

DEPENDÊNCIA DA TENSÃO MECÂNICA DE INTERCALAÇÃO IÔNICA COM A ESTRUTURA,
EM FILMES DE ÓXIDOS DE V, Nb E Ni

J. Scarminio

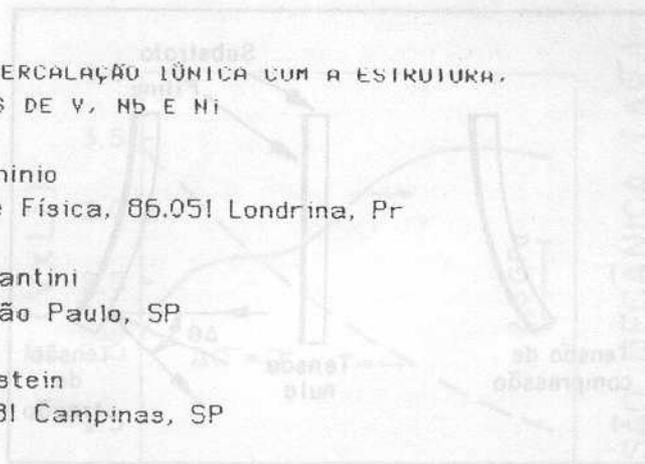
Univ. Est. de Londrina, Depto. de Física, 86.051 Londrina, Pr

M. C. A. Fantini

IF/USP, 01.498 São Paulo, SP

A. Gorenstein

IFGW/UNICAMP, 13.081 Campinas, SP



RESUMO:

Estudou-se a tensão mecânica gerada com a intercalação eletroquímica de íons Li^+ e H^+ em filmes, cristalinos e amorfos, de óxidos de V, Nb e Ni, pela técnica da flexão do substrato. Os resultados mostram que a intensidade da tensão é proporcional a quantidade da carga inserida e que sua natureza, tração ou compressão, depende da estrutura cristalográfica do filme e de sua orientação relativa ao substrato. A utilização desta técnica em conjunto com a curva de descarga, permite a determinação da formação de fases com a intercalação, de uma forma simples e eficiente.

1. INTRODUÇÃO:

Óxidos de alguns metais de transição, como Ni, W, V, Co, Nb e Ti tem sido intensivamente estudados ultimamente pois apresentam o fenômeno de intercalação iônica reversível, que altera seus estados eletrônicos e logo suas propriedades físicas e químicas [1]. Filmes de vários destes óxidos apresentam o fenômeno de eletrocromismo [2], ou seja a mudança reversível da cor com a entrada e saída de íons. Estes materiais são também potencialmente adequados como cátodos de baterias secundárias de alta densidade de energia [3].

O uso destes materiais em aplicações técnicas na forma de filmes, exige que os

mesmos sejam estáveis mecanicamente. Porém, a entrada e saída contínua dos íons do interior do filme tende a gerar uma tensão mecânica no mesmo [4], que pode levar as falhas em sua integridade física e logo na do dispositivo.

Neste trabalho apresentamos um estudo da tensão mecânica gerada com a inserção de íons Li^+ em filmes de V_2O_5 e Nb_2O_5 , e de H^+ (prótons) em filmes de NiO . Como esta tensão é gerada pela deformação sofrida pelo filme na interface filme-substrato, foram preparados filmes cristalinos e amorfos para verificar uma possível dependência da natureza da tensão mecânica de intercalação com a estrutura do filme.

Como ilustração, a Fig.1 mostra como é gerada e medida a tensão mecânica: com a entrada de íons no filme, suas dimensões devem ser alteradas para acomodá-los. Porém devido ao vínculo do filme com o substrato (adesão), esta variação é apenas parcial e uma energia (ou tensão) elástica fica armazenada no filme. Se o substrato for flexível, parte desta energia pode ser ainda relaxada, curvando-o, como mostra a figura. Assim dependendo do sentido da curvatura, tensões de tração ou compressão podem ser identificadas e medidas, simplesmente pela reflexão de um feixe de laser dirigido sobre um substrato refletor.

