

Universidade do Minho

José Augusto Fonseca de Sousa

**Bateria de Lítio em Filme Fino – Fabrico e
Caracterização de Novos Materiais para
Utilização no Ânodo**

Tese submetida na Universidade do Minho
para a obtenção do grau de
Mestre em Engenharia Eletrónica e de Computadores

Trabalho realizado sob orientação do
Doutor Luís Gonçalves

Maio de 2012

DECLARAÇÃO

José Augusto Fonseca de Sousa

Endereço eletrónico: a48035@alunos.uminho.pt Telefone: 967811727

Número do Bilhete de Identidade: 13024544

Título da Tese:

Bateria de Lítio em Filme Fino – Fabrico e Caracterização de Novos Materiais para Utilização no Ânodo

Orientador:

Doutor Luís Gonçalves

Ano de conclusão: 2012

Tese submetida na Universidade do Minho para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Eletrónica e de Computadores

É AUTORIZADA A REPRODUÇÃO INTEGRAL DESTA TESE/TRABALHO APENAS PARA EFEITOS DE INVESTIGAÇÃO, MEDIANTE DECLARAÇÃO ESCRITA DO INTERESSADO, QUE A TAL SE COMPROMETE;

Universidade do Minho, ___/___/_____

Assinatura: _____

“O erro é uma coisa positiva, porque, por ele, chega-se a descobrir a verdade”

Fiodór Dostoiévski

Agradecimentos

A realização do trabalho aqui apresentado não teria sido possível sem o apoio e a contribuição de algumas pessoas, às quais quero transmitir os meus mais sinceros agradecimentos.

As primeiras palavras de agradecimento vão para o orientador desta dissertação, Professor Doutor Luís Gonçalves, que propôs o presente trabalho. Dele recebi amizade, sugestões e disponibilidade, que tornaram menos árida e mais aliciante a elaboração deste projeto.

Por um cuidadoso trabalho de preparação da componente laboratorial do trabalho, uma palavra de especial destaque para o João Ribeiro e Rui Sousa, dois exemplos de empenho e competência que gostaria de assinalar e agradecer de um modo muito particular.

Agradeço, aos técnicos e restantes pessoas do Departamento de Electrónica Industrial pela ajuda fornecida na execução desta dissertação.

Por último, uma enorme palavra de gratidão à minha família pela ajuda, disponibilidade e compreensão durante todo o meu percurso académico.

Este trabalho é financiado por Fundos FEDER através do Programa Operacional Factores de Competitividade – COMPETE e por Fundos Nacionais através da FCT – Fundação para a Ciência e a Tecnologia no âmbito do projeto PTDC/EEA-ELC/114713/2009



Governo da República Portuguesa



UNIÃO EUROPEIA

Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional



Resumo

A aptidão de armazenar eletricidade está muito limitada, pelo que habitualmente se recorre à conversão de outra forma de energia em eletricidade. Os processos mais comuns geram eletricidade a partir de energia térmica, cinética, potencial e química. Destes, os sistemas eletroquímicos, são os que mais se evidenciam visto que possuem uma vantagem fundamental: a conversão de energia química e elétrica ocorre apenas numa só etapa, aumentando a eficiência do processo.

A tendência de redução do consumo de energia, por parte dos dispositivos eletrónicos, tem permitido criar dispositivos autónomos, isto é, sem necessidade de alimentação externa. Estes, também, têm beneficiado da crescente evolução dos mecanismos de *energy harvesting*, os quais permitem aproveitar energia do meio ambiente para alimentar o dispositivo eletrónico. Também na vertente biomédica, as baterias de pequenas dimensões representam cada vez mais uma alternativa cativante para suprir as necessidades energéticas de inúmeros dispositivos *wireless* autónomos, tais como pequenos implantes médicos ou aparelhos de audição. Desta forma a tecnologia das baterias recarregáveis convencionais não é suficientemente atrativa, visto que na sua constituição possuem eletrólitos líquidos que, usualmente apresentam na sua constituição solventes orgânicos inflamáveis e bastante voláteis. A descoberta de eletrólitos sólidos para aplicações em baterias melhora a segurança do dispositivo e previne o risco de derrame do eletrólito líquido [1].

