)	$-4,15 \pm 0,40$
	Pressão-Espessura (AC)	$-2,65 \pm 0,40$
	Pressão -Oxigênio (AD)	$1,97 \pm 0,40$
	Potência-Espessura (BC)	$6,70 \pm 0,40$
	Potência-%O ₂ (BD)	$0,37 \pm 0,40$
	Espessura-%O ₂ (CD)	$-1,22 \pm 0,40$
	Pressão- Potência -Espessura (ABC)	$3,27 \pm 0,40$
	Pressão- Potência -%O ₂ (ABD)	$-0,65 \pm 0,40$
	Pressão-Espessura-%O ₂ (ACD)	$2,25 \pm 0,40$
	Potência-Espessura-%O ₂ (BCD)	$-0,35 \pm 0,40$
Pressão- Potência -%O ₂ (ABCD)	$-1,12 \pm 0,40$	

Fonte: O próprio autor.

Figura 32: Figuras ilustrativas para a) Diagrama de Pareto e b) Gráfico Normal referente a resposta rugosidade (Ra).



Fonte: O próprio autor

Os efeitos principais indicam um aumento de rugosidade com o aumento da pressão e espessura, este fato pode estar relacionado a um crescimento mais lento das microestruturas e uma baixa mobilidade dos átomos que chegam na superfície do substrato [163], [164]. Uma condição de pulverizado com alta potência, promove átomos *sputterados* mais energéticos e com maior difusão superficial na superfície do substrato, fornecendo uma superfície homogenea, mas com baixa rugosidade [163].

5.4.2 Modelo Empírico de Rugosidade (R_a)

Para a análise dos valores de rugosidade R_a obtidos a partir das imagens de AFM, foi utilizado um modelo polinomial quadrático para ajustar a resposta. A equação (16) apresentada a seguir, representa a relação entre os parâmetros de deposição por RF *Magnetron Sputtering* e rugosidade superficial dos filmes ternários depositados sobre um substrato flexível.

$$R_a = 10.67 + 3.14A - 0.78B - 4.46C - 2.07AB - 1.32AC + 0.98AD + 3.35BC - 0.61CD + 4.78A^2 + 1.64ABC + 1.12ACD \quad (16)$$

Na Tabela 12, se apresentam a análise de variância (ANOVA), com um nível de significância de $\alpha = 0,05$ para um nível de confiança de 95%. O valor F do Modelo de 57,59 implica que o modelo é significativo. Há apenas uma chance de 0,01% de que um valor F tão grande possa ocorrer devido ao ruído. O valor F de Falta de Ajuste de 2,49 implica que a Falta de Ajuste não é significativa em relação ao erro puro. O coeficiente de determinação ($R^2 = 0,9891$), indica o bom ajuste do modelo. O R^2 Previsto de 0,9002 está em razoável concordância com o R^2 Ajustado de 0,9719. A precisão adequada, neste caso em particular foi de 21,05 que ficou bem acima de 4, o que indicou sinais adequados para usar este modelo para navegar no espaço de design.

Tabela 12: Análise de variância para o modelo da resposta rugosidade superficial (Ra)

Fonte	Soma de quadrados	df	Quadrado Médio	F-Valor	P-Valor Prob>F	Observações
Model	905,15	11	82,29	57,59	< 0,0001	Significante
A- Pressão	157,5	1	157,5	110,23	< 0,0001	Significante
B- Potência	9,92	1	9,92	6,94	0,0337	Significante
C-Espessura	318,62	1	318,62	223	< 0,0001	Significante
AB	68,89	1	68,89	48,21	0,0002	Significante
AC	28,09	1	28,09	19,66	0,003	Significante
AD	15,6	1	15,6	10,92	0,013	Significante
BC	179,56	1	179,56	125,67	< 0,0001	Significante
CD	6		6	4,2	0,0796	Significante
A ²	57,8	1	57,8	40,46	0,0004	Significante
ABC	42,9	1	42,9	30,03	0,0009	Significante
ACD	20,25	1	20,25	14,17	0,007	Significante
Resíduos	10	7	1,43			
Falta de Ajuste	8,62	5	1,72	2,49	0,3114	Não significante
Erro Puro	1,39	2	0,6933			
Total SS	915,15	18				

$R^2 = 0,9891$

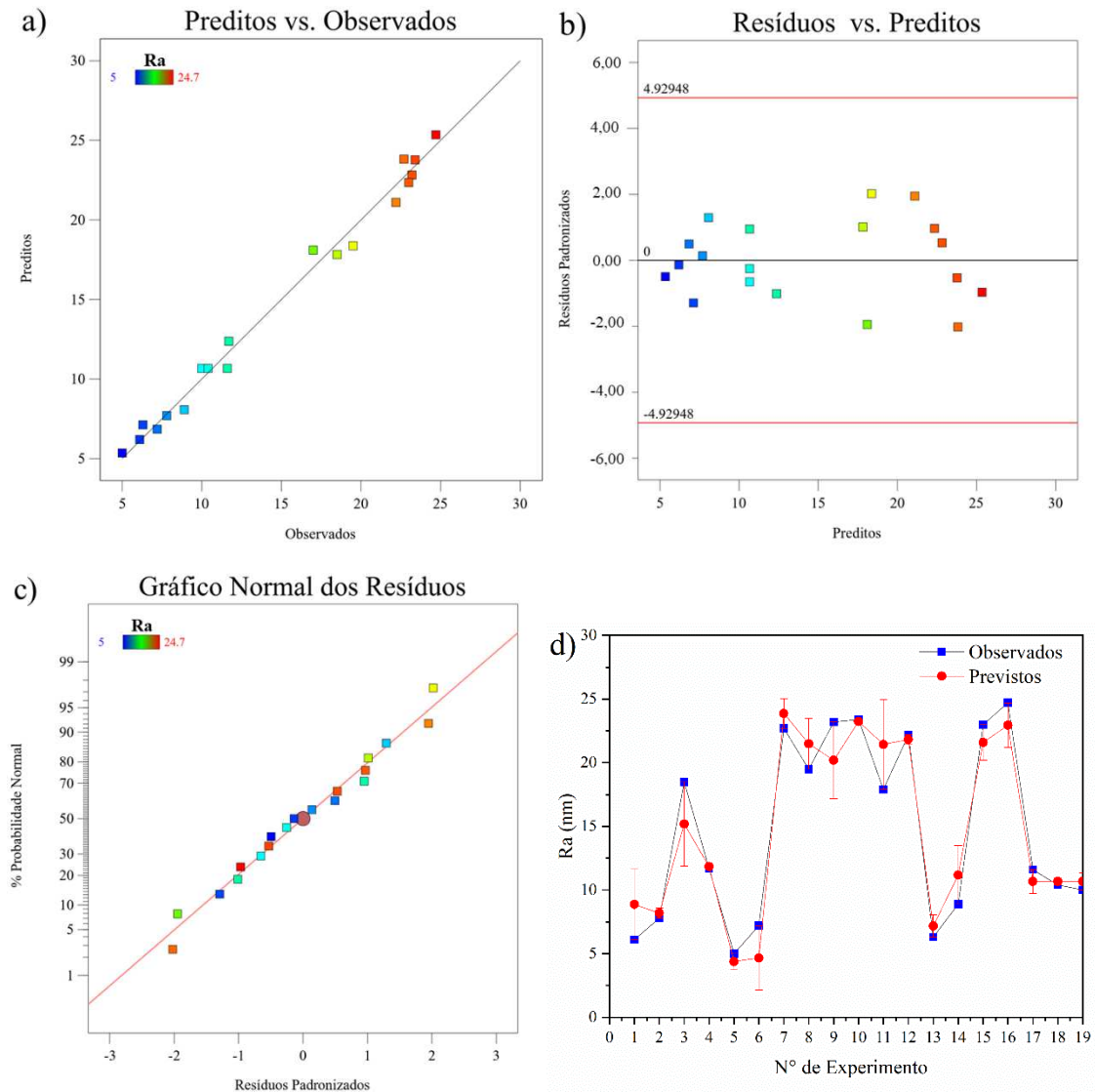
Ajustado $R^2 = 0,9719$

Previsto $R^2 = 0,9002$

Precisão Adeq = 21,0537

Fonte: O próprio autor

Figura 33: Figuras de diagnóstico para o modelo a) valores previstos vs reais b) gráfico residual c) probabilidade normal e d) real vs previsto para a resposta Ra.



Fonte: O próprio autor

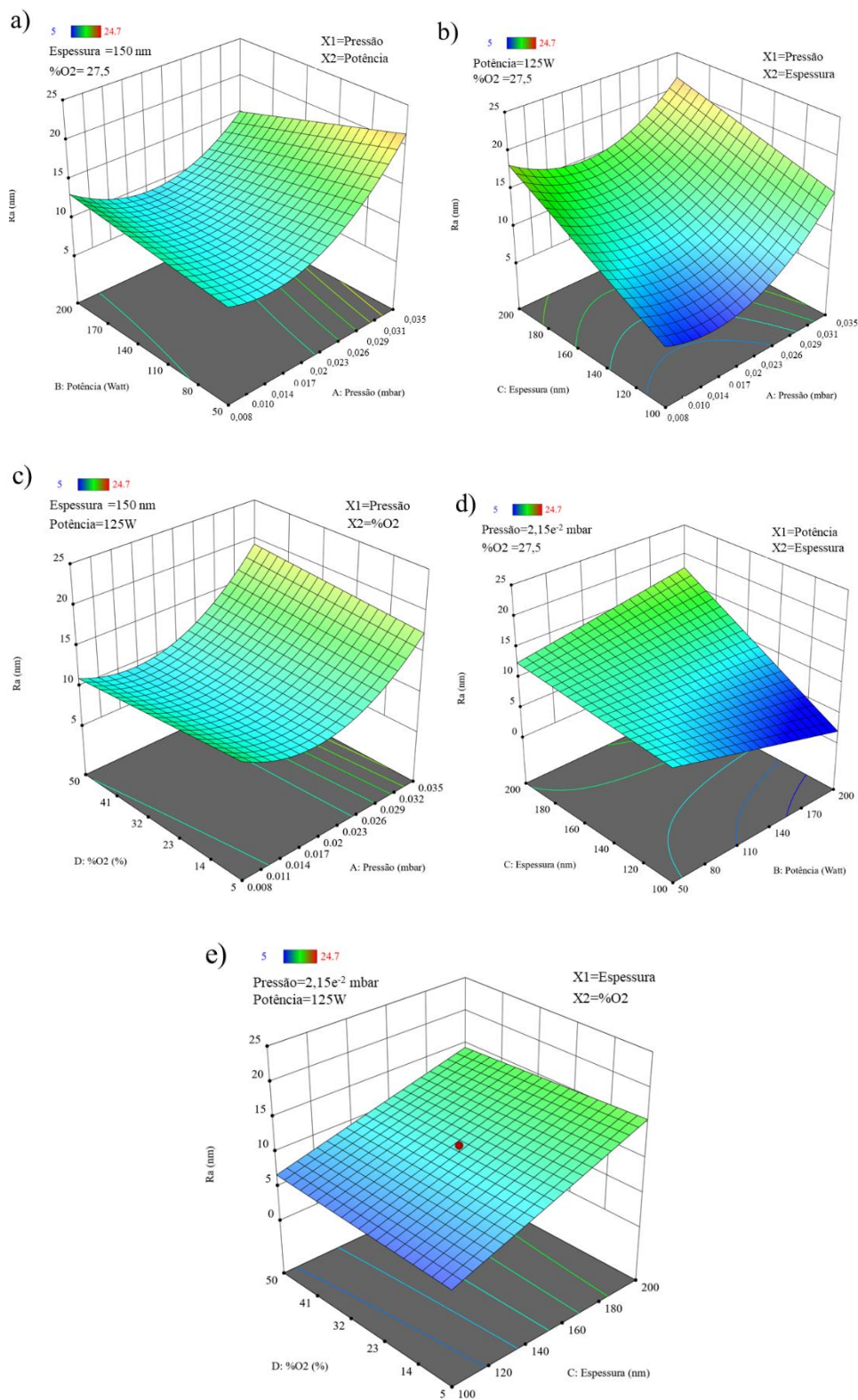
Os dados experimentais e as previsões usando este modelo são apresentados na Figura 33a, indicando boa correlação, uma vez que os resultados experimentais estão próximos dos valores previstos pelo modelo. O gráfico de probabilidade normal da Figura 33b, indica que os resíduos seguem uma distribuição normal. A distribuição aleatória dos resíduos ilustrado na Figura 33c, indica que o modelo proposto é adequado. A Figura 33d mostra a comparação dos valores previstos e os valores experimentais correspondentes, observa-se que os valores previstos concordam intimamente com os valores experimentais.

5.4.3 Superfície de resposta para a Rugosidade Superficial (Ra)

A partir do modelo gerado na equação (16), podemos criar uma superfície de resposta para visualizar a evolução da resposta em função da variação dos parâmetros analisados. As curvas de resposta são mostradas na Figura 34, nela mostra-se o comportamento da resposta rugosidade em função dos diferentes níveis e parâmetros do planejamento experimental. Cada uma destas superfícies de resposta representa um número infinito de combinações de duas variáveis com as outras duas no nível central do planejamento. As curvaturas das superfícies ilustradas da Figura 34a até Figura 34c, exibem claramente a interação sinérgica entre os parâmetros analisados, prevendo uma rugosidade superior a 20 nm para pressões maiores a $3,3 \times 10^{-2}$ mbar e espessuras superiores a 170 nm.

Na Figura 34a, pode-se observar o efeito direto da potência e pressão sobre a resposta rugosidade. Na faixa de $(8,0 \times 10^{-3} - 2,9 \times 10^{-2})$ mbar de pressão de deposição, a rugosidade parece ser controlada pelo efeito sinérgico entre estes dois fatores, um resultado que está bem relacionado com o efeito de interação entre pressão-potência (AB), como é visto no diagrama de Pareto da Figura 32a. Após este regime de pressão, a resposta é controlada unicamente pelo efeito principal da pressão. Na Figura 34b, pode-se observar que a resposta rugosidade aumenta sinérgicamente com o aumento de pressão e espessura, isto indica que altos valores de rugosidade são obtidos principalmente devido à influência conjunta dos dois fatores. Nas Figura 34c e Figura 34d, mostra-se a superfície de resposta entre potência, %O₂ frente ao parâmetro espessura respectivamente, evidentemente se observa que os valores de rugosidade aumentam com o aumento da espessura, evidenciando a maior significância estatística deste parâmetro na resposta.

Figura 34: Superfície de resposta da rugosidade em função de a) Pressão e Potência b) Pressão e Espessura c) Potência e Espessura e d) Espessura vs. %O₂.



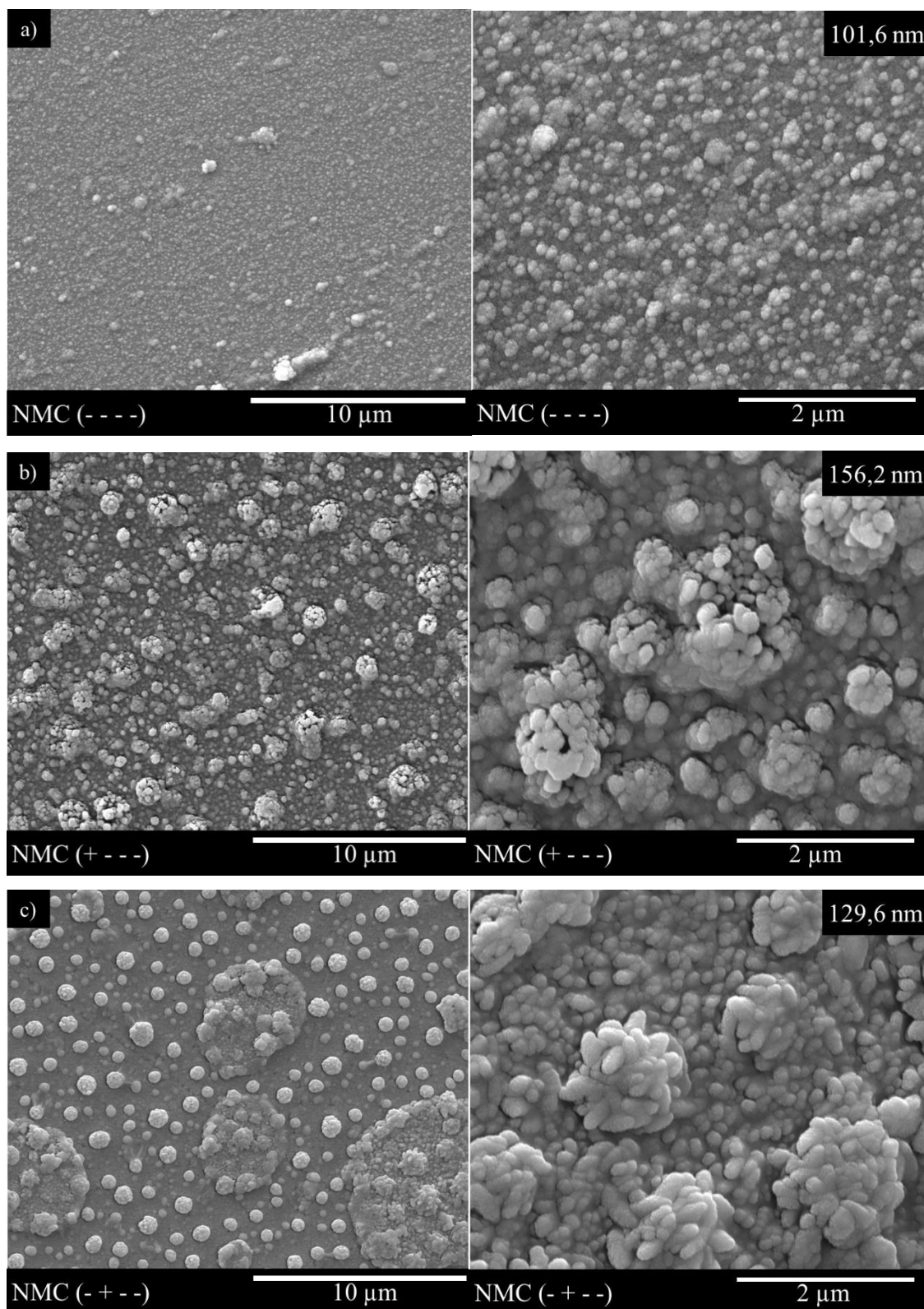
Fonte: O próprio autor

5.5 ANÁLISE MORFOLÓGICA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).

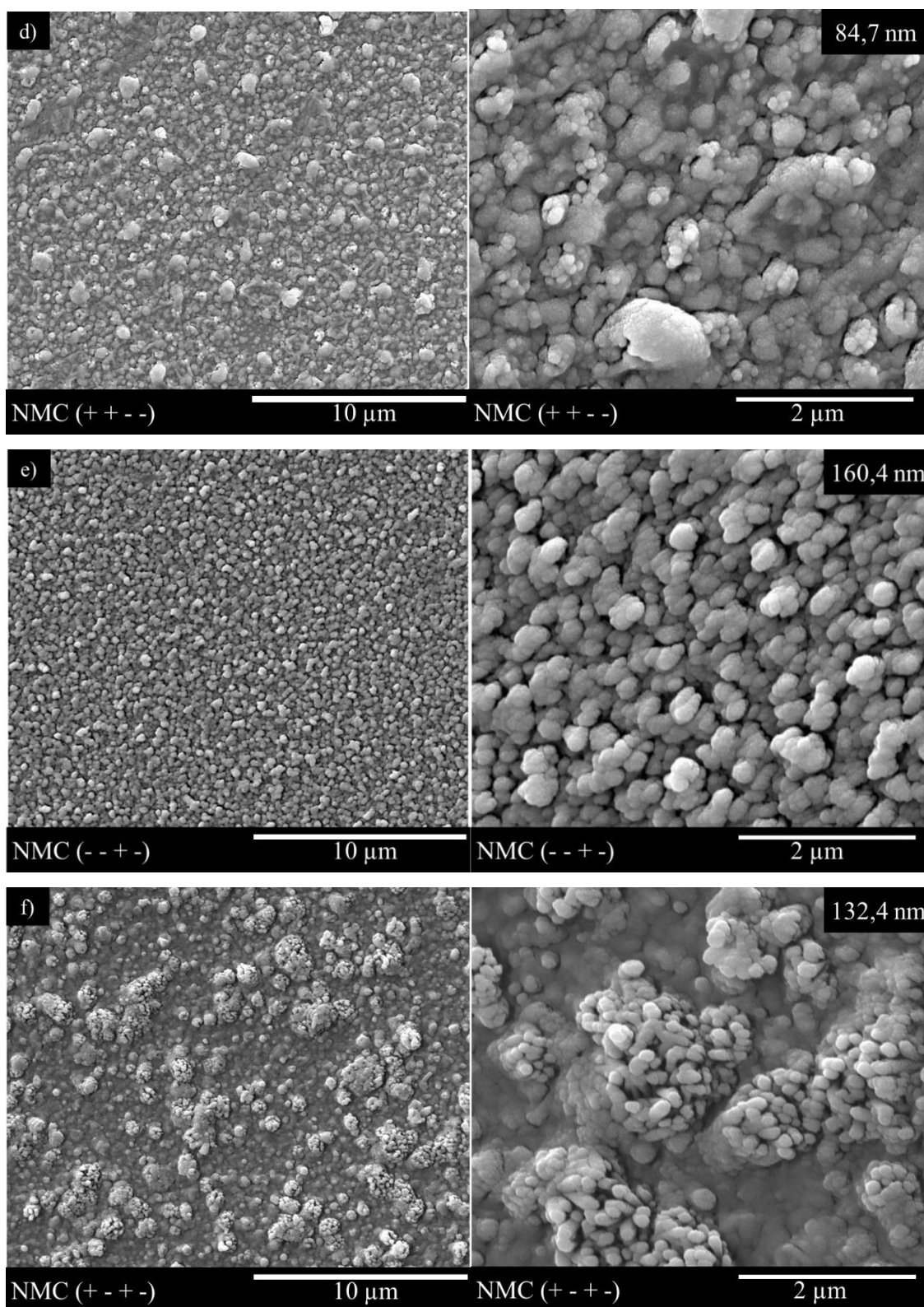
A morfologia superficial dos filmes NMC depositados sobre substrato flexível e seguindo o planejamento experimental, são apresentadas na Figura 35. As imagens MEV revelam que as superfícies dos filmes são rugosas e em sua maioria se compõem de partículas esféricas de tamanho nanométrico. A ausência de rachaduras nos filmes é um claro indício de um baixo estresse mecânico [165]. As morfologias diferentes entre cada ensaio experimental, revelam um mecanismo de nucleação diferente. Ao se comparar as imagens em relação à pressão de deposição, observa-se que os filmes depositados a alta pressão nível (+), tendem a ser menos densos e com tamanho de partículas maiores. Esta densificação dos filmes, se relaciona com um livre caminho médio maior dos átomos *sputerados* em alta potência e baixa pressão de trabalho, gerando uma superfície mais compacta. Parece ser que em alta potência se favoreça a formação de estruturas localmente cristalinas dentro da matriz amorfa dos filmes, associados a alta temperatura dentro da câmara de vácuo [104].