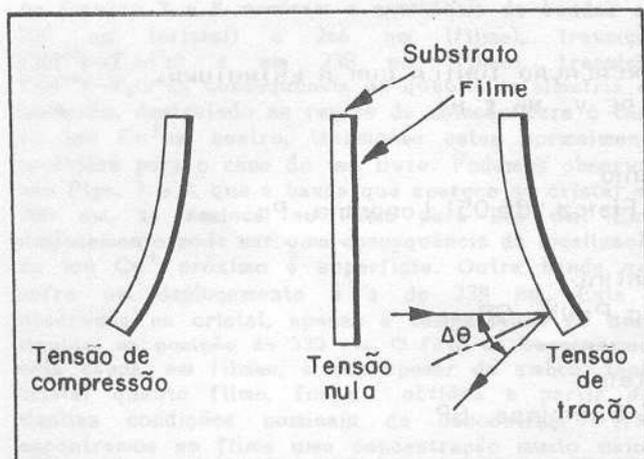


Fig.1- Curvaturas convexa e côncava formadas no conjunto filme/substrato quando a natureza da tensão residual do filme é de compressão e tração, respectivamente.

2. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS:

Os filmes dos óxidos de vanádio e nióbio foram depositados por "sputtering" DC reativo em atmosfera de oxigênio e argônio. Os de óxido de níquel por "sputtering" por RF. Como substratos usou-se laminulas de vidro Corning, com 0.15mm de espessura. As deposições foram feitas à temperatura ambiente e também com os substratos a 350°C e a 250°C nas deposições dos óxidos de V e Ni, respectivamente.

As determinações estruturais foram feitas por difração de raios-X num difratômetro convencional. As intercalações de íons Li^+ foram feitas por meio de uma solução eletrolítica de $LiClO_4$ /propileno carbonato, e as de prótons (H^+) usando-se uma solução aquosa de KOH, em ambos os casos aplicando-se uma corrente constante (método galvanostático) entre o contraeletrodo (CE) de Li ou Pt e o eletrodo de trabalho (WE), em uma cuba eletrolítica. Durante a intercalação mediu-se simultaneamente o potencial entre um eletrodo de referência (RE) de Li ou calomelano saturado (SCE) e o WE (amostra), e a tensão mecânica da

intercalação iônica $\Delta\sigma$. O equipamento utilizado é detalhadamente descrito em [5]. Nas figuras tensão mecânica ($\Delta\sigma$) x carga (mC), os valores de $\Delta\sigma$ abaixo (acima) da referência $\Delta\sigma = 0$ significam tensões de tração (compressão).

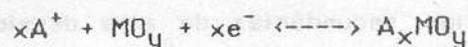
3. RESULTADOS:

Os difratogramas de raios-X mostraram que os filmes de óxido de V depositados sobre os substratos aquecidos são policristalinos, com a estrutura ortorrômbica de V_2O_5 , e que crescem com o parâmetro de rede c perpendicular ao substrato. Aqueles depositados à temperatura ambiente se formam com um arranjo nanocristalino, e os consideramos aqui como amorfos. Os filmes de óxido de Nb depositados à temperatura ambiente são também amorfos (ou nanocristalinos). Recozimentos a 400°C por 12 horas policristaliza-os para uma estrutura aparentemente do tipo de Nb_2O_5 . Os filmes de óxido de Ni depositados sobre substratos aquecidos foram identificados como policristalinos com uma estrutura cristalográfica hexagonal do NiO cristalino, e crescem com o eixo c paralelo ao substrato.

As Figs.2 e 3 (6 e 5) mostram a variação do potencial E e da tensão mecânica $\Delta\sigma$ com a quantidade de carga de íons Li^+ , inserida nos filmes de óxido de V (Nb) cristalino e amorfo respectivamente. A Fig.8 mostra esta dependência para os filmes de óxido de Ni cristalino, com a inserção de H^+ .