Esta dissertação apresenta o fabrico e a caracterização de materiais alternativos ao ânodo de lítio nas baterias de filme fino recarregáveis e mostra, também, o fabrico e a caracterização de uma bateria de filme fino recarregável em substrato flexível. A necessidade de encontrar materiais alternativos ao lítio prende-se com o facto de quando o lítio é sujeito a ciclos prolongados de carga e descarga, começam a formar-se pequenas fibras de lítio, habitualmente designadas por dendritos. Os dendritos originam uma camada passiva, entre o ânodo e o eletrólito, a qual torna o ânodo com o decorrer do tempo quimicamente inativo e reduzindo de forma significativa o número de ciclos da bateria [2–4]. Outra questão está relacionada com o facto de o lítio pertencer ao grupo I da tabela periódica, isto é, visto que apenas possui um eletrão de valência é facilmente oxidado.

O material escolhido como alternativa ao lítio foi o germânio, porque possui uma capacidade gravimétrica de 1460 mAh/g e um elevado coeficiente de difusão de

iões de lítio [5]. Este foi depositado através de evaporação por feixe de eletrões e caracterizado através das técnicas de resistividade elétrica pelo método de *van der Pauw* a quatro pontas e por voltametria cíclica.

A bateria de filme fino flexível foi fabricada através de técnicas de PVD. Para tal foi necessário elaborar um método de fabrico, definir os formatos dos filmes a depositar e desenvolver máscaras sombra. Como substrato foi usado *Kapton 127HN*; o material usado como contacto do cátodo foi a platina e do ânodo foi titânio, ambos depositados através de evaporação por feixe de eletrões; o material usado como cátodo foi o LiCoO_2 e foi depositado através de *RF Sputtering*; o material usado no eletrólito foi o LiPON e foi depositado, também, por *RF Sputtering*; o lítio foi utilizado como ânodo e foi depositado por evaporação térmica resistiva. Na caracterização da bateria foram utilizadas as técnicas de cronopotenciometria e espectroscopia de impedância eletroquímica.

Palavras-Chave: Germânio; Ânodo; Bateria de lítio recarregável; Técnica de deposição; Técnicas de caracterização.

Abstract

The ability to store electricity is very limited, so habitually resorts to convert another form of energy into electricity. The most common processes generate electricity from thermal energy, kinetic, potential and chemistry. Of these, the electrochemical systems are the ones that show because they have a key advantage: the conversion of chemical energy and electric only occurs in one step, increasing process efficiency.

The trend of reduction of power consumption by electronic devices has allowed the creation of autonomous devices, i.e. without external power. These, too, have benefited from the growing trend of energy harvesting mechanisms, which allow energy to take advantage of the environment to power the electronic device. Also on biomedical aspects, small batteries represent an increasingly compelling alternative to meet the energy needs of numerous autonomous wireless devices, such as small medical implants or hearing aids. Thus the conventional rechargeable battery technology is not sufficiently attractive, since its incorporation in liquid electrolytes which have usually present in its constitution organic solvents rather volatile and flammable. The discovery of solid electrolytes for battery applications improves the security of the device and prevents the risk of leakage of liquid electrolyte [1].

This work presents the fabrication and characterization of alternative materials to the anode in lithium rechargeable thin-film batteries and also shows the manufacture and characterization of a thin film rechargeable battery on flexible substrate. The need to find alternative materials to lithium relates to the fact that when the lithium battery is subjected to prolonged cycles of charge and discharge, start to form lithium small fibers usually termed dendrites. The dendrites originate a passive layer between the anode and the electrolyte, which becomes the anode with chemically inactive over time and significantly reducing the number of cycles of the battery [2-4]. Another issue is related to the fact that lithium belong to group I of the periodic table, that is, since it has only an electron valence is easily oxidized.