Observando as imagens em relação ao nível de oxigênio, aparentemente um excesso de oxigênio durante o processo de deposição, conduz a formação de aglomerados de partículas maiores, indicando que a concentração de oxigênio desempenha um papel importante na morfologia superficial dos filmes. Os respectivos valores de tamanho médio de partícula são apresentados na Tabela 13. A análises das imagens mostram que a configuração experimental que apresentou maior e menor tamanho médio de partícula foram NMC(-+++) e NMC(-++-) respectivamente, com valores de 263,2 e 73,6 nm. Na Figura 35t, se apresenta o corte lateral da amostra NMC(++--) e claramente se identificam duas camadas. A primeira camada corresponde a junção Al/Ti e a segunda ao filme ternário MNC. O tratamento da imagem por meio do software (*Image J*) possibilitou a estimativa da espessura do filme em aproximadamente 136 nm. O filme NMC não apresenta uma estrutura de crescimento colunar característico na grande maioria de filmes, devido principalmente às suas características parcialmente cristalinas, e ordenamento de curto alcance.

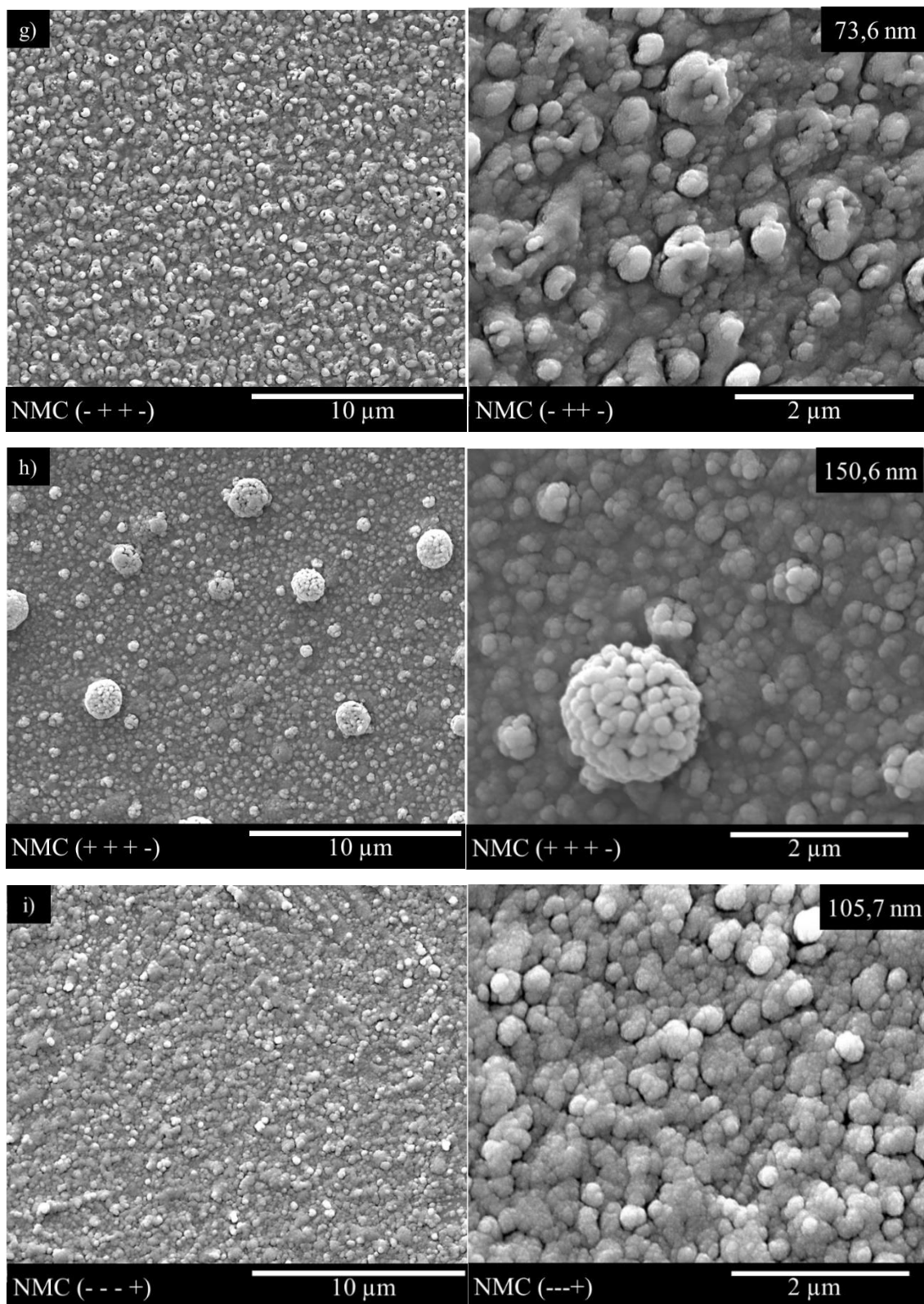
Figura 35: Imagens das microscopias eletrônicas de varredura para os 19 experimentos do planejamento.



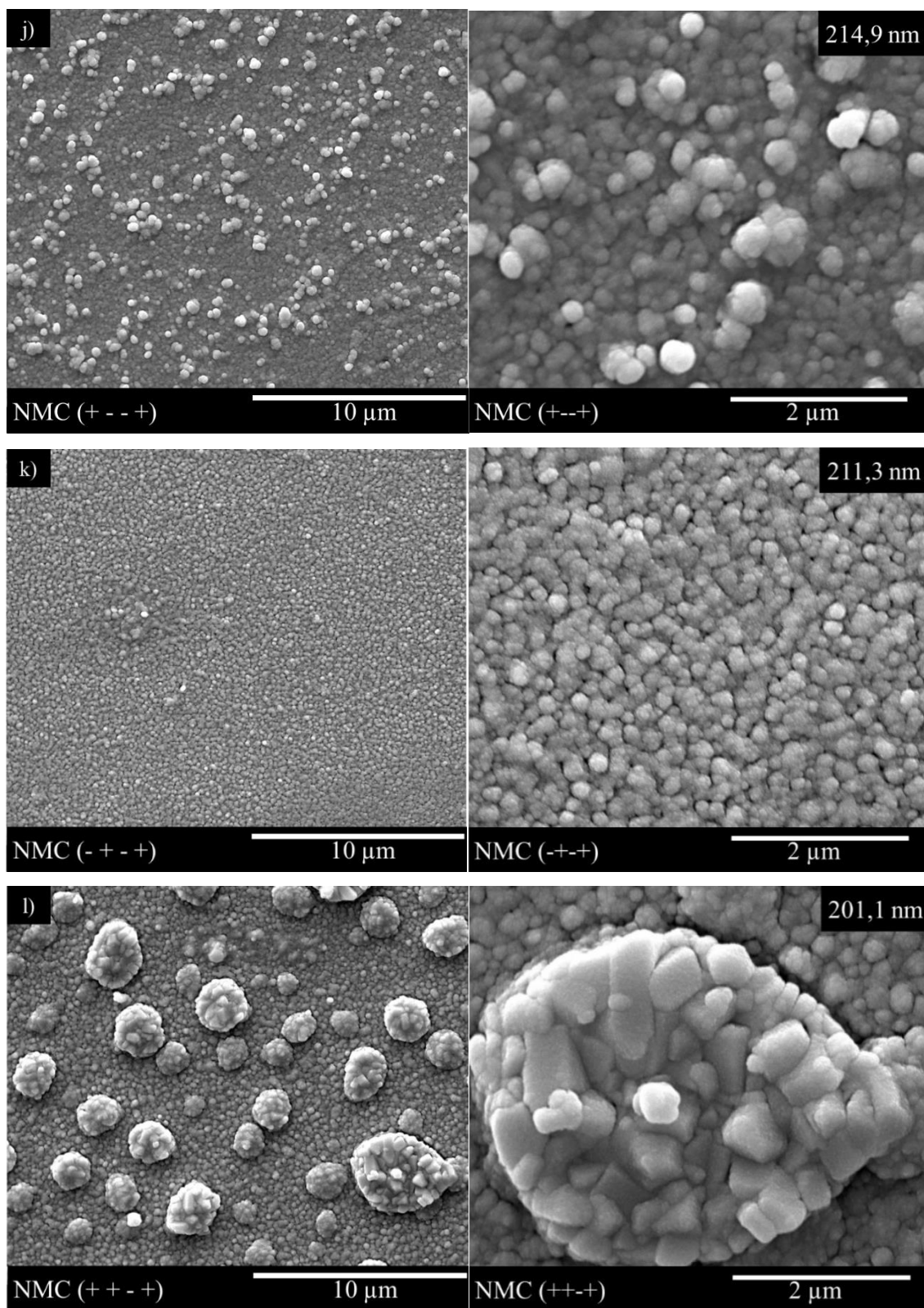
Continuação figura 35



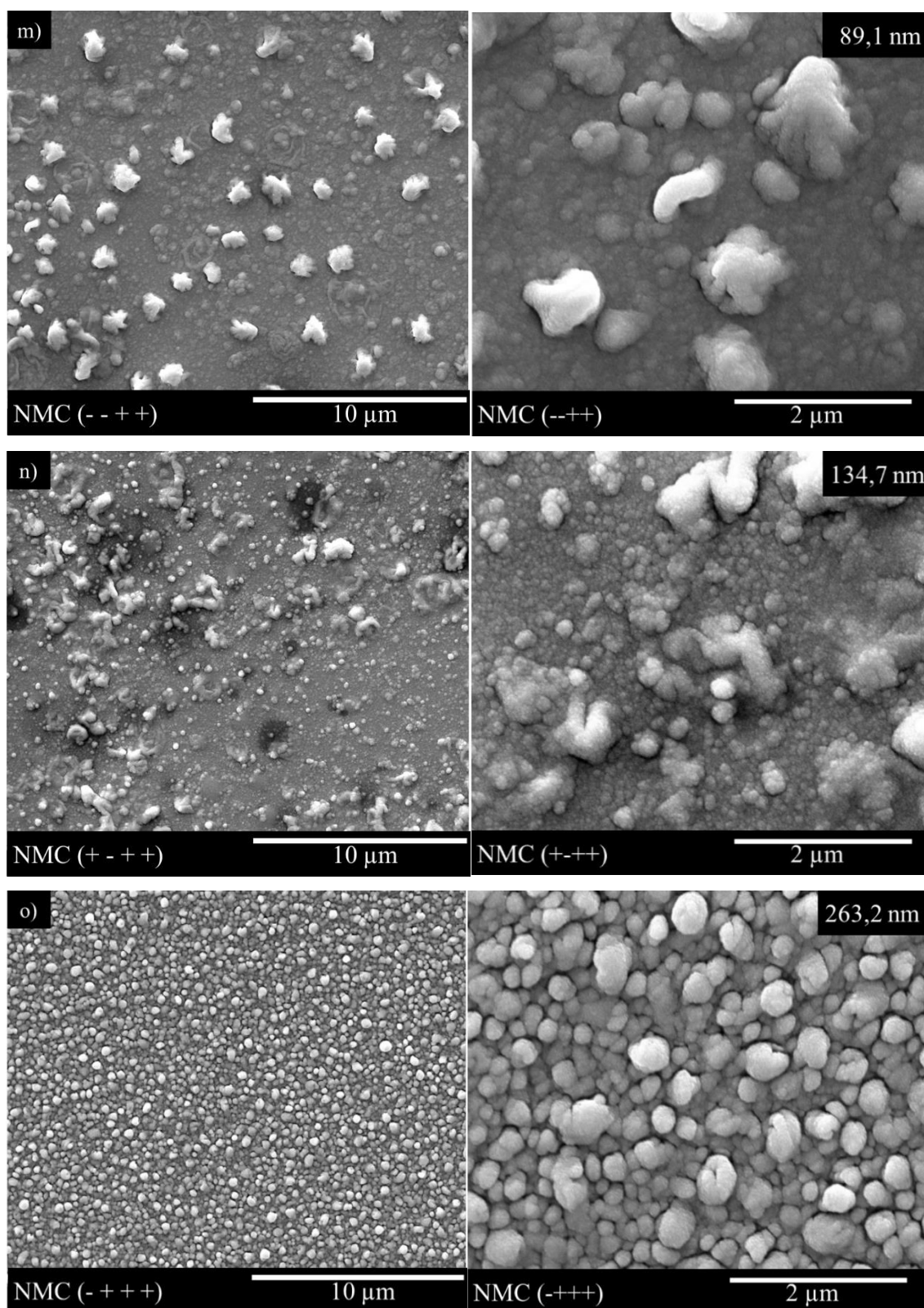
Continuação figura 35



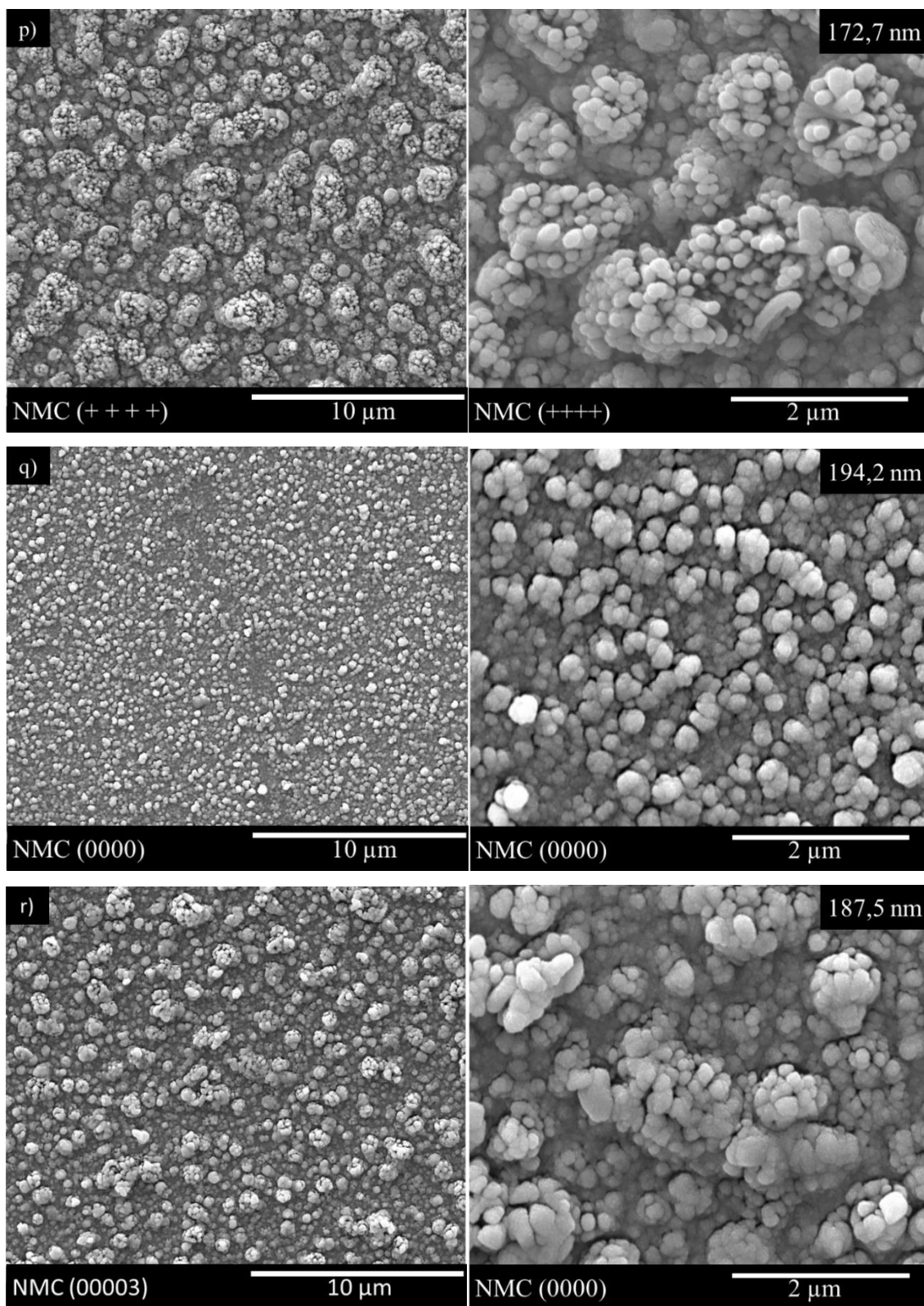
Continuação figura 35



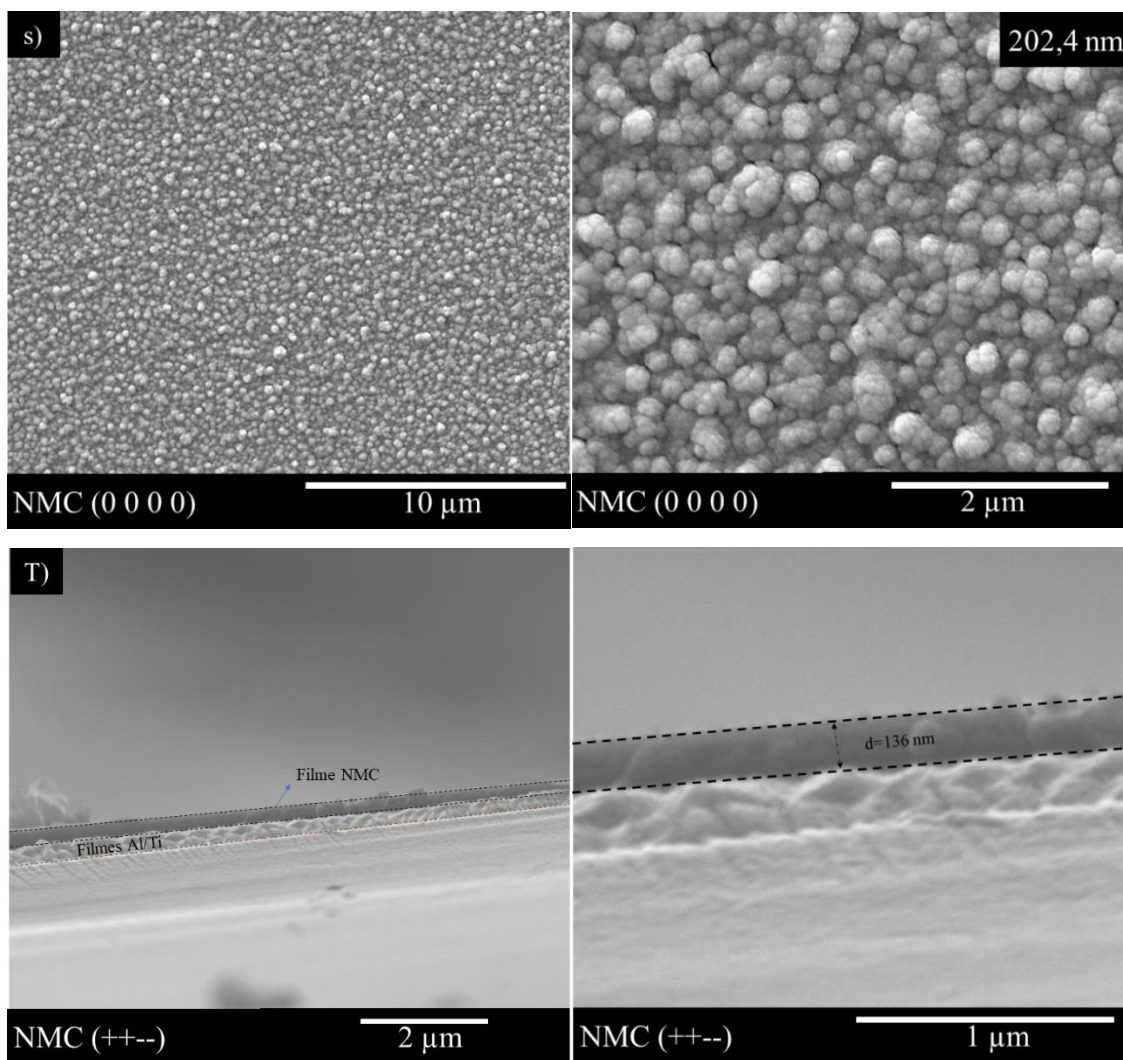
Continuação figura 35



Continuação figura 35



Continuação figura 35



Fonte: O próprio autor

Tabela 13: Valores de tamanho médio de partícula (Sz).