4. DISCUSSÕES E CONCLUSÕES:

As reações de intercalação são do tipo:



onde A é o íon intercalado e M o metal de

transição. Embora a reação seja reversível estamos analisando aqui apenas os efeitos que ocorrem na redução. O potencial medido está relacionado com alterações de fase ocorridas no eletrodo (filme).

Observa-se que as curvas do potencial x carga (curva de descarga) são diferentes para os filmes cristalinos e amorfos. Para os filmes de óxido de vanádio policristalinos (OV-pc), Fig.2, ela tem a mesma forma que a obtida para V_2O_5 cristalino em pó, mostrada na literatura [6]. Para os filmes de óxido de vanádio amorfo (OV-a), Fig.3, a curva é semelhante a de V_2O_5 amorfo obtido pela técnica de produção de vidros metálicos [7].

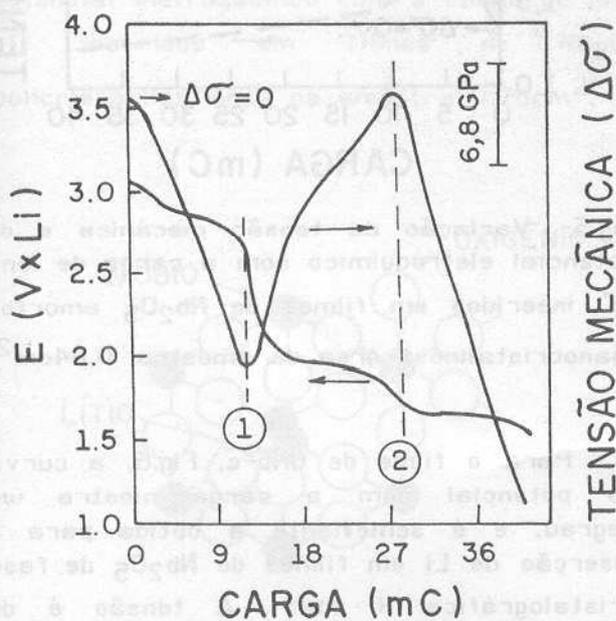


Fig.2- Variação da tensão mecânica e do potencial eletroquímico com a carga de íons Li^+ inseridos em filmes de V_2O_5 policristalinos. Área da amostra: $0,80cm^2$.

Bastante informativos são os resultados originais da tensão mecânica de intercalação: nos filmes de OV-pc, Fig.2: com a entrada de até 13 mC de Li^+ (1 na fig.) a tensão gerada é de tração, ou seja,

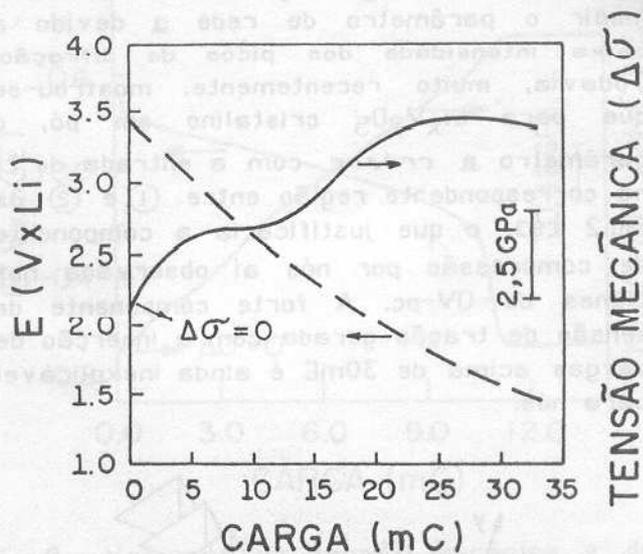


Fig.3- Variação da tensão mecânica e do potencial eletroquímico com a carga de íons Li^+ inseridos em filmes de V_2O_5 amorfos. Área da amostra $0,80cm^2$.