The material chosen as an alternative to lithium was germanium, because it has a gravimetric capacity of 1460 mAh /g and a high diffusion coefficient of lithium ions [5]. This was deposited by evaporation beam electrons and characterized by techniques of electrical resistivity by the method of van der Pauw the four corners and cyclic voltammetry.

The battery of flexible thin film was fabricated by PVD techniques. For this it was necessary to devise a method of manufacture, define formats of movies to deposit and develop shadow masks. Was used as substrate *Kapton* 127HN, the contact material used as the cathode was platinum and the anode was titanium, deposited by evaporation both beam of electrons, the material was used as the LiCoO₂ cathode was deposited and by RF Sputtering; the material used in the electrolyte was LiPON and was deposited also by RF Sputtering; lithium was used as the anode and was deposited by resistive thermal evaporation. In characterizing battery of techniques were used chronopotentiometry and electrochemical impedance spectroscopy.

Keywords:

Índice

Agradecimentos	v
Resumo	vii
Abstract	ix
Lista de Figuras	xiii
Lista de Tabelas	xvii
Lista de Acrónimos	xix
Nomenclatura	xxi
CAPÍTULO 1 Introdução	1
1.1. Enquadramento.....	1
1.2. Motivação e Objetivos	1
1.3. Organização e Estrutura	3
CAPÍTULO 2 Estado da arte	5
2.1. Contextualização histórica	5
2.2. Baterias de filme fino.....	7
2.3. Ânodos	8
2.3.1. Ânodos baseados em estanho.....	9
2.3.2. Ânodos baseados em germânio	9
2.3.3. Ânodos baseados em silício	10
2.3.4. Ânodos baseados em alumínio	11
2.3.5. Ânodos baseados em bismuto	11
2.4. Fabricantes	11
CAPÍTULO 3 Teoria das Baterias e Nanotecnologia nas Baterias	15
3.1. Bateria.....	15
3.1.1. Cátodo	16
3.1.2. Eletrólito.....	16
3.1.3. Ânodo	17
3.1.4. Características das baterias.....	17
3.2. Bateria de estado sólido em filme fino	18
3.3. Baterias de estado sólido tridimensionais.....	19
3.3.1. Baterias tridimensionais e fabrico.....	20
3.4. Ânodos nanoestruturados	22
3.4.1. Nanotubos de carbono e grafeno	22
3.4.2. Nanoestruturas de silício.....	24
3.4.3. Compósitos baseados em silício	25
3.4.4. Nanoestruturas baseadas em estanho	27
3.4.5. Compósitos baseados em estanho.....	28
CAPÍTULO 4 Técnicas de Fabrico e Caracterização	29
4.1. Técnicas de deposição de filmes finos	29
4.1.1. <i>Spin Coating</i>	Erro! Marcador não definido.
4.1.2. Evaporação térmica resistiva	29
4.1.3. Evaporação por feixe de eletrões	30
4.1.4. Pulverização catódica	31
4.2. Técnicas de caracterização dos filmes finos	35
4.2.1. Resistividade elétrica	35
4.2.2. Cronopotenciometria	36
4.2.3. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	37
4.2.4. Voltametria cíclica.....	38
CAPÍTULO 5 Fabrico e Caracterização dos Filmes Finos	43
5.1. Caracterização dos filmes finos de germânio	43
5.1.1. Resistividade.....	43
5.1.2. Voltametria cíclica.....	45
5.2. Fabrico de uma bateria de filme fino em substrato flexível.....	52
5.2.1. Deposição dos contactos	54
5.2.2. Deposição do cátodo.....	56
5.2.3. Deposição do eletrólito	57

5.2.4.	Deposição do ânodo	59
5.3.	Caracterização de uma bateria de filme fino em substrato flexível.....	60
5.3.1.	Medição da tensão em aberto	60
5.3.2.	Medição da resistência interna	61
5.3.3.	Carga e descarga da bateria.....	62
5.3.4.	Carga e descarga durante 10 ciclos	63
5.3.5.	Determinação da capacidade e corrente de autodescarga	64
CAPÍTULO 6 Conclusões e Trabalho Futuro		66
Referências.....		69