Amostra (A,B,C,D)	Tamanho médio de partícula (nm)
NMC(----)	101,6
NMC(+---)	156,2
NMC(-+--)	129,6
NMC(++--)	84,7
NMC(--+-)	160,4
NMC(+--+)	132,4
NMC(-++-)	73,6
NMC(+++-)	150,6
NMC(----)	105,7
NMC(+---)	214,9
NMC(-+--)	211,3
NMC(++--)	201,1
NMC(--+-)	89,1
NMC(+--+)	134,7
NMC(-++-)	263,2
NMC(+++-)	172,7
NMC(0000)	194,2
NMC(0000)	187,5
NMC(0000)	202,4

Fonte: O próprio autor

5.5.1 Efeitos dos parâmetros do processo no tamanho médio de partícula (Sz)

A Tabela 14 apresenta os valores quantitativos dos efeitos principais e de interação sobre a resposta tamanho médio de partícula (Sz). A resposta Sz é mais sensível às mudanças relacionadas ao efeito da interação potência e %O₂, e efeito principal %O₂. Por outro lado, observa-se que o tamanho das partículas é controlado principalmente pelas interações entre os fatores, e principalmente pelas interações da potencia-%O₂.

O diagrama de pareto e o gráfico normal para a resposta (Sz) são apresentados na Figura 36. Os efeitos estatisticamente significativos, são aqueles em que o valor da distribuição *t-student* multiplicada pelo desvio padrão do efeito S(efeito) > 11,77. Observou-se a partir dos diagramas, que os efeitos mais significativos e relevantes são a interação da potência com a %O₂ (BD) e o efeito principal %O₂ (D) respectivamente. De igual forma o gráfico normal visto na Figura 36b, mostra que os efeitos que se desviam da tendência são potência e %O₂, isso implica uma maior relevância na resposta. Somente o efeito principal espessura (C) não foi significativo, isto significa que este parâmetro não

influência de forma direta na resposta tamanho de partícula (Sz) e parece ser que a resposta é mais sensível aos efeitos de interação que aos efeitos principais.

Tabela 14: Tabela de efeitos para o planejamento fatorial 2^4 do tamanho médio de partícula dos filmes finos NMC.

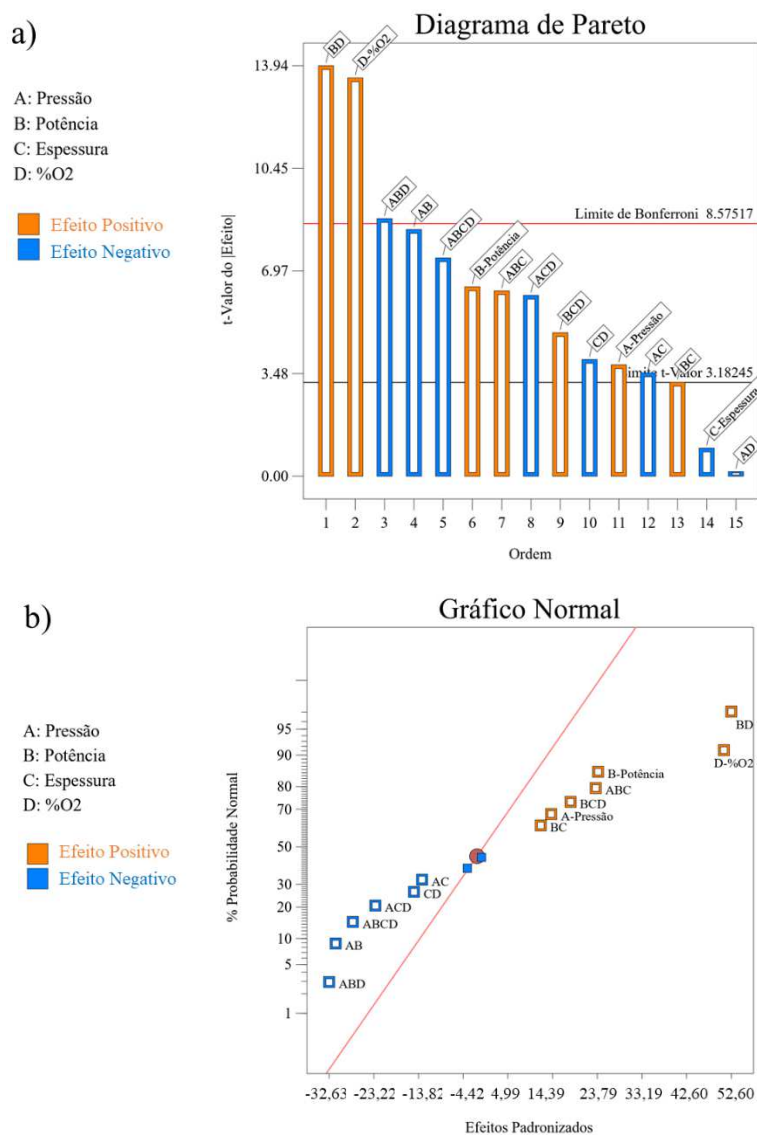
	Efeitos	Tamanho médio de partícula (nm)
<u>Efeitos principais</u>	Pressão (A)	-14,10± 3,70
	Potência (B)	23,97± 3,70
	Espessura (C)	-3,55± 3,70
	%O ₂ (D)	50,45± 3,70
Efeitos de interação	Pressão- potencia (AB)	-31,25± 3,70
	Pressão-Espessura (AC)	-13,07± 3,70
	Pressão -%O ₂ (AD)	-0,57± 3,70
	Potência-Espessura (BC)	11,90± 3,70
	Potência-%O ₂ (BD)	52,00± 3,70
	Espessura-%O ₂ (CD)	14,77± 3,70
	Pressão-Potencia-Espessura (ABC)	23,47± 3,70
	Pressão-Potencia-%O ₂ (ABD)	-32,62± 3,70
	Pressão-Espessura-%O ₂ (ACD)	-22,90± 3,70
	Potência-Espessura-%O ₂ (BCD)	18,17± 3,70
	Pressão-Potencia-Espessura-%O ₂ (ABCD)	-27,65± 3,70

Fonte: O próprio autor

A análises dos efeitos revela uma maior influência dos fatores potência-%O₂ (BD) e %O₂ (D), na morfologia e no tamanho médio de partícula. A variação da potência e %O₂ no processo de deposição, tem sido um dos fatores mais influentes. O impacto direto destas duas variáveis pode estar associada com uma densificação dos filmes devido à efeitos positivos da potência e um aumento no tamanho médio de partícula ocasionado pela concentração de oxigênio, uma combinação que resulta num filme com grande rugosidade, baixa área de contato e uma maior degradação ao contato com o eletrólito [106]. No rendimento eletroquímico o tamanho de partícula é muito

importante, já que os grãos pequenos aumentam significativamente a área de contato e diminuem o caminho de difusão de lítio [166] e, uma a boa porosidade facilita a difusão e o transporte de íons [115].

Figura 36: Figuras ilustrativas para a) Diagrama de Pareto e b) Gráfico Normal para a resposta tamanho médio de partícula (S_z).



Fonte: O próprio autor

5.5.2 Modelo empírico de tamanho médio de partícula

A partir da análise dos dados obtidos nas Figura 35, foi utilizado um modelo polinomial quadrático para o ajuste da resposta (S_z). As equações (17)

apresentada a seguir, representam a relação entre os parâmetros de deposição de *RF Magnetron Sputtering* e o tamanho médio de partícula de filmes ternários depositados sobre um substrato flexível.

$$S_z = 194.7 + 7.05A + 11.99B + 25.22D - 15.62AB - 6.54AC + 5.95BC - 26.0BD - 7.39CD - 45.84D^2 + 11.74 ABC - 16.31ABD - 11.45ACD + 9.09BCD - 13.82ABCD \quad (17)$$

Os resultados da análise de variância (ANOVA), são apresentados na Tabela 15. O valor F do Modelo de 84,72 implica que o modelo é significativo. Há apenas uma chance de 0,01% de que um valor F tão grande possa ocorrer devido ao ruído. O valor F de Falta de Ajuste de 0,46 implica que a Falta de Ajuste não é significativa em relação ao erro puro. O coeficiente de determinação ($R^2=0,9966$), indica que o modelo da resposta (S_z) se ajusta de forma adequada aos dados reais. O R^2 Previsto de 0,9266 está em razoável concordância com o R^2 ajustado de 0,9849; a diferença é inferior a 0,2. A relação sinal-ruído de medidas de precisão adequada foi de 33,31 que ficou bem acima de 4, o que indicou sinais adequados para usar este modelo para navegar no espaço do desenho.

Os dados experimentais e as previsões usando este modelo são apresentados na Figura 37a, indicando boa correlação, uma vez que os resultados experimentais estão próximos dos valores previstos pelo modelo. O gráfico de probabilidade normal da Figura 37b indica que os resíduos seguem uma distribuição normal. A distribuição aleatória dos resíduos Figura 37c, indica que o modelo proposto é adequado. A Figura 37d mostra a comparação dos valores previstos e os valores experimentais correspondentes. Observa-se que os valores previstos concordam intimamente com os valores experimentais.

Tabela 15: Análise de variância para a resposta de tamanho médio de partícula.

Fonte	Soma quadrática	df	Quadrado Médio	F-Valor	P-Valor Prob>F	Observações
Modelo	48367,87	14	3454,85	84,72	0,0003	Significante
A- Pressão	795,24	1	795,24	19,5	0,0115	Significante
B-Potência	2299,2	1	2299,2	56,38	0,0017	Significante
D-%O ₂	10180,81	1	10180,81	249,66	< 0,0001	Significante
AB	3906,25	1	3906,25	95,79	0,0006	Significante
AC	683,82	1	683,82	16,77	0,0149	Significante
BC	566,44	1	566,44	13,89	0,0203	Significante
BD	10816	1	10816	265,24	< 0,0001	Significante
CD	873,2	1	873,2	21,41	0,0098	Significante
D ²	5307,98	1	5307,98	130,17	0,0003	Significante
ABC	2204,3	1	2204,3	54,06	0,0018	Significante
ABD	4257,56	1	4257,56	104,41	0,0005	Significante
ACD	2097,64	1	2097,64	51,44	0,002	Significante
BCD	1321,32	1	1321,32	32,4	0,0047	Significante
ABCD	3058,09	1	3058,09	74,99	0,001	Significante
Resíduos	163,11	4	40,78			
Falta de Ajuste	51,73	2	25,87	0,4645	0,6828	Não significante
Erro Puro	111,38	2	55,69	111,38		
Total SS	48530,98	18				

$R^2 = 0,9891$

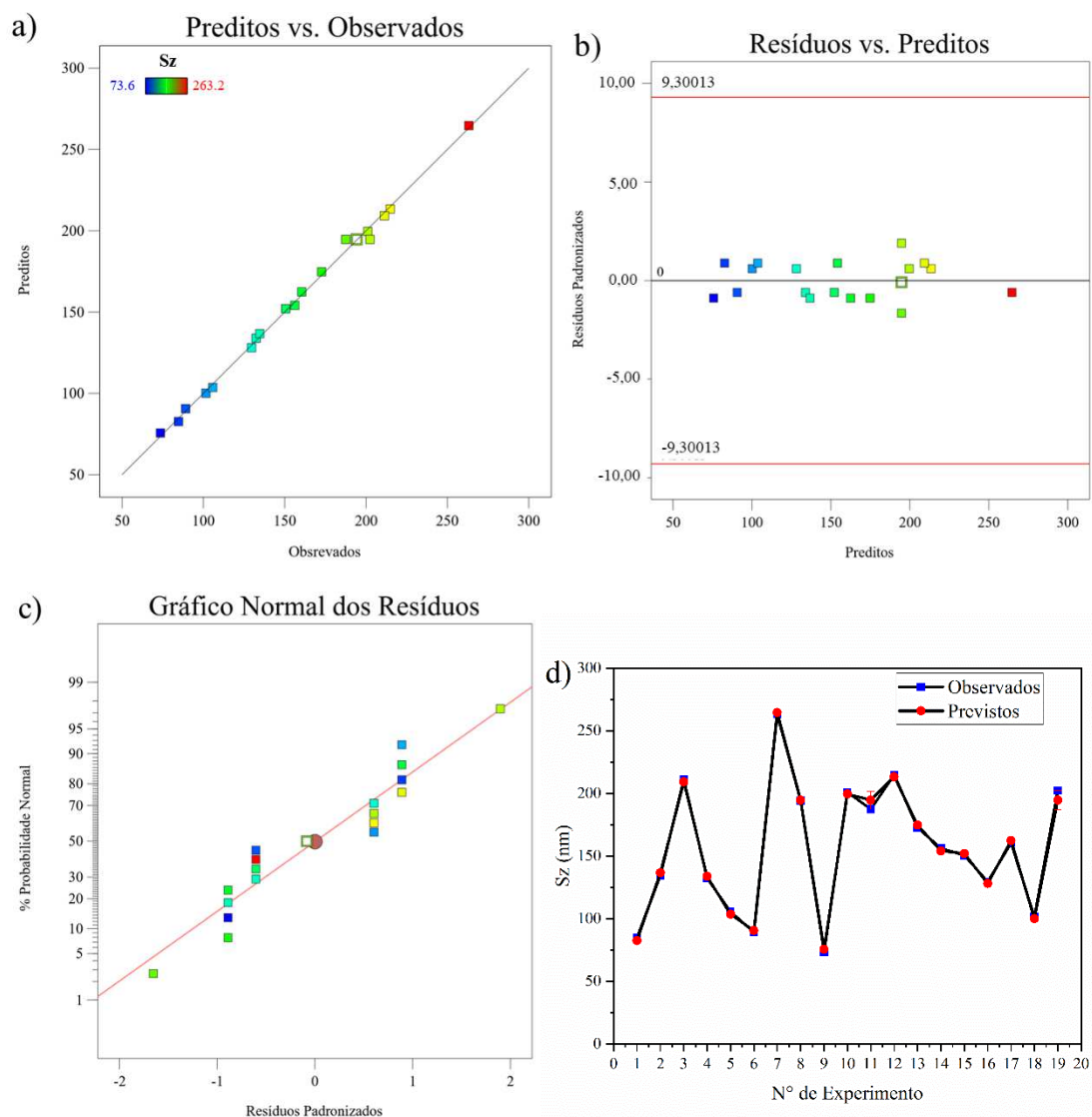
Ajustado $R^2 = 0,9966$

Previsto $R^2 = 0,9266$

Precisão Adeq=33,31

Fonte: O próprio autor

Figura 37: Figuras de diagnóstico para o modelo a) valores previstos vs reais b) gráfico residual c) probabilidade normal e d) real vs previsto para a resposta tamanho médio de partícula.



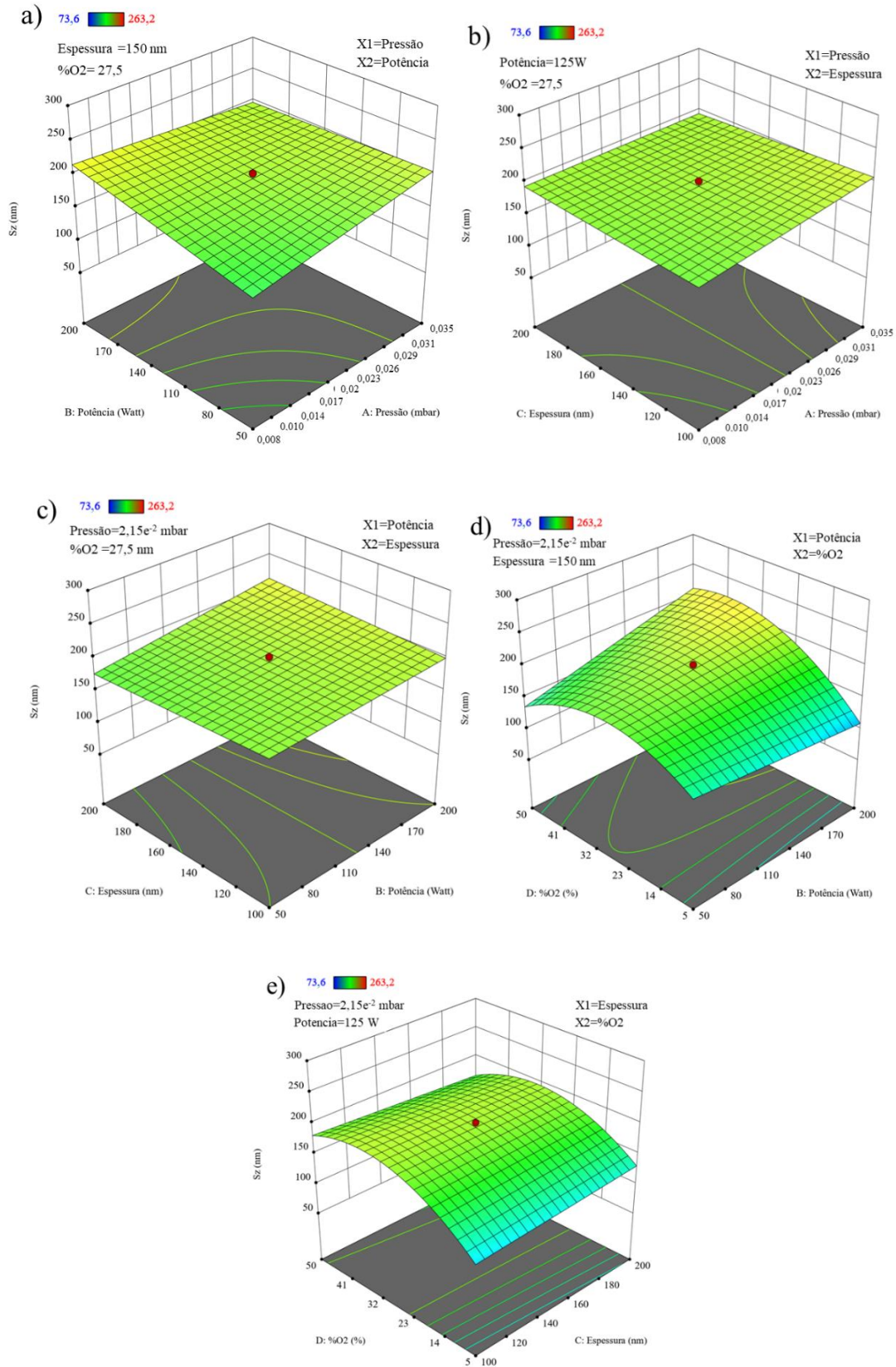
Fonte: O próprio autor

5.5.3 Superfície de resposta para tamanho médio de partícula (Sz)

A partir do modelo gerado na equação (17), podemos criar uma superfície de resposta para visualizar a evolução da resposta em função da variação dos parâmetros analisados. As curvas de resposta na Figura 38, mostram o comportamento da resposta tamanho médio de partícula em função dos diferentes níveis e parâmetros do planejamento experimental. A superfícies da Figura 38a apresentam claramente que a diminuição de potência e pressão é favorável para a diminuição do tamanho de partículas. No entanto, o efeito de interação pressão-potência (AB) parece ser mais significativo até

pressões e potências de $2,6 \times 10^{-2}$ mbar e 150 W respectivamente, e a partir destes valores somente o efeito principal da potência tende a ser relevante. As superfícies das Figura 38b até Figura 38c, apresentam a interação entre pressão e potência frente ao parâmetro espessura respectivamente, as superfícies planas exibem claramente a pouca influência destas interações na resposta. A Figura 38d até Figura 38e, apresenta o efeito das interações de potência e espessura frente a %O₂. A curvatura pronunciada das superfícies, exibe o efeito interdependente destes dois fatores sobre o (Sz), e claro que uma diminuição destes dois fatores favorece uma diminuição do tamanho das partículas. O incremento de pressão de oxigênio na deposição favorece a formação de moléculas grande e de menor mobilidade na superfície do substrato [109]. Pan et.al [53], mostraram que o tamanho de partículas em filmes de LiCoO₂ depositados por *sputtering* sobre substrato de Pt, aumenta com o aumento de potência. Átomos depositados a alta potência possuem alta energia cinética e na colisão com o substrato, essa energia se dissipa em forma de calor, resultando num aquecimento do substrato e aumento de tamanho de partícula [108]. Um resultado que está bem relacionado com o efeito da potência visto no diagrama de Pareto.