à medida que são inseridas cargas o conjunto filme-substrato se curva na forma concava, observada pela face do filme. De 13 a 28mC (2 na fig.) a componente da tensão gerada é de compressão. Continuando a redução até 45mC, volta-se a obter uma tensão de tração.

A estrutura cristalográfica de V_2O_5 é mostrada na Fig.4. Ela é formada por camadas de arranjos bipiramidais, e o íon Li é inserido entre estas camadas, alterando a estrutura e os parâmetros da rede. A tensão gerada é devida apenas a variações nos parâmetros de rede paralelos ao substrato, já que o filme é livre para se expandir na direção perpendicular. Assim a tensão de tração (compressão) nos filmes de OV-pc surge da *diminuição (aumenta)* dos parâmetros de rede *a* e/ou *b*. De fato nossas medidas mostram que o parâmetro *a* diminui com inserção de Li^+ até o ponto 1 da Fig.3. O mesmo tem sido mostrado para V_2O_5 cristalino em pó [6], onde se observa ainda que *b* se mantém constante.

Acima do ponto ①, Fig.2, não foi possível medir o parâmetro de rede a devido a baixa intensidade dos picos de difração. Todavia, muito recentemente, mostrou-se que para $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ cristalino em pó, o parâmetro a cresce com a entrada de Li na correspondente região entre ① e ② da Fig.2 [8], o que justificaria a componente de compressão por nós aí observada nos filmes de OV-pc. A forte componente de tensão de tração gerada com a inserção de cargas acima de 30mC é ainda inexplicável para nós.

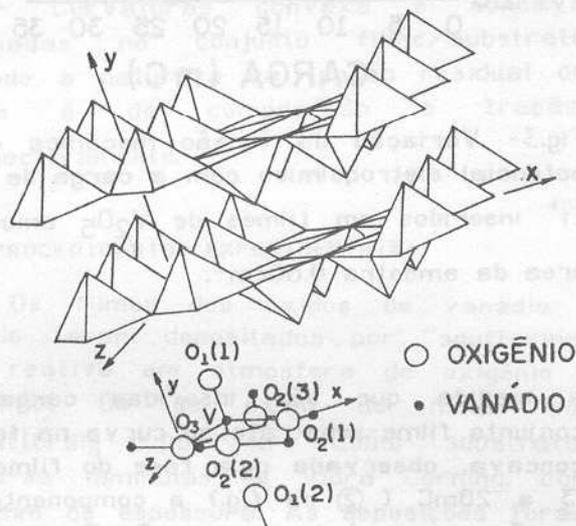


Fig.4- Representação em perspectiva da estrutura em camadas de V_2O_5 em arranjos bipiramidais, e suas ligações supondo-se uma coordenação V^{5+} [6].

Para filmes de OV-a, a tensão mecânica de compressão sempre crescente com a carga, pode ser entendida se considerarmos que numa matriz amorfa a estrutura é homogênea, logo a entrada de íons expande-a em todas as direções, inclusive paralelamente ao substrato. O potencial continuamente decrescente sugere, que de fato, não ocorre nenhuma transição de fase com a inserção de íons Li^+ .

Para os filmes de óxido de nióbio amorfo (ONb-a) a curva de descarga, Fig.5, é idêntica àquela obtida para T-Nb $_2\text{O}_5$

cristalino [9]. A tensão mecânica gerada é de compressão, embora acima de 18mC é sobreposta uma componente de tração e $\Delta\sigma$ começa a diminuir.