Figura 38: Superfície de resposta do tamanho médio das partículas em função de a) Pressão e Potência b) Pressão e Espessura c) Potência e Espessura d) Potência e %O₂ e) espessura e %O₂.

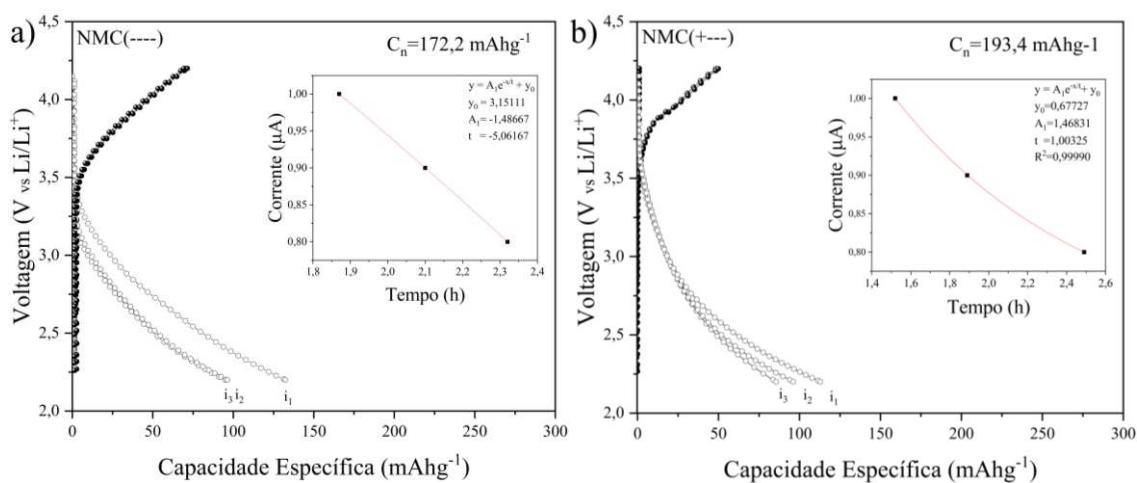


Fonte: O próprio autor

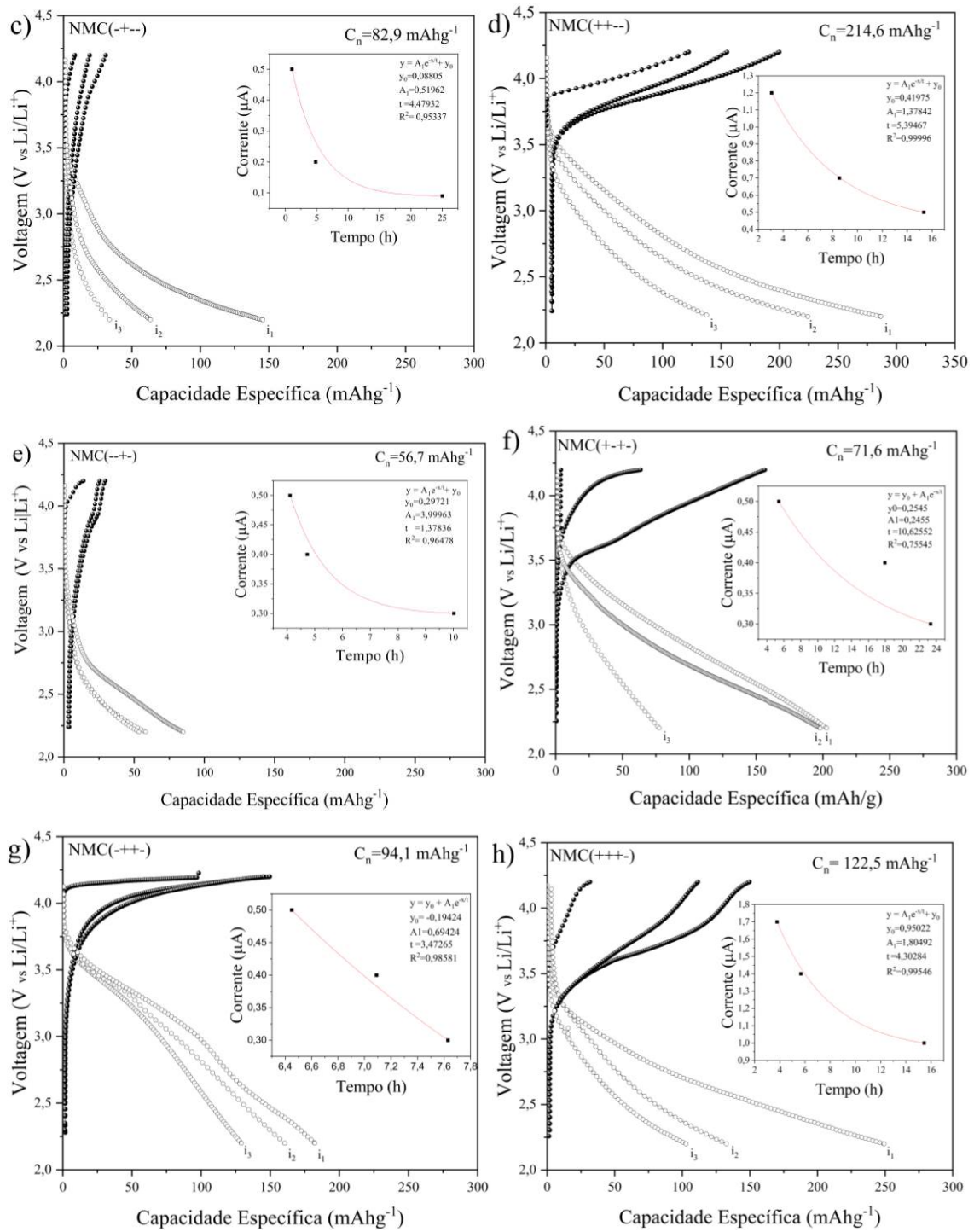
5.6 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS FILMES DE ÓXIDO TERNÁRIO.

A Figura 39 apresenta os ciclos cronopotenciométricos dos filmes ternários, numa faixa de potencial entre (2,20 - 4,20V vs Li|Li⁺), em três diferentes correntes de descarga. Observou-se uma diminuição da capacidade com o aumento da corrente de descarga, e todos os filmes mostraram um perfil de descarga inclinado, característico de materiais amorfos ou parcialmente cristalinos. Os valores de capacidade de descarga nominal (C5) são mostrados na Tabela 16. As amostras que apresentaram capacidade superior 150,0 mAh/g foram NMC (----), NMC (+---), NMC(---+), NMC(++--), NMC(++--) e NMC(0000), correspondem aproximadamente a 36.84% das medidas do planejamento. Os 63.15% dos filmes restantes, apresentaram uma capacidade entre 19,2 a 150,0 mAh/g. A maior capacidade de descarga foi o ensaio experimental NMC(++-- -) com 214,6 mAh/g.

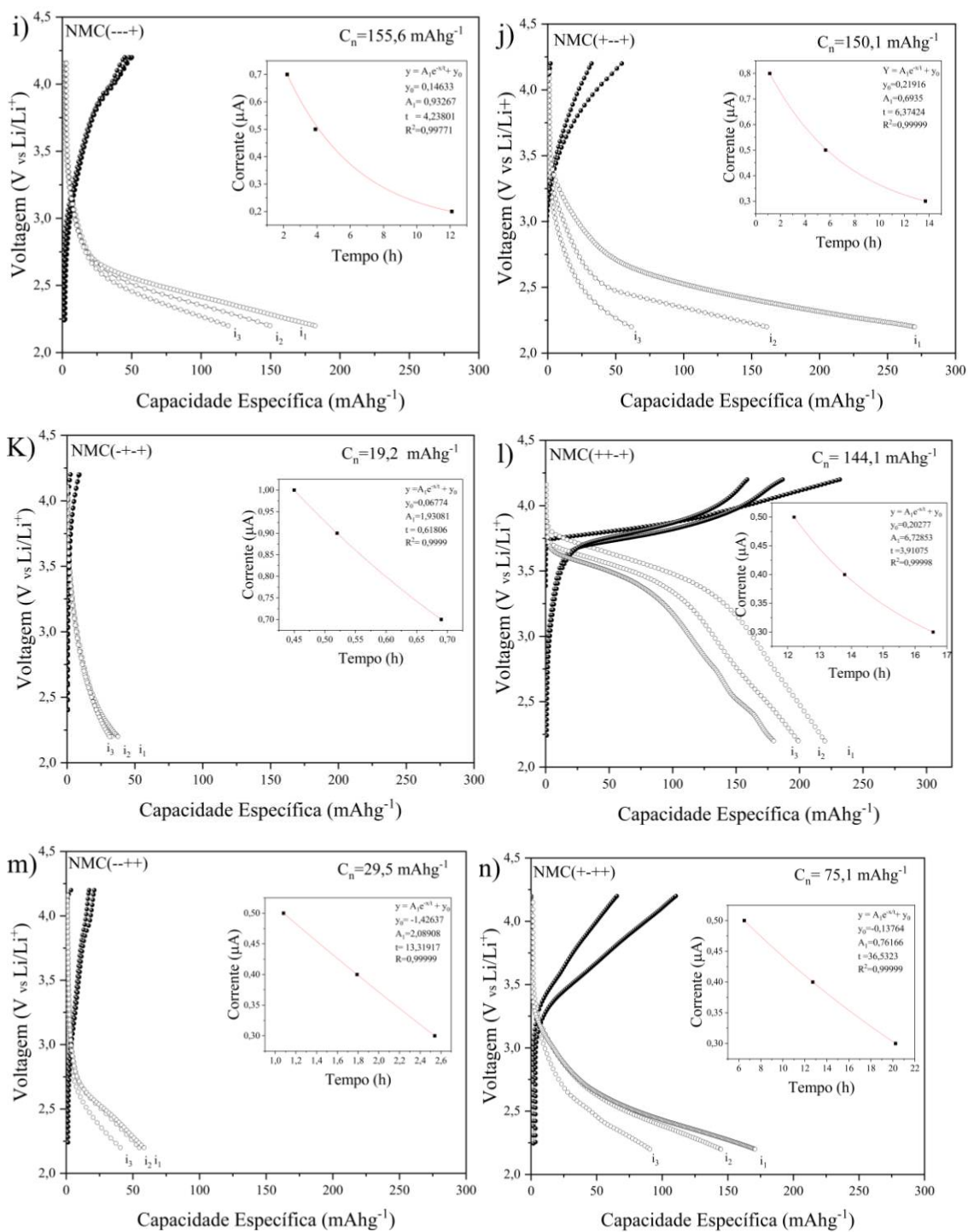
Figura 39: Ciclos cronopotenciométrico de carga e descarga de filmes ternários NMC, testados em três diferentes densidades de corrente.



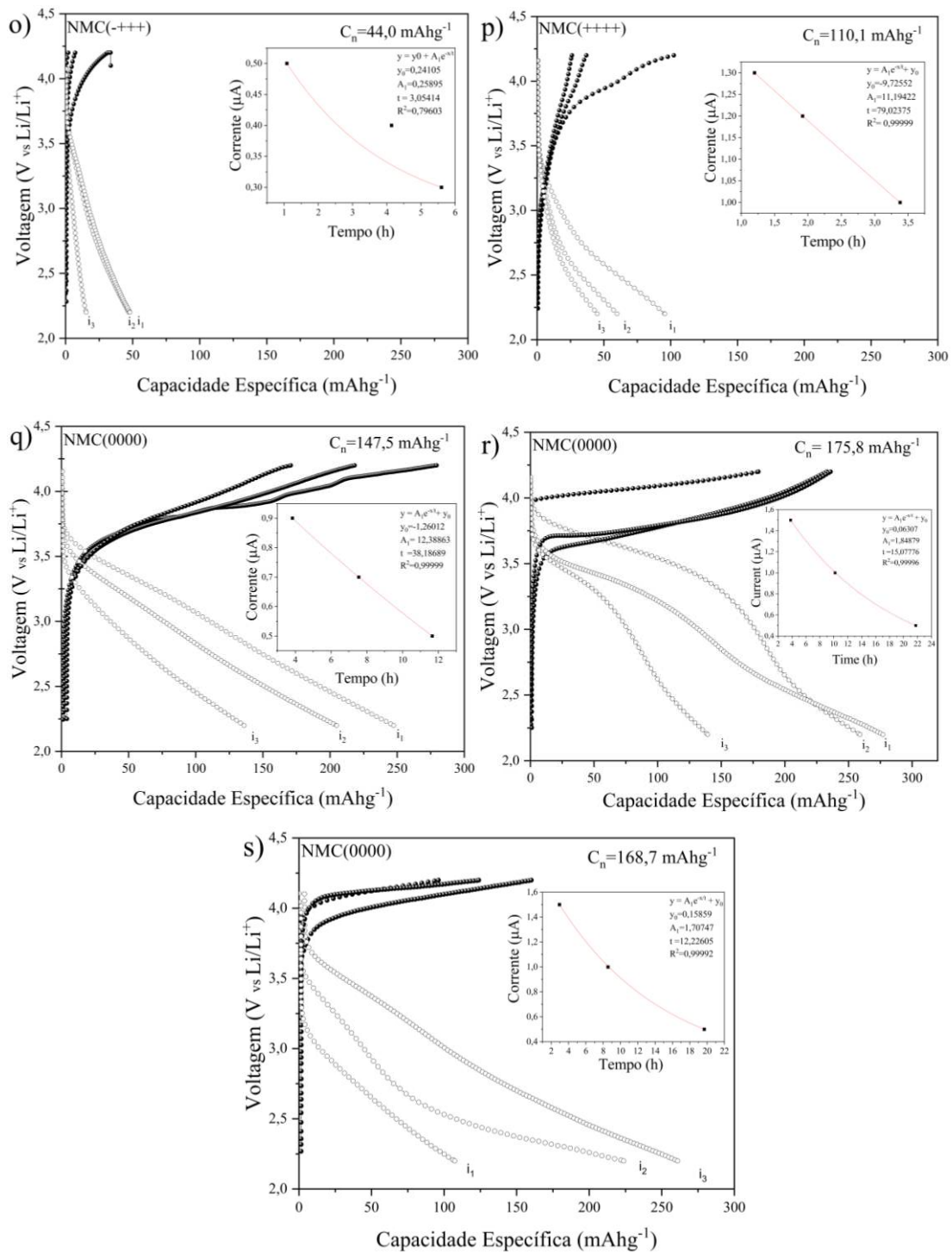
Continuação figura 39



Continuação figura 39



Continuação figura 39



Fonte: O próprio autor.

Tabela 16: Capacidade de descarga dos filmes ternários depositados sobre substrato flexível para cada condição experimental do planejamento 2^4 .

Amostras (A, B, C, D)	Capacidade (0,2C) mAh/g
NMC (----)	172,29
NMC (+---)	193,49
NMC (-+--)	82,93
NMC (++--)	214,67
NMC (--+-)	56,79
NMC (+-+-)	71,64
NMC (-++-)	94,03
NMC (++++-)	122,58
NMC (---+)	155,62
NMC (+--+)	150,08
NMC (-+-+)	19,20
NMC (++-+)	144,09
NMC (--++)	29,56
NMC (+-++)	75,14
NMC (-+++)	44,01
NMC (++++)	110,12
NMC(0000)	147,52
NMC(0000)	168,78
NMC(0000)	175,80

Fonte: O próprio autor

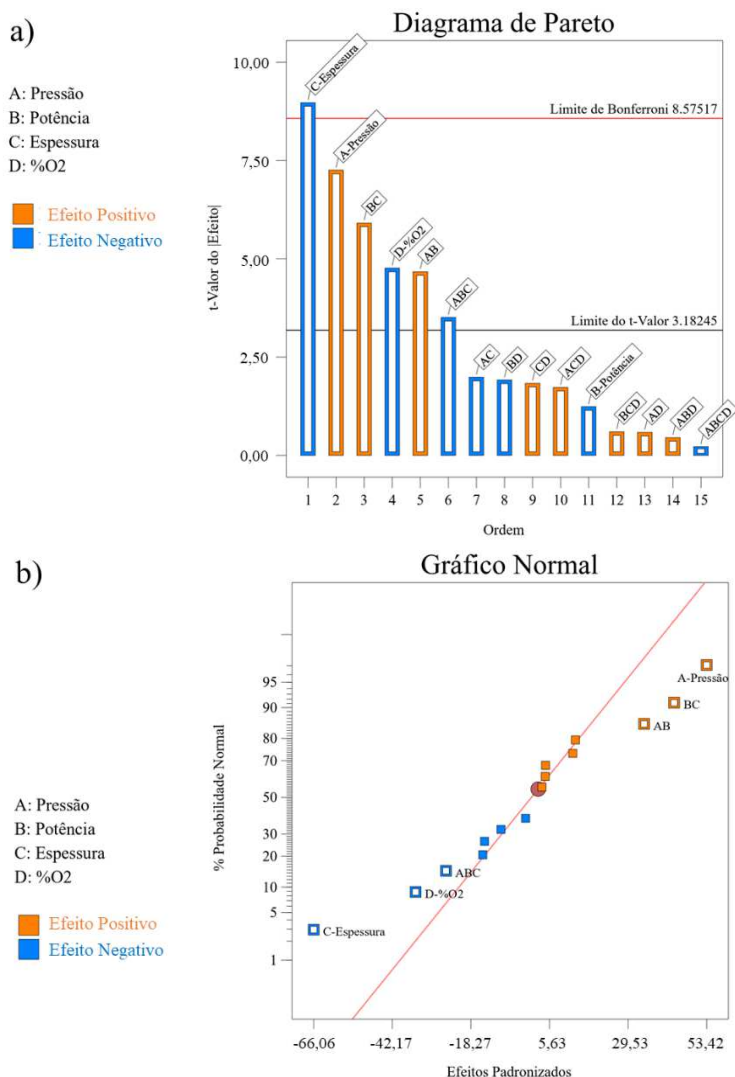
A Tabela 17 apresenta os valores quantitativos dos efeitos principais e de interação sobre a resposta capacidade de descarga nominal (C_n). O diagrama de Pareto e do gráfico normal, mostrados na Figura 40. Indicam que os efeitos estatisticamente significativos, a um nível de confiança de 95%, são aqueles em que o valor da distribuição *t-student* ($4,30265$) multiplicada pelo desvio padrão do efeito $S(\text{efeito}) > 31,4093$. Como pode ser visto na Figura 40b no gráfico normal, os efeitos que se desviam da tendência são espessura (C), pressão (A), %O₂ (D), potência-espessura (BC) e pressão-potência (AB), isso implica uma significância estatística maior. Observou-se a partir dos diagramas de Pareto, que os efeitos mais significativos e relevantes são os efeitos principais espessura (C), pressão (A) e %O₂ (D). Quase todos os efeitos de ordem superior não são significativos, exceto as interações potência-espessura (BC) e pressão-potência (AB) que se mostram estatisticamente significativos (ver diagrama de Pareto).