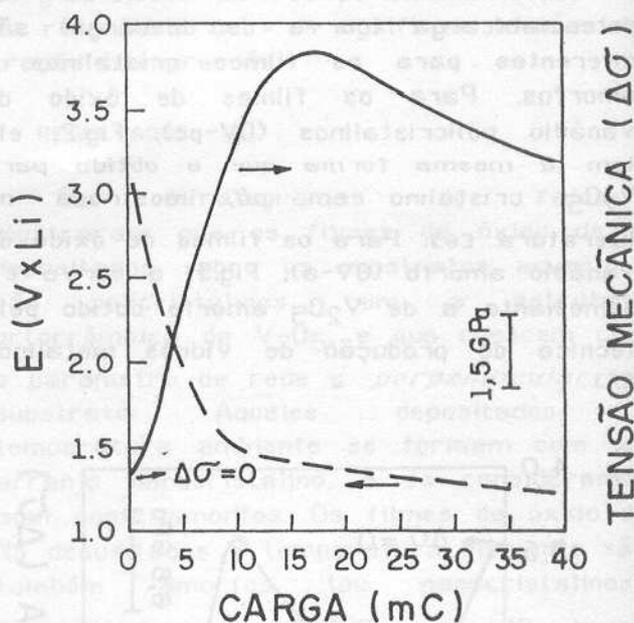


Fig.5- Variação da tensão mecânica e do potencial eletroquímico com a carga de íons Li^+ inseridos em filmes de Nb_2O_5 amorfos (nanocristalinos). Área da amostra: $0,84\text{cm}^2$.

Para o filme de ONb-c, Fig.6, a curva do potencial com a carga mostra um degrau, e é semelhante a obtida para a inserção de Li em filmes de Nb_2O_5 de fase cristalográfica H [10]. A tensão é de compressão e sempre crescente com a carga.

Se os filmes de ONb se formam com fases cristalinas T e H, eles tem uma estrutura perovskita não ideal, na qual o íons de Li ocupam a região em torno do centro de uma célula cúbica, Fig. 7, portanto expandindo a célula em todas as direções. Isto pode explicar a sempre obtida tensão de compressão nestes filmes.

Nos filmes de óxido de níquel policristalinos a curva de descarga, Fig.8, sugere que nenhuma alteração de fase ocorre com a inserção de prótons. A tensão

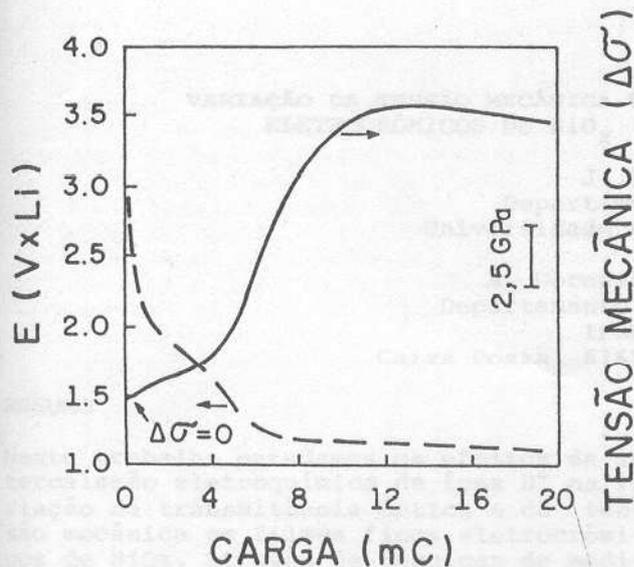


Fig.6- Variação da tensão mecânica e do potencial eletroquímico com a carga de íons Li^+ inseridos em filmes de Nb_2O_5 policristalinos. Área da amostra $0,76\text{cm}^2$.

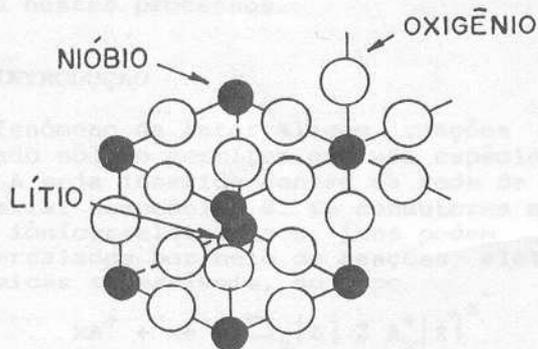


Fig.7- Estrutura perovskita ideal de um cristal de LiNb_2O_5 .