Tabela 17: Efeitos dos parâmetros de processo na capacidade de descarga nominal (Cn)

	Efeitos	Cn (mAh/g)
efeitos principais	Pressão (A)	53,42 ± 7,30
	Potência(B)	-9,12 ± 7,30
	Espessura (C)	-66,06 ± 7,30
	%O ₂ (D)	-35,07 ± 7,30
Efeitos de interação	Pressão- potencia (AB)	34,40 ± 7,30
	c-Espessura (AC)	-14,65 ± 7,30
	Pressão -Oxigênio (AD)	8,58 ± 7,30
	Potência-Espessura (BC)	43,52 ± 7,30
	Potência-%O ₂ (BD)	-14,12 ± 7,30
	Espessura-%O ₂ (CD)	13,52 ± 7,30
	Pressão-Potencia-Espessura (ABC)	-25,84 ± 7,30
	Pressão-Potencia-%O ₂ (ABD)	3,34 ± 7,30
	Pressão-Espessura-%O ₂ (ACD)	12,73 ± 7,30
	Potência-Espessura-%O ₂ (BCD)	4,43 ± 7,30
Pressão-Potencia-Espessura-%O ₂ (ABCD)	-1,63 ± 7,30	

Fonte: O próprio autor

Figura 40-Figuras ilustrativas para a) Diagrama de Pareto e b) Gráfico normal relacionado à resposta da Capacidade de Descarga nominal (Cn).



Fonte: Próprio autor

A diferença entre as capacidades nominais para os filmes ternários depositados sobre kapton, pode ser atribuída a vários fatores que competem simultaneamente e se relacionam diretamente com os fatores do planejamento. As características estruturais e morfológicas tem um papel fundamental na cinética de difusão dos íons de lítio [35], [167], já que o transporte de íons acontece através dos grão e limite de grãos, e esta assua vês dependem das condições ou métodos de deposição [45]. A influência marcada do fator espessura, implica uma difusão mais lenta do Li⁺ nos eletrodos mais grossos, já que estes possuem uma distância de difusão mais longa dentro da estrutura do material, pelo que sua resistência interna é maior em comparação aos

eletrodos mais finos. Além disso, isto pode resultar num potencial mais baixo, aumento de temperatura e uma baixa ciclabilidade [168].

Os efeitos de pressão e potência sobre a resposta (C_n), seriam melhor interpretados analisando um sistema de deposição com alta potência e baixa pressão, ou seja um sistema de deposição rápida. Neste sistema, os átomos *sputerados* do alvo possuem uma energia cinética alta, devido à sua alta potência, e a um grande livre caminho médio ocasionado pela baixa pressão. A interação entre estes dois fatores potência e pressão pode promover como resultado uma compactação e densificação dos filmes. Tem sido reportado que baixos coeficientes de difusão de íons de lítio em eletrodos de intercalação iônica está associado a uma morfologia superficial densa e pouco porosa, que dificulta o transporte dos íons [10], [115], [169]. Isto explicaria adequadamente os valores dos efeitos principais pressão e potência. Além disso, as películas depositadas a alta potência possuem uma orientação preferencial de crescimento [104] ou [101], planos cristalográficos que possuem uma menor impedância cátodo-eletrólito e facilitam a difusão do íon lítio [17].

5.6.1 Modelo Empírico de Capacidade de Descarga (C_n).

Para a análise dos dados obtidos na Tabela 16, foi utilizado um modelo polinomial para o ajuste das resposta (C_n). A equação (18) apresentada a seguir, representam a relação entre os parâmetros de deposição de *RF magnetron sputtering* e a capacidade de descarga nominal dos filmes ternários depositados sobre substrato flexível Kapton.

$$C_n = 164.03 + 26.71A - 33.03C - 17.54D + 17.20 AB - 7.32AC + 21.76BC - 7.06BD - 55.52 A^2 - 12.92ABC \quad (18)$$

A análise de variância (ANOVA) apresentada na Tabela 18, mostra que o valor F do Modelo de 24,71 implica que o modelo é significativo. Há apenas uma chance de 0,02% de que um valor F tão grande possa ocorrer devido ao ruído. O valor F de Falta de Ajuste de 1,27 implica que a Falta de Ajuste não é significativa em relação ao erro puro. O coeficiente de determinação ($R^2 = 0,9611$), indica um bom ajuste do modelo. O valor previsto de R^2 de 0,8181 estava em razoável concordância com o R^2 ajustado de 0,9222. A precisão adequada foi calculada dividindo a diferença entre a resposta máxima

prevista e a resposta mínima prevista pelo desvio padrão médio de todas as respostas previstas. Razões maiores que 4 são desejáveis. Neste caso em particular o valor foi de 15,36 que ficou bem acima de 4, o que indicou sinais adequados para usar este modelo para navegar no espaço de desenho experimental. Os dados experimentais e as previsões usando este modelo são apresentados na Figura 41a, indicando boa correlação, uma vez que os resultados experimentais estão próximos dos valores previstos pelo modelo. O gráfico de probabilidade normal da Figura 41b indica que os resíduos seguem uma distribuição normal. A distribuição aleatória dos resíduos Figura 41c, indica que o modelo proposto é adequado. A Figura 41d mostra a comparação dos valores previstos e os valores experimentais correspondentes. Observa-se que os valores previstos concordam intimamente com os valores experimentais.

Tabela 18: Análise de variância para resposta da capacidade de descarga (Cn).

Fonte	Soma de quadrados	df	Quadrado Médio	F-Valor	P-Valor Prob>F	Observações
Modelo	58219,47	9	6468,83	24,71	< 0,0001	Significante
A- Pressão	11415,85	1	11415,85	43,61	< 0,0001	Significante
C-Espessura	17457,02	1	17457,02	66,69	< 0,0001	Significante
D-%O ₂	4921,02	1	4921,02	18,8	0,0019	Significante
AB	4733,44	1	4733,44	18,08	0,0021	Significante
AC	858,49	1	858,49	3,28	0,1036	Significante
BC	7577,7	1	7577,7	28,95	0,0004	Significante
BD	797,78	1	797,78	3,05	0,1148	
A ²	7786,83	1	7786,83	29,75	0,0004	Significante
ABC	2671,34	1	2671,34	10,2	0,0109	Significante
Resíduos	2355,92	9	261,77			
Falta de Ajuste	1922,25	7	274,61	1,27	0,5094	Não Significante
Erro Puro	433,68	2	216,84			
Total SS	60575,39	18				

$R^2 = 0,9611$

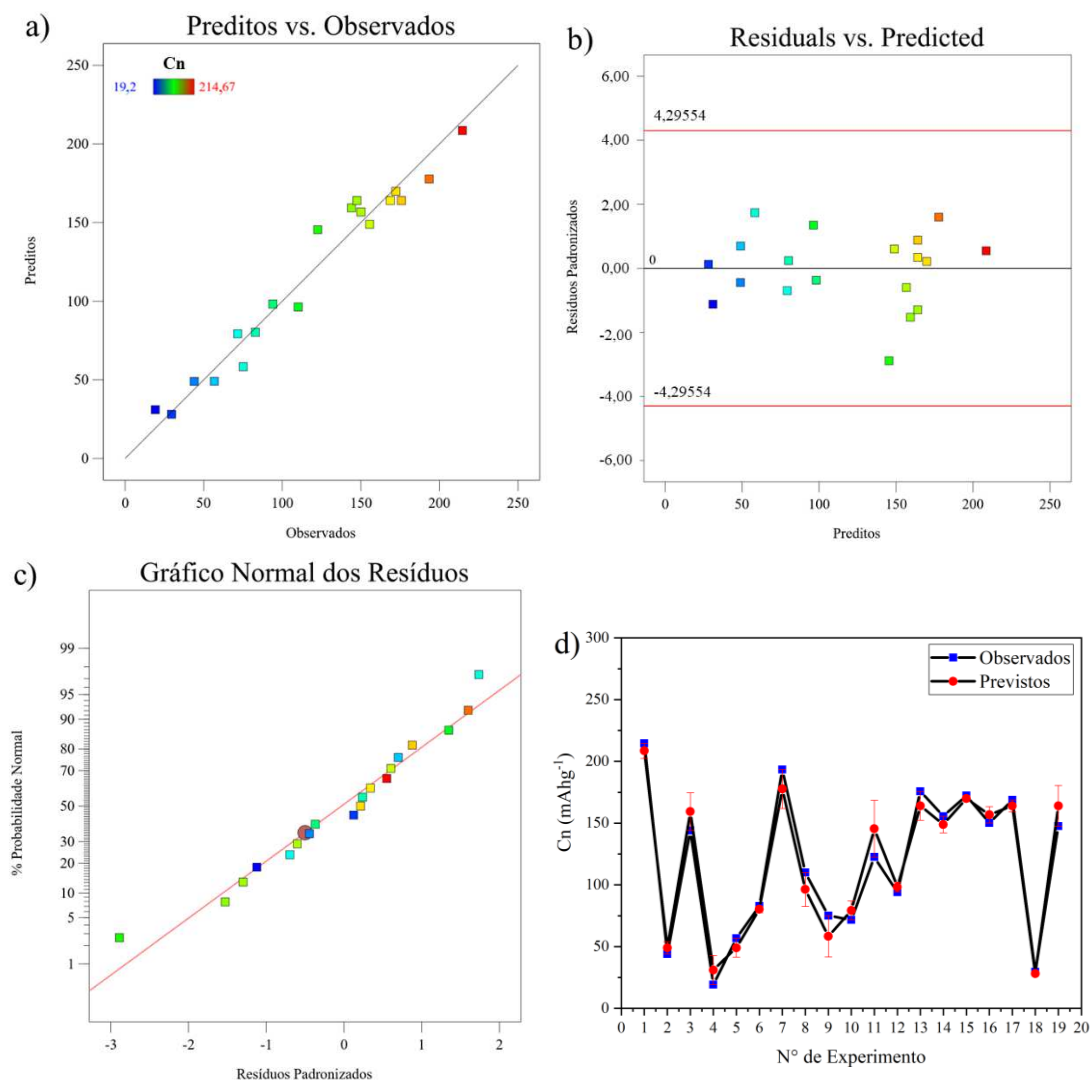
Ajustado $R^2 = 0,9222$

Previsto $R^2 = 0,8181$

Precisão Adeq = 15,3695

Fonte: O próprio autor.

Figura 41: Figura de diagnóstico para o modelo a) valores preditos Vs reais b) gráfico residual e c) probabilidade normal para a resposta capacidade (Cn).



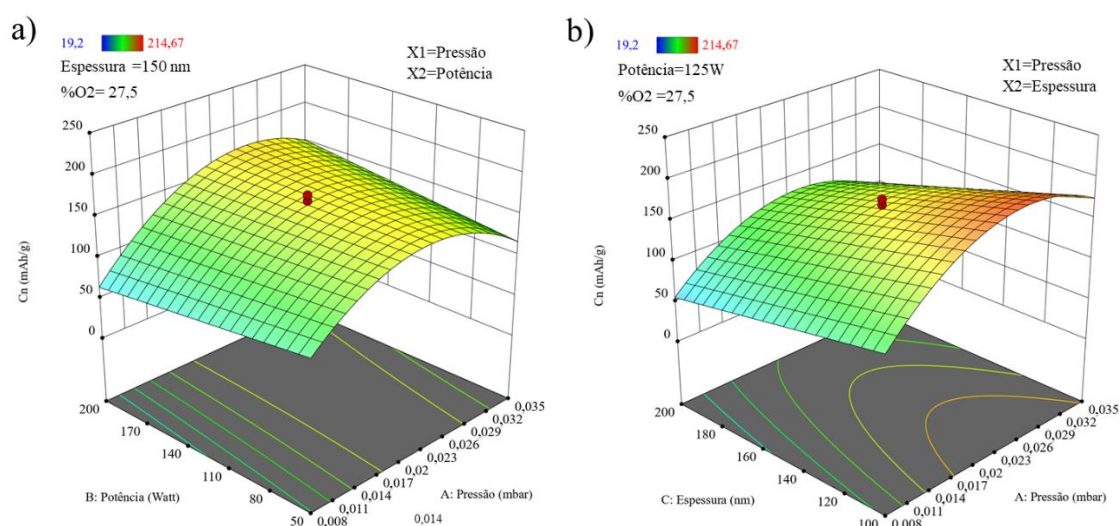
Fonte: O próprio autor

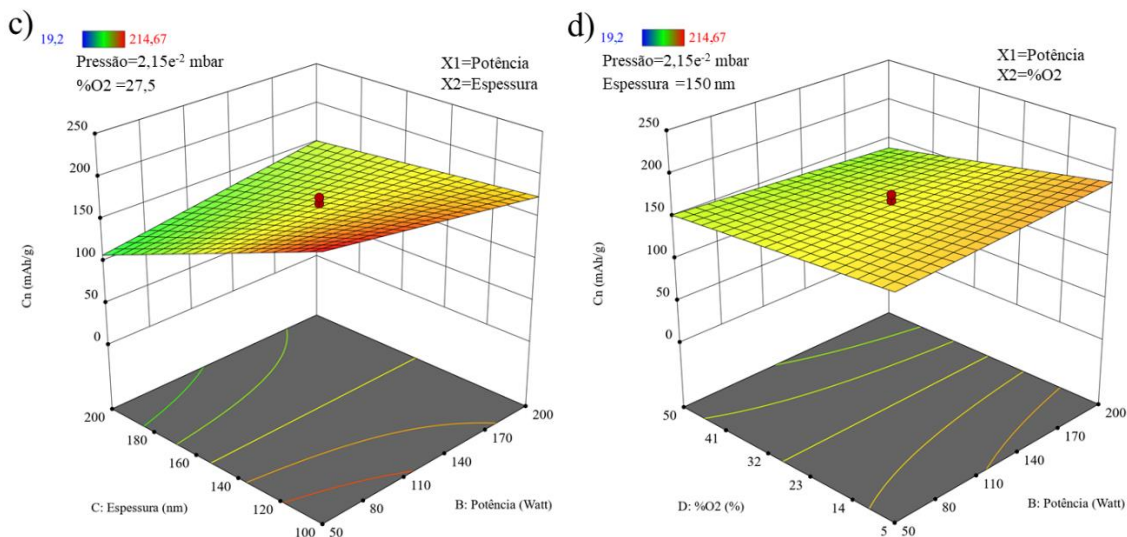
5.6.2 Superfície de resposta para capacidade de descarga nominal

A partir do modelo gerado na equação (18), podemos criar uma superfície de resposta para visualizar a evolução da resposta em função da variação dos parâmetros analisados. A Figura 42 mostra a influência dos parâmetros de deposição por *RF magnetron Sputtering*, sobre a capacidade de carga nominal dos filmes ternários. A curvatura das superfícies da Figura 42a até a Figura 42c mostram a interação sinérgica entre esses fatores, revelam que a capacidade aumenta com o aumento de pressão, diminuição da potência e diminuição da espessura combinado com uma porcentagem baixo de pressão parcial de oxigênio durante o processo de deposição. O aumento da

capacidade de descarga com a diminuição da potência pode estar associado ao fato de que filmes amorfos terem menor resistência à transferência de carga [122]. No entanto, esta baixa cristalinidade conduz a uma baixa ciclabilidade. A quantidade de oxigênio durante a deposição faz com que as partículas pulverizadas do alvo percam energia cinética, devido às colisões com os íons do gás ionizado [170], [171], gerando baixa mobilidade na superfície do substrato. Essa mobilidade reduzida promove uma superfície mais rugosa, com alta porosidade e baixa densidade [114]. O aumento de capacidade com a diminuição de espessura pode estar relacionado com um equilíbrio mais rápido do lítio dentro da estrutura e combinada com uma rápida difusão [116]. Parece que a capacidade dos filmes depende do tipo de morfologia, orientação preferencial de crescimento e espessura, isto se deve principalmente ao fato de filmes com características morfológicas de "Pinos" terem melhor capacidade de carga, embora a rugosidade promova uma área maior de contato entre o eletrólito e a superfície do filme, este não é um fator determinante, pois foi observado que filmes menos rugosos apresentam maior capacidade.

Figura 42: Superfície de Resposta mostrando as interações entre as variáveis que afetam a Capacidade de Descarga. a) Pressão e Potência, b) Pressão e Espessura, c) Pressão e %O₂, d) Espessura e Potência e e) %O₂ e Potência.





Fonte: O próprio autor.

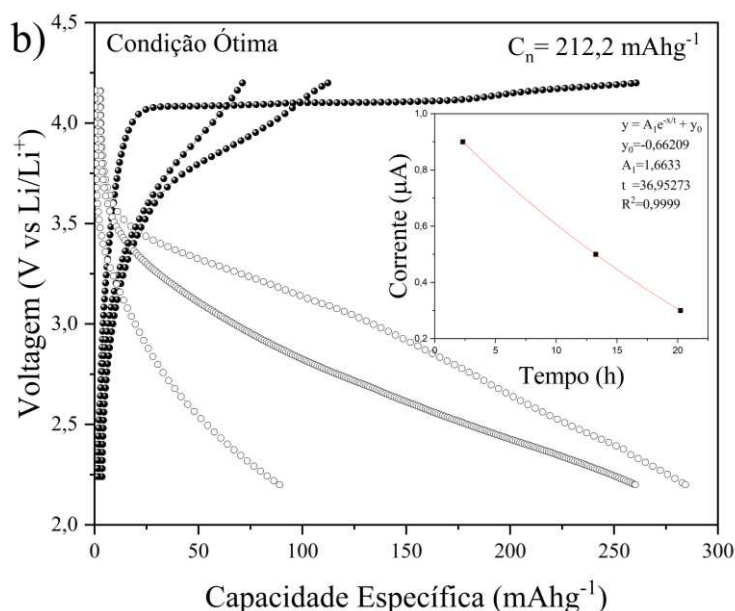
5.6.3 Otimização da capacidade de descarga.

A metodologia da função de desejabilidade foi usada para otimizar os parâmetros e encontrar a resposta máxima. Os valores da função desejabilidade (d) variam entre (0-1), se o valor de $d = 0$ indica que a resposta é totalmente inaceitável e se $d = 1$ a resposta é exatamente o valor desejado. O método da função de desejo é usado para encontrar várias soluções que permitem a otimização da capacidade dos filmes ternários sobre substrato flexível, sendo o valor desejado a capacidade máxima encontrada no planejamento. A Figura 43 apresenta os resultados da análise de desejabilidade com o fim de maximizar a capacidade (Cn). As condições otimizadas de respostas máximas para a capacidade são obtidas nas condições experimentais de pressão, potência, espessura e %O₂ ilustradas na figura. Os valores de desejabilidade apresentados mostram claramente que a desejabilidade para a alta capacidade segue o mesmo comportamento das superfícies de resposta da Figura 42. Esta condição de alta capacidade, se caracteriza por uma morfologia de “pins”, que promove uma baixa rugosidade, mas alta área de contato entre o eletrólito y a superfície do filme. A estrutura do filme parcialmente cristalina com orientações [101] e [104] que permitem uma alta difusão de íons de lítio. Para comprovar a eficácia do modelo e sua veracidade, foi realizado um experimento com as condições experimentais previstas pela função de desejabilidade e ilustrado na Figura 43b. A condição experimental mostrou um valor muito perto da capacidade máxima prevista pelo modelo e seu valor foi de 212,22 mAh g⁻¹.