é sempre de compressão pois, como experimentalmente observamos, o parâmetro de rede a (da rede hexagonal) é paralelo ao substrato e aumenta com a redução [11]. O mecanismo de geração desta tensão é o mesmo do explicado para o filme de OV-pc, para a inserção de Li^+ .

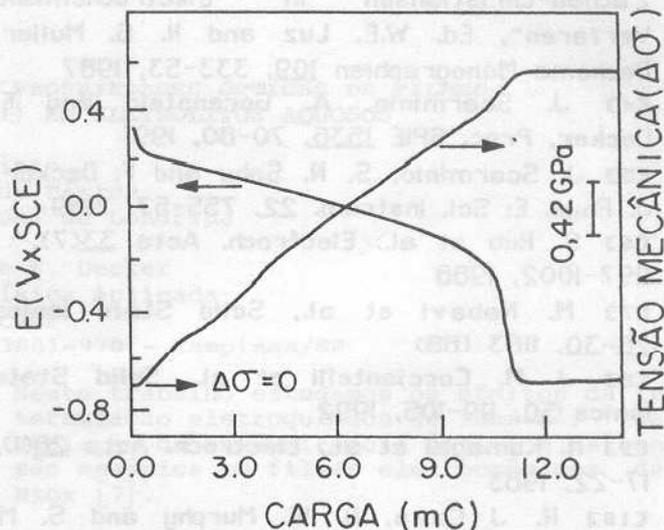


Fig.8- Variação da tensão mecânica e do potencial eletroquímico com a carga de prótons H^+ inseridos em filmes de NiO policristalinos. Área da amostra: $0,75\text{cm}^2$.

Dos resultados acima podemos concluir que uma tensão mecânica é gerada na intercalação iônica em filmes de óxidos metálicos. A intensidade desta tensão é diretamente proporcional à carga inserida. A isotropia da estrutura dos filmes amorfos produz sempre uma tensão de compressão. Nos filmes cristalinos, tração e/ou compressão podem ser obtidas com a intercalação, dependendo da estrutura cristalográfica do filme (que pode ir se alterando com a entrada dos íons) e de sua orientação relativa ao substrato. Uma correlação é observada entre a curva de descarga e da tensão mecânica.

Agradecimentos: parte deste trabalho foi realizado dentro do programa RHAEC/CNPq

5. BIBLIOGRAFIA:

- [1] R. Scholhorn, *Angew. Chem. Int. (Engl. Ed.)* 19, 983-1003, 1980
- [2] *Proc. of the Symp. on Electrochromic Materials*, Eds. M. Carpenter and D. A. Corrigan, vol. 90/2, 1990
- [3] S. Atlung, T. Jacobsen, K. West and B.

Zachau-Christiansen in "Electrochemische Verfahren", Ed. W.E. Luz and H. G. Muller, Dechema Monographien 109, 333-53, 1987

[4] J. Scarminio, A. Gorenstein and F. Decker, Proc. SPIE 1536, 70-80, 1991

[5] J. Scarminio, S. N. Sahu and F. Decker, J. Phys. E: Sci. Instrum. 22, 755-57, 1989

[6] S. Hub et al., Electroch. Acta 33(7), 997-1002, 1988

[7] M. Nabavi et al., Solid State Ionics 28-30, 1183 (88)

[8] J. M. Cocciantelli et al., Solid State Ionics 50, 99-105, 1992

[9] N. Kumagai et al., Electroch. Acta 28(1), 17-22, 1983

[10] R. J. Cava, D. W. Murphy and S. M. Zahurak, J. Electroch. Soc. 130, 2345-51, 1983

[11] A. Lourenço, A. Gorenstein e M. C. A. Fantini, Anais do VIII SIBEE, pag. 605 (92)