Figura 43: a) Tabela para a condição ótima de capacidade de descarga e b) verificação experimental do modelo.

a)

<i>Condição Ótima para Capacidade de Descarga (Cn)</i>	
<i>Pressão (mbar)</i>	$2,98 \times 10^{-2}$
<i>Potência (W)</i>	200
<i>Espessura (nm)</i>	100
<i>%O₂ (%)</i>	8,30
<i>Capacidade prevista</i>	214,69



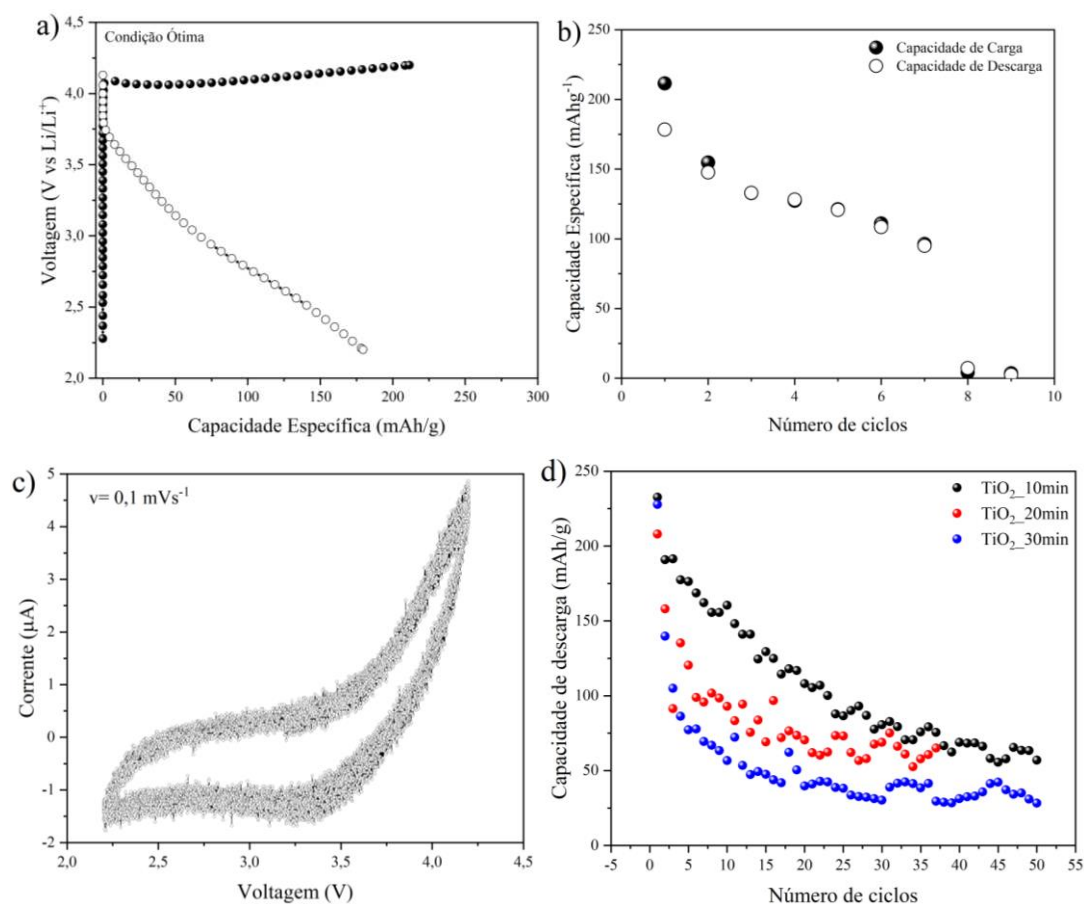
Fonte: O próprio autor

5.7 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DA CONDIÇÃO ÓTIMA

A Figura 44 apresenta as características eletroquímicas do filme depositado nas condições ótimas previstas pelo planejamento. A Figura 44a apresenta as curvas iniciais de carga-descarga do filme depositado sobre o substrato flexível, o perfil de descarga inclinado indica um filme parcialmente cristalino [104], [172], [173]. O rendimento de ciclos para este filme é apresentado na Figura 43b. O filme foi ciclado à uma taxa de carga-descarga nominal de 0,2C durante 50 ciclos. Para o primeiro ciclo, observa-se uma capacidade de aproximadamente 180 mAh/g que representa um erro do

16% respeito a valor indicado pelo modelo. No entanto, observou-se uma alta taxa de perda de capacidade por ciclo, superior ao 45% da capacidade inicial nos primeiros 7 ciclos associado principalmente a degradação do filme por reações secundárias e de coesão de partículas primárias na superfície do filme [174], ocasionados principalmente pela alta pressão de deposição. O rendimento cíclico de materiais NMC está diretamente relacionado com a cinética de degradação que promove um aumento de impedância, passivação da superfície por decomposição do eletrólito e portanto de perda de capacidade [174]–[176]. A Figura 43c apresenta os gráficos de voltametria cíclica (CV) entre (2,2-4,2) V. O gráfico ilustrado na figura mostra que os picos anódico e catódico são amplos, devido principalmente à sua estrutura parcialmente amorfa. Como forma de avaliar se a perda de capacidade de descarga estaria associada a degradação, foi depositada, como alternativa para solucionar este problema de degradação no filme e melhorar o rendimento eletroquímico sem a necessidade de tratamento térmicos, uma película fina de TiO_2 sobre a superfície dos filmes de NMC. Protegendo o filme da degradação, da corrosão, e mantendo sua alta capacidade como foi reportado por vários autores [177], [178]. O gráfico da Figura 43d apresenta os filmes depositados nas condições ótimas, com uma capa protetora de TiO_2 de 10, 20 e 30 min de deposição respectivamente. Esta película foi depositada a uma baixa potência de 75 W e alta pressão para suprimir os efeitos do bombardeio sobre as características superficiais do filme NMC. Pode-se observar que a película protetora melhorou significativamente o rendimento de ciclos dos filmes. Para os três casos a alta taxa de diminuição da capacidade é observada devido principalmente à baixa cristalinidade do filme e não à reações secundárias entre a superfície do filme e o eletrólito. O melhor rendimento de ciclos se encontrou com um tempo de deposição de 10 min, isto possivelmente devido à que com o aumento da espessura da capa de TiO_2 , aumenta a resistência a transferência de carga [177], [179].

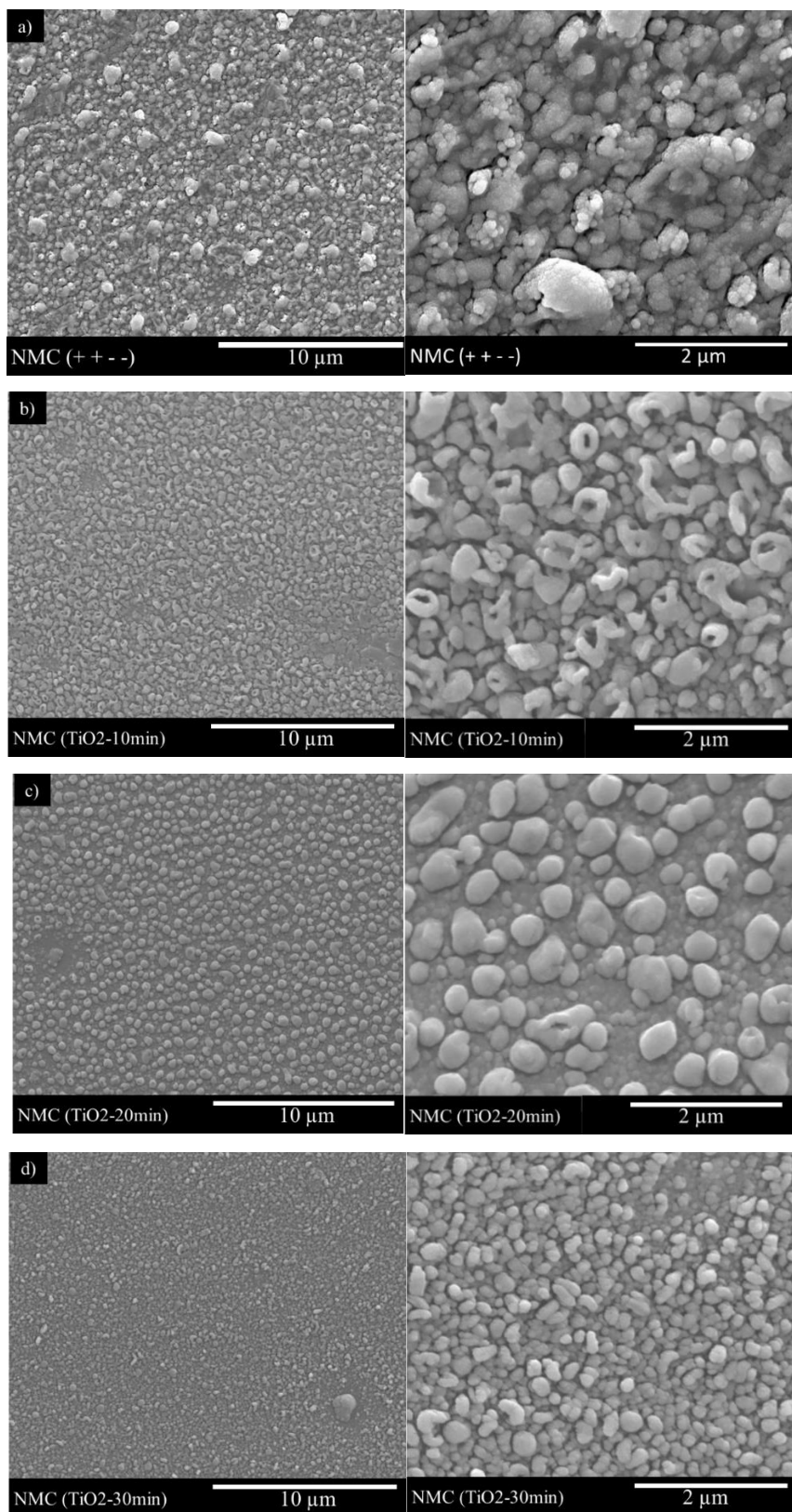
Figura 44-Caracterização eletroquímica da condição ótima.



Fonte: O próprio autor

A morfologia das partículas superficiais dos filmes NMC e as possíveis mudanças ocasionadas pela deposição de TiO₂ foram investigadas por análise microscopia eletrônica de varredura. Na Figura 45 a–d se mostra uma comparação entre partículas superficiais dos filmes em diferentes tempos de deposição para a camada protetora de TiO₂. Observa-se que com o aumento da espessura da camada protetora, resultou num aumento do tamanho médio de partícula, o que explicaria a queda da capacidade com o aumento dos ciclos, devido a um aumento na resistência a transferência de cargas. Esse aumento no tamanho de partícula pode estar relacionado a coalescência dos átomos de Ti-O na superfície do filme, gerando um filme de TiO₂ de estrutura amorfo sobre a estrutura parcialmente cristalina do filme NMC com orientação preferencial [104].

Figura 45: Imagens das microscopias eletrônicas de varredura para os filmes ternários com camada protetoras de TiO₂ a) Amostra NMC(++-) b) TiO₂ por 10min c) TiO₂ por 20min e d) TiO₂ por 30min.



Fonte: O próprio autor

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho, a correlação entre os parâmetros de deposição de *RF magnetron sputtering* e a resposta estrutural, química, morfológica e eletroquímica de filmes finos de óxido de metal de transição sobre um substrato flexível foram analisadas por meio de um planejamento fatorial de experimentos.

Os filmes exibiram a mesma composição elementar do alvo da pulverização catódica, principalmente devido à incorporação de oxigênio durante a deposição, o que não se torna um fator relevante nas características eletroquímicas dos filmes.

A alta capacidade de descarga foi obtida dentro da janela potencial convencionalmente utilizada no LIB e sem a necessidade de tratamentos térmicos adicionais. A alta pressão, baixa potência, baixa espessura e baixa porcentagem de pressão parcial de oxigênio são adequadas para obtenção de alta capacidade. Esta condição experimental demonstrada pelos efeitos e pelas superfícies de respostas sobre a capacidade, indicam claramente que as características adequadas que os filmes devem apresentar para uma alta capacidade são:

1- Baixa densidade e alta porosidade, obtida em condições de depósito de alta pressão e baixa energia cinética de átomos pulverizados (zona I de thorton).

2- Textura preferencial com orientação 101 e 104, este tipo de crescimento nos filmes promove uma maior difusão dos íons lítio dentro da estrutura

3- Características morfológicas dos pinos, que geram uma maior área de contato entre o eletrólito e o filme, promovendo uma maior difusão dos íons de lítio.

Apesar da alta capacidade de carga, os filmes otimizados apresentaram baixa retenção de carga com a ciclagem eletroquímica, porém camadas superficiais de proteção mostraram-se ser um caminho promissor para conferir estabilidade aos eletrodos.

A modelagem de todas as respostas estudadas, permitiu a reprodutibilidade das condições ótimas e correlacionou adequadamente a interdependência entre parâmetros de deposição nas características físicas e químicas de filmes finos ternários depositados sobre substrato flexível. Estes resultados facilitam o estudo de filmes com características particulares, determinadas pelos pesquisadores antes do processo de deposição a partir dos modelos propostos neste trabalho. A análise

quantitativa da influência das Variáveis nas respostas, permite descrever rotas para obter o máximo rendimento eletroquímico e mecânico de eléctrodos flexíveis em microbaterias, permitindo a otimização dos materiais ativos.

A otimização da capacidade de carga eletroquímica dos filmes de NMC são promissores para o desenvolvimento e inovações no campo da miniaturização das fontes de energia elétrica recarregáveis, com potencial aplicação em diversos setores da sociedade, com contribuições significativas à qualidade de vida e bem estar social.

7 PRODUÇÃO CIENTÍFICA

7.1 Artigos publicados.

Daniel Andres Sanchez Lopez, Luciana Gomes Chagas, Aline Domingues Batista, Maria Gabriella Detone Guaita, Luís Henrique Cardozo Amorin, Paulo Rogério Catarini da Silva, Gustavo Yamanishi, Dimas Augusto Morozin Zaia, Henrique de Santana & Alexandre Urbano (2021). *Effect of RF magnetron sputtering parameters on the optimization of the discharge capacity of ternary lithium oxide thin films*. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **32**, 17462–17472. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10854-021-06278-7>.

7.2 Artigos submetidos.

Daniel Andres Sanchez Lopez, Luís Guilherme Stocco da Silva, Gustavo Yamanishi, Luís Henrique Cardoso Amorin, Luan Camargo, Luiz Henrique Dall Antonia, Alexandre Urbano. *Dark TiO_x Thin Films, the effect of the sputtering power on the photo activity performance*. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*.

7.3 Artigos em elaboração.

Daniel Andres Sanchez Lopez & Alexandre Urbano. *Influence of RF magnetron sputtering deposition parameters on the optimization of ternary lithiated oxide thin films deposited on flexible Kapton substrate*.



Effect of RF magnetron sputtering parameters on the optimization of the discharge capacity of ternary lithium oxide thin films

Daniel Andres Sanchez Lopez¹, Luciana Gomes Chagas², Aline Domingues Batista², Maria Gabriella Detone Gualta², Luis Henrique Cardozo Amorim³, Paulo Rogério Catarini da Silva¹, Gustavo Yamanishi¹, Dimas Augusto Morozin Zala², Henrique de Santana², and Alexandre Urbano^{1,*}

¹Department of Physics, State University of Londrina (UEL), Londrina, Paraná, Brazil

²Department of Chemistry, State University of Londrina (UEL), Londrina, Paraná, Brazil

³Johnson Matthey, Blount's Court, Reading RG4 9NH, UK

⁴Institute of Science, Technology and Innovation, Federal University of Bahia (UFBA), Camaçari, Brazil

Received: 24 March 2021

Accepted: 26 May 2021

Published online: 4 June 2021

© The Author(s), under exclusive license to Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2021

ABSTRACT

The increasing demand for lithium-ion batteries has stimulated the investigation of new compounds in order to reduce the costs and the toxicity of their cathodes. Materials constituted of ternary lithiated oxide compounds are a successful alternative to cobalt-rich cathodes. The main disadvantage of ternary compound materials (TCM) is that the maximum amount of electrical charge is only achieved at high redox potentials, a limiting factor if we consider the current development in electrolyte technology. In this work, we investigated the influence of sputtering deposition parameters on the charge capacity of TCM thin films, restraining their electrochemical potential to conventional values. To do so, we analyzed the impact that small changes in crystalline and morphological structures have on the charge capacity at low cell potentials. For this, we performed the RF magnetron sputtering of TCM thin films and carried out a factorial design of experiments to investigate their electrochemical properties, while limiting the charging potential to 4.20 V vs. Li/Li⁺. The films were deposited onto a rigid and conductive substrate with different parameters (power and pressure at room temperature). Electrochemical results showed that the discharge capacity is strongly influenced by the deposition parameters, reaching 250 mA h g⁻¹ even at 4.20 V vs. Li. This value is superior to the ones of the conventional cathode and the bulk ternary oxides. Both deposition

Dark TiO_x Thin Films, the effect of the sputtering power on the photo activity performance.

Daniel Andres Sanchez Lopez¹, Luis Guilherme Stocco da Silva², Gustavo Yamanishi¹, Luis Henrique Cardozo Amorim³, Luan Camargo², Alexandre Urbano¹

¹ Department of Physics, State University of Londrina (UEL), Londrina, Paraná, Brazil

² Department of Chemistry, State University of Londrina (UEL), Londrina, Paraná, Brazil

³ Institute of Science, Technology and Innovation, Federal University of Bahia (UFBA), Camaçari, Bahia, Brazil

Corresponding authors: daniel.andres.sanchez@uel.br and aurbano@uel.br

Abstract

Currently, humanity's challenges go in the development of materials that act in environmental preservation and remediation. In this context, TiO₂ has been reported as a promising material for decreasing carbon emissions and treating environmental pollutants. However, its high bandgap value restricts the production of electron pair efficiency to the ultraviolet region. A strategy that has been used to decrease the band gap energy of TiO₂, increasing its efficiency in the visible spectrum, is the creation of intermediate states with the inclusion of defects. Because it is highly absorbent in the visible light region, the material has been called dark or black TiO₂. The technique of producing thin films by sputtering is suitable for producing sub-stoichiometric films with defects, ideal for producing dark TiO₂. We will show in this work that sputtering deposition variables are key to control structural defects and oxygen vacancies in TiO₂ thin films, resulting in dark TiO_x thin films, allowing this type of semiconductor to be applied as a photoelectric material in the visible spectrum. A growth model of dark TiO_x thin films by RF reactive Magnetron Sputtering will be presented. The films were deposited varying the oxygen partial atmosphere and the deposition power. A high base pressure of 5×10^{-5} mbar was shown to be necessary for the inclusion of hydroxyl groups for both hydrogenation and oxygen reduction. Several techniques were used to characterize the optical, structural, and photoelectric properties. It was found that deposition power, oxygen flow, and the reduction of atmosphere were key parameters in obtaining dark TiO_x, controlling its optical and photoelectric properties. Dark TiO₂ thin films have a band gap energy value of 1.42 eV, 50% lower than anatase TiO₂ of 3.02 eV. It is observed that an excess power of the RF sputtering plasma results in a metallic titanium film, consequently conductive, and that low powers result in transparent films with intermediate band gap values (2.04 eV). These results reveal the interdependence between these three factors: power, ratio (Ar/O₂), and reducing atmosphere, essential parameters for obtaining and optimizing dark TiO_x thin films. Dark films showed high efficiency of photogeneration of electric current in the visible spectrum range, presenting great potential for applications in sectors of light converting devices, such as photovoltaics or photocatalytic, both technologies that are promising to help reduce carbon emissions to zero.

REFERÊNCIAS

- [1] X. Zuo, C. Fan, X. Xiao, J. Liu, and J. Nan, “High-voltage performance of LiCoO₂/graphite batteries with methylene methanedisulfonate as electrolyte additive,” *J. Power Sources*, vol. 219, pp. 94–99, 2012.
- [2] A. Kraytsberg, Y. Ein-Eli, A. Kraytsberg, and Y. Ein-Eli, “Higher, stronger, better ... A review of 5 volt cathode materials for advanced lithium-ion batteries,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 2, no. 8, pp. 922–939, 2012.
- [3] K. Shang, J. Gao, X. Yin, Y. Ding, and Z. Wen, “An Overview of Flexible Electrode Materials/Substrates for Flexible Electrochemical Energy Storage/Conversion Devices,” *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 2021, no. 7, pp. 606–619, 2021.
- [4] W. L. Hong and L. Y. Lin, “Studying the substrate effects on energy storage abilities of flexible battery supercapacitor hybrids based on nickel cobalt oxide and nickel cobalt oxide@nickel molybdenum oxide,” *Electrochim. Acta*, vol. 308, pp. 83–90, 2019.
- [5] Q. Xia *et al.*, “Tunnel Intergrowth Li_xMnO₂ Nanosheet Arrays as 3D Cathode for High-Performance All-Solid-State Thin Film Lithium Microbatteries,” *Adv. Mater.*, vol. 33, no. 5, pp. 1–11, 2021.
- [6] F. Peng *et al.*, “Highly crystalline sodium manganese ferrocyanide microcubes for advanced sodium ion battery cathodes,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 7, no. 39, pp. 22248–22256, 2019.
- [7] X. Bie, K. Kubota, T. Hosaka, K. Chihara, and S. Komaba, “Synthesis and electrochemical properties of Na-rich Prussian blue analogues containing Mn, Fe, Co, and Fe for Na-ion batteries,” *J. Power Sources*, vol. 378, no. December 2017, pp. 322–330, 2018.
- [8] L. Zhang, P. X. Zhang, Z. Z. Fan, X. Z. Ren, D. Y. Zhang, and K. Liu, “Synthesis of LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ Composite Powders by Solid State Reaction,” *Adv. Mater. Res.*, vol. 158, pp. 262–272, 2010.
- [9] Y. Dai and V. Srinivasan, “On Graded Electrode Porosity as a Design Tool for Improving the Energy Density of Batteries,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 163, no. 3, pp. A406–A416, 2016.
- [10] G. Ye, W. Tong, X. Liu, X. Song, J. Zhou, and X. Zhou, “An analytical method

- for the optimization of pore network in lithium-ion battery electrodes,” *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 149, no. 2016, pp. 226–234, 2019.
- [11] T. Kim and Y. Kim, “Investigation of the processing conditions for the synthesis of rod-shaped LiCoO₂,” *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 124, no. 7, pp. 1–8, 2018.
- [12] A. T. Kutbee, M. T. Ghoneim, S. M. Ahmad, and M. M. Hussain, “Free-form flexible lithium-ion microbattery,” *IEEE Trans. Nanotechnol.*, vol. 15, no. 3, pp. 402–408, 2016.
- [13] Q. Liu *et al.*, “The First Flexible Dual-Ion Microbattery Demonstrates Superior Capacity and Ultrahigh Energy Density: Small and Powerful,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 30, no. 38, pp. 1–10, 2020.
- [14] M. S. Balogun *et al.*, “High power density nitridated hematite (α -Fe₂O₃) nanorods as anode for high-performance flexible lithium ion batteries,” *J. Power Sources*, vol. 308, pp. 7–17, 2016.
- [15] K. Amin *et al.*, “A Carbonyl Compound-Based Flexible Cathode with Superior Rate Performance and Cyclic Stability for Flexible Lithium-Ion Batteries,” *Adv. Mater.*, vol. 30, no. 4, pp. 1–8, 2018.
- [16] J. F. Ribeiro *et al.*, “Lithium cobalt oxide crystallization on flexible polyimide substrate,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 27, no. 1, pp. 631–636, 2016.
- [17] S. J. Turrell, S. Zekoll, J. Liu, C. R. M. Grovenor, and S. C. Speller, “Optimization of a potential manufacturing process for thin-film LiCoO₂ cathodes,” *Thin Solid Films*, vol. 735, no. February, p. 138888, 2021.
- [18] C. Julien, A. Mauger, K. Zaghib, and H. Groult, “Optimization of layered cathode materials for lithium-ion batteries,” *Materials (Basel)*, vol. 9, no. 7, 2016.
- [19] J. Trask *et al.*, “Optimization of 10-Mm, sputtered, LiCoO₂ cathodes to enable higher energy density solid state batteries,” *J. Power Sources*, vol. 350, pp. 56–64, 2017.
- [20] X. Zuo, C. Fan, X. Xiao, J. Liu, and J. Nan, “High-voltage performance of LiCoO₂/graphite batteries with methylene methanedisulfonate as electrolyte additive,” *J. Power Sources*, vol. 219, pp. 94–99, 2012.
- [21] B. N and D. H, “Review on Synthesis, Characterizations, and Electrochemical Properties of Cathode Materials for Lithium Ion Batteries,” *J. Mater. Sci. Eng.*, vol. 5, no. 4, 2016.

- [22] J. Zhang *et al.*, “Interfacial Design for a 4.6 V High-Voltage Single-Crystalline LiCoO₂ Cathode,” *Adv. Mater.*, vol. 34, no. 8, pp. 1–12, 2022.
- [23] X. Cao *et al.*, “Synthesis and Characterization of LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ as Cathode Materials for Li-Ion Batteries via an Efficacious Sol-Gel Method,” *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 11, pp. 5267–5278, 2016.
- [24] J. Zhu *et al.*, “Crystal Growth of Li[Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}]O₂ as a Cathode Material for High-Performance Lithium Ion Batteries,” *Cryst. Growth Des.*, vol. 12, pp. 1118–1123, 2012.
- [25] B. Ramkumar *et al.*, “Synthesis and characterization of carbon coated LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O₂ and bio-mass derived graphene like porous carbon electrodes for aqueous Li-ion hybrid supercapacitor,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 112, pp. 270–279, 2018.
- [26] J. Zhu, K. Yoo, A. Denduluri, W. Hou, J. Guo, and D. Kisailus, “Crystal structure and size effects on the performance of Li[Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}]O₂ cathodes,” *J. Mater. Res.*, vol. 30, no. 02, pp. 286–294, 2015.
- [27] L. Wang, J. Li, X. He, W. Pu, C. Wan, and C. Jiang, “Recent advances in layered LiNi_xCoyMn_{1-x-y}O₂ cathode materials for lithium ion batteries,” *J. Solid State Electrochem.*, vol. 13, no. 8, pp. 1157–1164, 2009.
- [28] J. Deng, L. Xi, L. Wang, Z. Wang, C. Y. Chung, and X. Han, “Electrochemical performance of LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ thin film electrodes prepared by pulsed laser deposition,” vol. 217, pp. 491–497, 2012.
- [29] K.-C. Jiang, S. Xin, J.-S. Lee, J. Kim, X.-L. Xiao, and Y.-G. Guo, “Improved kinetics of LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ cathode material through reduced graphene oxide networks,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 14, no. 8, p. 2934, 2012.
- [30] A. M. Hashem, R. S. El-tawil, M. Abutabl, and A. E. Eid, “Pristine and coated LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ as positive electrode materials for li-ion batteries,” *Res. Eng. Struct. Mater.*, no. June, 2015.
- [31] L. Li, L. C. Wang, X. X. Zhang, M. Xie, F. Wu, and R. J. Chen, “Structural and Electrochemical Study of Hierarchical LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ Cathode Material for Lithium-Ion Batteries,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 39, pp. 21939–21947, 2015.
- [32] H. J. Noh, S. Youn, C. S. Yoon, and Y. K. Sun, “Comparison of the structural and electrochemical properties of layered Li[Ni_xCoyMnz]O₂ (x = 1/3, 0.5, 0.6, 0.7,

- 0.8 and 0.85) cathode material for lithium-ion batteries,” *J. Power Sources*, vol. 233, pp. 121–130, 2013.
- [33] C. Chen, C. Wang, and B. Hwang, “Electrochemical performance of layered Li [Ni x Co 1 – 2 x Mn x] O 2 cathode materials synthesized by a sol – gel method,” vol. 146, pp. 626–629, 2005.
- [34] Z. Qi *et al.*, “LiNi0.5Mn0.3Co0.2O2/Au nanocomposite thin film cathode with enhanced electrochemical properties,” *Nano Energy*, vol. 46, no. September 2017, pp. 290–296, 2018.
- [35] K. Nishio *et al.*, “Impact of the Crystal Orientation of Positive Electrodes on the Interface Resistance across a Solid Electrolyte and Electrode,” *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 3, no. 7, pp. 6416–6421, 2020.
- [36] J. P. Hu *et al.*, “High-rate layered cathode of lithium-ion batteries through regulating three-dimensional agglomerated structure,” *Energies*, vol. 13, no. 7, pp. 1–12, 2020.
- [37] Y.-S. Lee, K.-S. Lee, Y.-K. Sun, Y. M. Lee, and D.-W. Kim, “Effect of an organic additive on the cycling performance and thermal stability of lithium-ion cells assembled with carbon anode and LiNi1/3Co1/3Mn1/3O2 cathode,” *J. Power Sources*, vol. 196, no. 16, pp. 6997–7001, 2011.
- [38] M. Hirayama, M. Abe, S. Taminato, Y. Araki, K. Suzuki, and R. Kanno, “Lithium intercalation in the surface region of an LiNi1/3Mn1/3Co1/3O2 cathode through different crystal planes,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 82, pp. 78963–78969, 2016.
- [39] L. Yao, H. Yao, G. Xi, and Y. Feng, “Recycling and synthesis of LiNi1/3Co1/3Mn1/3O2 from waste lithium ion batteries using d,l-malic acid,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 22, pp. 17947–17954, 2016.
- [40] Z. Wang *et al.*, “Electrochemical Characterization of Positive Electrode Material LiNi1/3Co1/3Mn1/3O2 and Compatibility with Electrolyte for Lithium-Ion Batteries,” *Electrochem. Soc.*, vol. 151, no. 6, pp. 914–921, 2004.
- [41] G. Singh, A. Sil, S. Ghosh, and A. Panwar, “Effect of citric acid content on synthesis of LiNi1/3Mn1/3Co1/3O2 and its electrochemical characteristics,” *Ceram. Int.*, vol. 36, no. 6, pp. 1831–1836, 2010.
- [42] T. Ohzuku and Y. Makimura, “Layered Lithium Insertion Material of LiCo 1/3 Ni 1/3 Mn 1/3 O 2 for Lithium-Ion Batteries,” *Chem. Lett.*, vol. 30, no. 7, pp. 642–643, 2001.

- [43] T. Dong-Ge *et al.*, “Synthesis of $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ as a cathode material for lithium ion battery by water-in-oil emulsion method,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 94, no. 2–3, pp. 423–428, 2005.
- [44] S. Tintignac, R. Baddour-Hadjean, J. P. Pereira-Ramos, and R. Salot, “High performance sputtered LiCoO_2 thin films obtained at a moderate annealing treatment combined to a bias effect,” *Electrochim. Acta*, vol. 60, pp. 121–129, 2012.
- [45] S. Lobe, A. Bauer, S. Uhlenbruck, and D. Fattakhova-Rohlfing, “Physical Vapor Deposition in Solid-State Battery Development: From Materials to Devices,” *Adv. Sci.*, vol. 8, no. 11, pp. 1–33, 2021.
- [46] J. Ma *et al.*, “The 2021 battery technology roadmap,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 54, no. 18, 2021.
- [47] J. Xie, N. Imanishi, T. Matsumura, A. Hirano, Y. Takeda, and O. Yamamoto, “Orientation dependence of Li-ion diffusion kinetics in LiCoO_2 thin films prepared by RF magnetron sputtering,” *Solid State Ionics*, vol. 179, no. 9–10, pp. 362–370, 2008.
- [48] J. Deng *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,” *J. Power Sources*, vol. 217, pp. 491–497, 2012.
- [49] Z. Hu, Z. Deng, Q. Wei, T. Zhao, and Y. Wang, “Roles of Al-doped ZnO (AZO) modification layer on improving film cathode,” 2017.
- [50] M. Strafela, H. Leiste, K. Seemann, H. J. Seifert, and S. Ulrich, “Influence of substrate surface roughness on microstructural and electrical properties of Lithium-rich Li-Ni-Mn-Co-O thin film cathodes,” *Vacuum*, vol. 131, pp. 240–245, 2016.
- [51] V. Paulraj, K. VEDIAPPAN, and K. K. BHARATHI, “Phase-surface enabled electrochemical properties and room temperature work function of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ cathode thin films,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 761, no. August, p. 138074, 2020.
- [52] H. Y. Park *et al.*, “Influence of sputtering gas pressure on the LiCoO_2 thin film cathode post-annealed at 400°C ,” *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 23, no. 5, pp. 832–837, 2006.
- [53] H. Pan and Y. Yang, “Effects of radio-frequency sputtering powers on the

- microstructures and electrochemical properties of LiCoO₂ thin film electrodes,” *J. Power Sources*, vol. 189, no. 1, pp. 633–637, 2009.
- [54] S. W. Jeon, J. K. Lim, S. H. Lim, and S. M. Lee, “As-deposited LiCoO₂ thin film cathodes prepared by rf magnetron sputtering,” *Electrochim. Acta*, vol. 51, no. 2, pp. 268–273, 2005.
- [55] H. Xia and L. Lu, “Texture effect on the electrochemical properties of LiCoO₂ thin films prepared by PLD,” *Electrochim. Acta*, vol. 52, no. 24, pp. 7014–7021, 2007.
- [56] X. Dai *et al.*, “Controllable preparation and electrochemical properties of In-situ annealed LiCoO₂ films with a specific crystalline orientation on stainless steel substrates,” *Solid State Ionics*, vol. 365, no. January, p. 115658, 2021.
- [57] K. T. Jung *et al.*, “Influence of the substrate texture on the structural and electrochemical properties of sputtered LiCoO₂ thin films,” *Thin Solid Films*, vol. 546, pp. 414–417, 2013.
- [58] Y. Yoon, C. Park, J. Kim, and D. Shin, “Lattice orientation control of lithium cobalt oxide cathode film for all-solid-state thin film batteries,” *J. Power Sources*, vol. 226, pp. 186–190, 2013.
- [59] C. L. Liao, Y. H. Lee, and K. Z. Fung, “The film growth and electrochemical properties of rf-sputtered LiCoO₂ thin films,” *J. Alloys Compd.*, vol. 436, no. 1–2, pp. 303–308, 2007.
- [60] M. R. M. Marinho and W. B. Castro, “Planejamento Fatorial: Uma ferramenta poderosa para os pesquisadores,” *XXXIII - Congr. Bras. ensino Eng.*, pp. 1–9, 2005.
- [61] N. Lotfi, T. S. Farahani, Y. Yaghoubinezhad, and G. B. Darband, “Simulation and characterization of hydrogen evolution reaction on porous Ni[sbnd]Cu electrode using surface response methodology,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 26, pp. 13296–13309, 2019.
- [62] N. Abdullah, R. Saidur, A. M. Zainoodin, and N. Aslfattahi, “Optimization of electrocatalyst performance of platinum–ruthenium induced with MXene by response surface methodology for clean energy application,” *J. Clean. Prod.*, vol. 277, p. 123395, 2020.
- [63] C. Zhang, Y. L. Wei, P. F. Cao, and M. C. Lin, “Energy storage system: Current studies on batteries and power condition system,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 82, no. October 2017, pp. 3091–3106, 2018.

- [64] T. Mehtab *et al.*, “Metal-organic frameworks for energy storage devices: Batteries and supercapacitors,” *J. Energy Storage*, vol. 21, no. January, pp. 632–646, 2019.
- [65] Y. Liang *et al.*, “A review of rechargeable batteries for portable electronic devices,” *InfoMat*, vol. 1, no. 1, pp. 6–32, 2019, doi: 10.1002/inf2.12000.
- [66] T. Chen *et al.*, “Applications of Lithium-Ion Batteries in Grid-Scale Energy Storage Systems,” *Trans. Tianjin Univ.*, vol. 26, no. 3, pp. 208–217, 2020.
- [67] A. Gurung and Q. Qiao, “Solar Charging Batteries: Advances, Challenges, and Opportunities,” *Joule*, vol. 2, no. 7, pp. 1217–1230, 2018.
- [68] J. Cho, S. Jeong, and Y. Kim, “Commercial and research battery technologies for electrical energy storage applications,” *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 48, pp. 84–101, 2015.
- [69] H. L. Tuller, *Solid State Batteries: Materials Design and Optimization*, First. New York: Springer Science Business Media, LLC, 1994.
- [70] B. Liu, J. G. Zhang, and W. Xu, “Advancing Lithium Metal Batteries,” *Joule*, vol. 2, no. 5, pp. 833–845, 2018.
- [71] S. Megahed and B. Scrosati, “Lithium-ion rechargeable batteries,” *J. Power Sources*, vol. 51, no. 1–2, pp. 79–104, 1994.
- [72] K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, and J. B. Goodenough, “ Li_xCoO_2 ($0 < x \leq 1$): A new cathode material for batteries of high energy density,” *Solid State Ionics*, vol. 3–4, no. C, pp. 171–174, 1981.
- [73] H. Zhang *et al.*, “From Solid-Solution Electrodes and the Rocking-Chair Concept to Today’s Batteries,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 59, no. 2, pp. 534–538, 2020.
- [74] M. Lowe, S. Tokuoka, T. Trigg, and G. Gereffi, “Lithium-ion Batteries for Electric Vehicles : THE U.S. VALUE CHAIN,” *Center on Globalization, Governance & Competitiveness*. pp. 1–76, 2010.
- [75] M. S. Whittingham, “Lithium batteries and cathode materials,” *Chem. Rev.*, vol. 104, no. 10, pp. 4271–4301, 2004.
- [76] M. Bianchini, M. Roca-Ayats, P. Hartmann, T. Brezesinski, and J. Janek, “There and Back Again—The Journey of LiNiO_2 as a Cathode Active Material,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 58, no. 31, pp. 10434–10458, 2019.
- [77] Y. Koyama, I. Tanaka, H. Adachi, Y. Makimura, and T. Ohzuku, “Crystal and electronic structures of superstructural $\text{Li}_{1-x}[\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$),” *J. Power Sources*, vol. 119–121, pp. 644–648, 2003.

- [78] B. Huang, Y. Jang, Y. Chiang, and D. R. Sadoway, "Electrochemical evaluation of LiCoO₂ synthesized by decomposition and intercalation of hydroxides for lithium-ion battery applications," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 28, no. 3, pp. 1365–1369, 1998.
- [79] F. Cheng, Y. Xin, Y. Huang, J. Chen, H. Zhou, and X. Zhang, "Enhanced electrochemical performances of 5 v spinel LiMn_{1.58}Ni_{0.42}O₄ cathode materials by coating with LiAlO₂," *J. Power Sources*, vol. 239, pp. 181–188, 2013.
- [80] Y. Yang *et al.*, "Higher Than 90% Initial Coulombic Efficiency with Staghorn-Coral-Like 3D Porous LiFeO_{2-x} as Anode Materials for Li-Ion Batteries," *Adv. Mater.*, vol. 32, no. 22, pp. 1–7, 2020.
- [81] F. A. Silva and M. P. Kazmierkowski, "Energy Storage Systems for Electric Vehicles [Book News]," *IEEE Ind. Electron. Mag.*, vol. 15, no. 4, pp. 93–94, 2021.
- [82] J. B. Goodenough and K. Park, "The Li-ion Rechargeable Battery : A Perspective The Li-ion Rechargeable Battery : A Perspective," *J. Am. Chem. Soc.*, p. a-i, 2013.
- [83] Kazunori Ozawa, *Microfabricated Power Generation Devices Electrocatalysis of Direct Methanol Fuel Cells Molten Carbonate Fuel Cells Hydrogen as a Future Energy Carrier*. 2009.
- [84] G. R. Dahlin and K. E. Strom, *Lithium Batteries - Research, Technology and Applications*, First. New York: Nova Science Publishers, Inc., 2010.
- [85] C. M. Julien, A. Mauger, K. Zaghib, and H. Groult, "Comparative Issues of Cathode Materials for Li-Ion Batteries," *Inorganics*, vol. 2, pp. 132–154, 2014
- [86] J. P. Kemp and P. a Cox, "Electronic structure of LiCoO₂ and related materials; photoemission studies," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 2, pp. 9653–9667, 1990.
- [87] M. Joost and S. Alexander, "17th International Meeting on Lithium Batteries Highlights of the latest research on post-lithium-ion battery chemistry," *Johnson Matthey Technol. Rev.*, vol. 59, no. 1, pp. 56–63, 2015.
- [88] R. Yazami, Y. Ozawa, H. Gabrisch, and B. Fultz, "Mechanism of electrochemical performance decay in LiCoO₂ aged at high voltage," *Electrochim. Acta*, vol. 50, no. 2-3 SPEC. ISS., pp. 385–390, 2004.
- [89] O. A. Brylev, O. A. Shlyakhtin, T. L. Kulova, A. M. Skundin, and Y. D. Tretyakov, "Influence of chemical prehistory on the phase formation and electrochemical performance of LiCoO₂ materials," *Solid State Ionics*, vol. 156, pp. 291–299, 2003.

- [90] V. Berbenni, C. Milanese, G. Bruni, and A. Marini, "Solid state synthesis of stoichiometric LiCoO_2 from mechanically activated $\text{Co-Li}_2\text{CO}_3$ mixtures," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 100, no. 2–3, pp. 251–256, 2006.
- [91] Q. Jiang, L. Xu, X. Li, and H. Zhang, "Superior electrochemical properties of $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2/\text{C}$ synthesized by the precursor solid-phase method," *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 121, no. 1, pp. 23–28, 2015.
- [92] T. Maiyalagan, K. A. Jarvis, S. Therese, P. J. Ferreira, and A. Manthiram, "Spinel-type lithium cobalt oxide as a bifunctional electrocatalyst for the oxygen evolution and oxygen reduction reactions," *Nat. Commun.*, vol. 5, no. May, pp. 1–8, 2014.
- [93] X. Cao, "Synthesis and Characterization of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ as Cathode Materials for Li-Ion Batteries via an Efficacious Sol- Gel Method," *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 11, pp. 5267–5278, 2016.
- [94] T. U. Eindhoven, "Interfacial aspects involved in the operation of Si-based lithium-ion microbatteries," Phd Thesis -Technische Universiteit Eindhoven 2019.
- [95] P. Kalyani and N. Kalaiselvi, "Various aspects of LiNiO_2 chemistry: A review," *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 6, no. 6, pp. 689–703, 2005.
- [96] R. S. Liu, L. Y. Jang, J. M. Chen, Y. C. Tsai, Y. D. Hwang, and R. G. Liu, "X-ray Absorption Studies in Spinel-Type LiMn_2O_4 ," vol. 329, no. 128, pp. 326–329, 1997.
- [97] B.-M. Hwang *et al.*, "Mesoporous Spinel LiMn_2O_4 Nanomaterial as a Cathode for High-Performance Lithium Ion Batteries," *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 8, pp. 9449–9458, 2013.
- [98] N. C. Pesquero, P. R. Bueno, J. A. Varela, and E. Longo, "Materiais cerâmicos de inserção aplicados a baterias de íons lítio," *Cerâmica*, vol. 54, pp. 233–244, 2008
- [99] N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee, and G. Yushin, "Li-ion battery materials: Present and future," *Mater. Today*, vol. 18, no. 5, pp. 252–264, 2015.
- [100] C. Delmas, I. Saadoune, and A. Rougier, "The cycling properties of the $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ electrode," *J. Power Sources*, vol. 44, pp. 595–602, 1993.
- [101] L. Zhu, C. Bao, L. Xie, X. Yang, and X. Cao, "Review of synthesis and structural optimization of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode materials for lithium-ion batteries applications," *J. Alloys Compd.*, vol. 831, p. 154864, 2020.
- [102] J. M. Kim and H. T. Chung, "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," *Electrochim. Acta*, vol. 49, no. 6, pp. 937–

- 944, 2004.
- [103] P. Teichert, G. G. Eshetu, H. Jahnke, and E. Figgemeier, “Degradation and aging routes of ni-rich cathode based li-ion batteries,” *Batteries*, vol. 6, no. 1, pp. 1–26, 2020.
- [104] J. Xie, N. Imanishi, T. Zhang, A. Hirano, Y. Takeda, and O. Yamamoto, “electrolyte for all-solid-state Li-ion batteries,” *J. Power Sources*, vol. 195, no. 17, pp. 5780–5783, 2010.
- [105] M. Fenech and N. Sharma, “Pulsed Laser Deposition-based Thin Film Microbatteries,” *Chem. - An Asian J.*, vol. 15, no. 12, pp. 1829–1847, 2020.
- [106] X. Liu, Q. Li, H. Li, Z. He, L. Chen, and X. Wang, “Exploring magnetron sputtering preparation of high-quality LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ films by controlling the oxygen atmosphere at moderate temperature,” *Thin Solid Films*, vol. 750, no. March, p. 139174, 2022.
- [107] C. M. Julien, A. Mauger, and O. M. Hussain, “Sputtered LiCoO₂ cathode materials for all-solid-state thin-film lithium microbatteries,” *Materials (Basel)*, vol. 12, no. 7, 2019, doi: 10.3390/ma12172687.
- [108] M. C. Rao, “Grain size effect on the growth of LiCoO₂ thin film cathodes,” vol. 13, no. 4, pp. 428–431, 2011.
- [109] S. B. Tang, M. O. Lai, and L. Lu, “Effects of oxygen pressure on LiCoO₂ thin film cathodes and their electrochemical properties grown by pulsed laser deposition,” *J. Alloys Compd.*, vol. 424, no. 1–2, pp. 342–346, 2006.
- [110] J. P. Noh, K. T. Jung, G. B. Cho, S. H. Lee, K. W. Kim, and T. H. Nam, “The effects of substrate and annealing on structural and electrochemical properties in LiCoO₂ thin films prepared by DC magnetron sputtering,” *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 12, no. 7, pp. 5937–5941, 2012.
- [111] T. Kato *et al.*, “Effects of sintering temperature on interfacial structure and interfacial resistance for all-solid-state rechargeable lithium batteries,” *J. Power Sources*, vol. 325, pp. 584–590, 2016.
- [112] Y. Ma *et al.*, “Annealing of LiCoO₂ films on flexible stainless steel for thin film lithium batteries,” *J. Mater. Res.*, vol. 35, no. 1, pp. 31–41, 2020.
- [113] M. C. Rao and O. M. Hussain, “Influence of oxygen partial pressure on optical absorption and electrical conduction behavior of LiCoO₂ thin films,” *Optoelectron. Adv. Mater. Rapid Commun.*, vol. 6, no. 1–2, pp. 245–248, 2012.

- [114] C. Ziebert *et al.*, “Constitution, microstructure, and battery performance of magnetron sputtered Li-Co-O thin film cathodes for lithium-ion batteries as a function of the working gas pressure,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 205, no. 5, pp. 1589–1594, 2010.
- [115] D. J. Jan, C. C. Lee, Y. J. Yu, and H. W. Chiang, “Evaluation of lithium cobalt oxide films deposited by radio frequency magnetron sputtering as thin-film battery cathodes,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 58, no. 8, 2019.
- [116] N. J. Dudney and Y. Il Jang, “Analysis of thin-film lithium batteries with cathodes of 50 nm to 4 μm thick LiCoO_2 ,” *J. Power Sources*, vol. 119–121, no. 2003, pp. 300–304, 2003.
- [117] H. H. Yudar, S. Pat, S. Özen, V. Şenay, Ş. Korkmaz, and Z. Pat, “Effect of XRD relative intensities of the Li (002) on surface, optical and electrochemical impedance spectroscopy analyses of the deposited LiCoO_2 thin film,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 28, no. 13, pp. 9289–9294, 2017.
- [118] J. Xie *et al.*, “Amorphous LiCoO_2 thin films on $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_3\text{-yO}_{12}$ prepared by radio frequency magnetron sputtering for all-solid-state Li-ion batteries,” *Electrochim. Acta*, vol. 55, no. 19, pp. 5440–5445, 2010.
- [119] C. L. Liao and K. Z. Fung, “Lithium cobalt oxide cathode film prepared by rf sputtering,” *J. Power Sources*, vol. 128, no. 2, pp. 263–269, 2004.
- [120] T. Ohashi, T. Hirano, K. ichi Okazaki, T. Fukunaga, and T. Abe, “Hysteresis of the charge transfer resistance between the charge and discharge processes obtained from electrochemical impedance measurements using a thin-film cathode for a lithium-ion cell,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 899, no. May, p. 115675, 2021.
- [121] C. Jacob, T. Lynch, A. Chen, J. Jian, and H. Wang, “Highly textured $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ thin films on stainless steel as cathode for lithium-ion battery,” *J. Power Sources*, vol. 241, pp. 410–414, 2013.
- [122] J. Xie, N. Imanishi, T. Zhang, A. Hirano, Y. Takeda, and O. Yamamoto, “An amorphous $\text{LiCo}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ thin film deposited on NASICON-type electrolyte for all-solid-state Li-ion batteries,” *J. Power Sources*, vol. 195, no. 17, pp. 5780–5783, 2010.
- [123] K. Nishio *et al.*, “Low resistance at $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ and Li_3PO_4 interfaces,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 116, no. 5, 2020.
- [124] V. A. Online *et al.*, “Controllable crystalline preferred orientation in Li – Co – Ni

- Mn oxide cathode thin films for all-solid-state lithium batteries †,” *R. Soc. Chem.*, no. 6, pp. 10611–10622, 2014.
- [125] H. Xia, Q. Xia, B. Lin, J. Zhu, J. K. Seo, and Y. S. Meng, “Self-standing porous LiMn₂O₄ nanowall arrays as promising cathodes for advanced 3D microbatteries and flexible lithium-ion batteries,” *Nano Energy*, vol. 22, pp. 475–482, 2016.
- [126] B. Hu and X. Wang, “Advances in micro lithium-ion batteries for on-chip and wearable applications,” *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 31, no. 11, 2021.
- [127] S. W. Song, K. C. Lee, and H. Y. Park, “High-performance flexible all-solid-state microbatteries based on solid electrolyte of lithium boron oxynitride,” *J. Power Sources*, vol. 328, pp. 311–317, 2016.
- [128] K. J. Babu, P. J. Kumar, and O. M. Hussain, “Growth, Microstructure and Electrochemical Properties of RF Sputtered LiMn₂O₄; Thin Films on Au/Polyimide Flexible Substrates,” *Mater. Sci. Appl.*, vol. 04, no. 02, pp. 128–133, 2013.
- [129] B. . Barros Neto, I. S. . Scarminio, and R. E. Bruns, *Como fazer experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria*, Second. Campinas: Editora da Unicamp, 2001.
- [130] C. A.-C. Raymond myers, Douglas Montgomery, *Response Surface Methodology*, vol. 1999, no. December. 2006.
- [131] C. M. Borrór, *Response Surface Methodology and Related Topics edited*, vol. 39, no. 3. 2007.
- [132] E. Nieto, J. F. Fernandez, P. Duran, and M. C, “Películas delgadas: fabricación y aplicaciones,” *Boletín la Soc. Ceram. y Vidr.*, vol. 33, no. 5, pp. 245–258, 1994.
- [133] K. Wasa, M. Kitabatake, and H. Adachi, *Thin film materials technology*, vol. 97. 1999.
- [134] M. Ohring, *The Materials Science of Thin Films*, First. San Diego: Academic Press, 1992.
- [135] D. M. Mattox, *HANDBOOK OF PHYSICAL VAPOR DEPOSITION (PVD): Film Formation , Adhesion , Surface preparation and contamination control*. 1998.
- [136] K. S. Sree Harsha, *Principles of Vapor Deposition of Thin Films*, First. Academic Press, 2006.
- [137] R. Guinebrière, *X-ray Diffraction by Polycrystalline Materials*, First. USA: Iste,

- 2006.
- [138] B. B. He, *Two-Dimensional X-Ray Diffraction*, First. New Jersey: Wiley, 2009.
- [139] Vitalij K. Pecharsky and Peter Y. Zavalij, *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials, Second Edition*. Springer, 2008.
- [140] P. J. Larkin, “*IR and Raman Spectroscopy - Principles and Spectral Interpretation*,” First. Amsterdam: Elsevier Ltd, 2011.
- [141] Oswaldo Salas, *fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho*. São Paulo, 1996.
- [142] P. Wobrauschek, C. Strelj, and E. S. Lindgren, “Energy Dispersive, X-ray Fluorescence Analysis,” *Encycl. Anal. Chem. (R.A. Meyers ed.)*, vol. 2000, no. 206, pp. 1–17, 2010.
- [143] P. Eaton and P. West, “Atomic Force Microscopy,” *First editions. Oxford University Press*, 2010.
- [144] G. Oncins and J. Díaz, “La microscopia de fuerzas atómicas,” Barcelona, 2015.
- [145] E. A. López and S. D. Solares, “El microscopio de fuerza atómica: métodos y aplicaciones,” *Rev. la Univ. del Val. Guatemala*, vol. 28, pp. 14–28, 2014.
- [146] M. Veis and R. Antos, *Atomic Force Microscopy in Optical Imaging and Characterization. Firts Editions*. Intech, 2012.
- [147] M. C. R. Gonzáles and J. Castellon-Urbe, “*Microscopio de Fuerza Atómica*,” Eninvie, pp. 8–13, 2005.
- [148] A. A. Maradudin, *Light Scattering and Nanoscale Surface Roughness*. First Edition, Ottawa, Springer, 2006.
- [149] S Redd, *Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology, Second Edition*, cambridge university press. 2005.
- [150] D. J. Stokes, *Principles and Practice of Variable Pressure/Environmental Scanning Electron Microscopy (VP-ESEM)*, First Edition, Wiley, 2008.
- [151] K. A. Moltved and K. P. Kepp, “The chemical bond between transition metals and Oxygen: Electronegativity, d-Orbital Effects, and Oxophilicity as Descriptors of Metal-Oxygen Interactions,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 123, no. 30, pp. 18432–18444, 2019.
- [152] R. Wang, J. Wang, S. Chen, A. Gao, Y. Su, and F. Wu, “Influence of Atmosphere on Electrochemical Performance of LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ Electrodes for Li-Ion Batteries,” *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 301, no. 1, pp. 0–6, 2018.

- [153] V. A. Online, H. Yao, and Y. Feng, "Recycling and synthesis of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ from waste lithium ion batteries using D, L-malic acid," *RSC Adv.*, pp. 1–22, 2016.
- [154] O. Wijaya *et al.*, "A gamma fluorinated ether as an additive for enhanced oxygen activity in Li-O₂ batteries," *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 37, pp. 19061–19067, 2015.
- [155] L. Yao, H. Yao, and Y. Feng, "RSC Advances from waste lithium ion batteries using D, L-malic acid," *RSC Adv.*, vol. 6, pp. 17947–17954, 2016.
- [156] B. Ramkumar *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 supercapacitor," *J. Phys. Chem. Solids*, 2017.
- [157] B. Ramkumar *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 supercapacitor," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 112, no. June 2017, pp. 270–279, 2018.
- [158] A. Nicholson *et al.*, "Electrical, electrochemical, and cycling studies of high-power layered $\text{Li}(\text{Li}_{0.05}\text{Ni}_{0.7-x}\text{Mn}_{0.25}\text{Co}_x)\text{O}_2$ ($x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, \text{ and } 0.7$) cathode materials for rechargeable lithium ion batteries," *Ionics (Kiel)*, vol. 24, no. 4, pp. 1007–1017, 2018.
- [159] H. Y. Park *et al.*, "Influence of sputtering gas pressure on the LiCoO thin film cathode post-annealed at 400 C," vol. 23, no. 5, pp. 832–837, 2006.
- [160] L. Parshina *et al.*, "Pulsed laser deposition of the ion-conducting LiCoO_2 films," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 1331, no. 1, 2019
- [161] B. J. R. Gaines and K. J. L. Company, "Vacuum-Enabled Thin Film Deposition Advances Energy Storage Technologies," no. August, pp. 32–35, 2016.
- [162] M. Strafela, H. Leiste, K. Seemann, H. J. Seifert, and S. Ulrich, "Influence of substrate surface roughness on microstructural and electrical properties of Lithium-rich Li-Ni-Mn-Co-O thin film," *Vacuum*, vol. 131, pp. 240–245, 2016.
- [163] Y. Cao and C. Zhou, "Thickness dependence of surface roughness and magnetic properties of FeNiCr thin films," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 333, pp. 1–7, 2013.
- [164] A. Borrás, A. Yanguas-Gil, A. Barranco, J. Cotrino, and A. R. González-Elipe, "Relationship between scaling behavior and porosity of plasma-deposited TiO_2 thin films," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 76, no. 23, pp. 1–8,

- 2007.
- [165] L. Nation, J. Li, C. James, Y. Qi, N. Dudney, and B. W. Sheldon, "In situ stress measurements during electrochemical cycling of lithium-rich cathodes," *J. Power Sources*, vol. 364, pp. 383–391, 2017.
- [166] K. Sivajee-Ganesh, B. Purusottam-Reddy, O. M. Hussain, A. Mauger, and C. M. Julien, "Influence of Ti and Zr dopants on the electrochemical performance of LiCoO₂ film cathodes prepared by rf-magnetron sputtering," *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 209, pp. 30–36, 2016.
- [167] H. Kim *et al.*, A Comprehensive Review of Li-Ion Battery Materials and Their Recycling Techniques. *Electronic*, vol. 9, pp.1161, 2020 .
- [168] R. Zhao, J. Liu, and J. Gu, "The effects of electrode thickness on the electrochemical and thermal characteristics of lithium ion battery," *Appl. Energy*, vol. 139, pp. 220–229, 2015.
- [169] I. Bezza, E. Luais, F. Ghamouss, M. Zaghrioui, F. Tran-van, and J. Sakai, "LiCoO₂ with double porous structure obtained by electrospray deposition and its evaluation as an electrode for lithium-ion batteries," *J. Alloys Compd.*, vol. 805, pp. 19–25, 2019.
- [170] Y. Chung *et al.*, "Structural and electrochemical properties of LiNi_{0.7}Co_{0.15}Mn_{0.15}O₂ thin film prepared by high frequency hybrid direct current and radio frequency magnetron sputtering," *J. Electroceramics*, vol. 31, no. 3–4, pp. 316–323, 2013.
- [171] C. M. Julien, A. Mauger, and O. M. Hussain, "Sputtered LiCoO₂ cathode materials for all-solid-state thin-film lithium microbatteries," *Materials (Basel)*, vol. 12, no. 7, pp. 1–26, 2019.
- [172] W. S. Kim, "Characteristics of LiCoO₂ thin film cathodes according to the annealing ambient for the post-annealing process," *J. Power Sources*, vol. 134, no. 1, pp. 103–109, 2004.
- [173] M. Nishimura *et al.*, "Preparation of an Amorphous 80LiCoO₂·20Li₂SO₄ Thin Film Electrode by Pulsed Laser Deposition," pp. 2–5, 2018.
- [174] R. Xu, L. S. de Vasconcelos, J. Shi, J. Li, and K. Zhao, "Disintegration of Meatball Electrodes for LiNi_xMn_yCo_zO₂ Cathode Materials," *Exp. Mech.*, vol. 58, no. 4, pp. 549–559, 2018.
- [175] R. C. Lee, J. Franklin, C. Tian, D. Nordlund, M. Doeff, and R. Kostecki, "The

- origin of impedance rise in Ni-Rich positive electrodes for lithium-ion batteries,” *J. Power Sources*, vol. 498, no. December 2020, p. 229885, 2021.
- [176] L. Baggetto *et al.*, “Degradation mechanisms of lithium-rich nickel manganese cobalt oxide cathode thin films,” *RSC Adv.*, vol. 4, no. 45, pp. 23364–23371, 2014.
- [177] A. Zhou *et al.*, “Sputtering TiO₂ on LiCoO₂ composite electrodes as a simple and effective coating to enhance high-voltage cathode performance,” *J. Power Sources*, vol. 346, pp. 24–30, 2017.
- [178] D. P. Singh *et al.*, “Enhanced Cycling and Rate Capability by Epitaxially Matched Conductive Cubic TiO Coating on LiCoO₂Cathode Films,” *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 4, no. 5, pp. 5024–5033, 2021.
- [179] S. S. Jayasree, S. Nair, and D. Santhanagopalan, “Ultrathin TiO₂ Coating on LiCoO₂ for Improved Electrochemical Performance as Li–Ion Battery Cathode,” *ChemistrySelect*, vol. 3, no. 10, pp. 2763–2766, 2018.