Lista de Figuras

Figura 1 - Esquema de uma bateria de filme fino	2
Figura 2 - Filmes de germânio (direita - 1 ciclo de carga/descarga; centro - 10 ciclos de carga/descarga; esquerda - 100 ciclos de carga/descarga) [9]	9
Figura 3 - Filme de silício depois vários ciclos de carga/descarga[10]	10
Figura 4 - Componentes de uma bateria e seu modo de operação.....	15
Figura 5 - Capacidades gravimétrica (esquerda) e volumétrica (direita) dos cátodos [51]	16
Figura 6 - Bateria de filme fino planar	18
Figura 7 - Bateria de filme fino em <i>stack</i>	18
Figura 8 - Fabrico das microhastes [51]	20
Figura 9 - Bateria integrada no substrato [51]	21
Figura 10 - SWCNTs (esquerda) e MWCNTs (direita).....	22
Figura 11 – Grafeno	24
Figura 12 - Retenção da capacidade do Si-SiO ₂ -C [10]	26
Figura 13 - Retenção capacidade em função do número de ciclos (diferentes temperaturas) [64].....	27
Figura 14 - Retenção capacidade em função do número de ciclos (diferentes tempos de moagem) [64].....	27
Figura 15 – Imagens de nanoplacas de SnS ₂ obtidas por TEM [65].....	27
Figura 16 - Retenção da capacidade das nanoplacas de SnS ₂ (esquerda); Esquema de uma nanoplaca de SnS ₂ (direita) [65].....	28
Figura 17 – Imagens de Sn-Sb obtidas por TEM [10].....	28
Figura 18 - Deposição do fluído	Erro! Marcador não definido.
Figura 19 - Fluído depois de acelerado	Erro! Marcador não definido.
Figura 20 - <i>Spin Coater</i>	Erro! Marcador não definido.
Figura 21 - Pinças e cadinho.....	30
Figura 22 - Fonte de corrente.....	30
Figura 23 - Esquema de evaporação térmica por feixe de eletrões em <i>Autodesk Inventor</i>	31
Figura 24 - Suporte dos cadinhos.....	31
Figura 25 - Controlador (em cima) e fonte (em baixo).....	31
Figura 26 - Ilustração da interação dos iões de Ar ⁺ e átomos do alvo durante o <i>sputtering</i>	33
Figura 27 - Magnetrão.....	34
Figura 28 – Representação esquemática do magnetrão	34
Figura 29 - Magnetrão com alvo de Li ₃ PO ₄	35
Figura 30 – Fonte de radiofrequência.....	35
Figura 31 - Quatro configurações de medida [79].....	35
Figura 32 - Sistema de contactos	36
Figura 33 - Multímetro e fonte de tensão	36
Figura 34 - Curva característica de um ensaio de cronopotenciometria	36
Figura 35 - <i>Gamry 600</i>	37
Figura 36 - <i>Feedthrough</i>	37
Figura 37 - Representação da impedância no plano complexo [83].....	38

Figura 38 - Variação do potencial com o tempo em voltametria cíclica	39
Figura 39 - Voltamograma de um sistema reversível.....	39
Figura 40 - Representação de voltamogramas para três diferentes processos [84]	41
Figura 41 - Fixação das amostras no <i>shutter</i>	44
Figura 42 - Sistema para medição da resistividade	44
Figura 43 - Fonte de tensão e multímetro.....	44
Figura 44 - Esquema da célula eletroquímica.....	45
Figura 45 - Máscaras sombras	45
Figura 46 - Base e máscara sombra dos contactos	46
Figura 47 - Contactos da célula eletroquímica.....	47
Figura 48 - Máscara usada na deposição do germânio	47
Figura 49 - Filme de germânio	47
Figura 50 - Colagem dos fios aos contactos	48
Figura 51 - Máscara usada para depositar o filme de lítio.....	48
Figura 52 - <i>Gamry 600</i>	49
Figura 53 - <i>Feedthrough</i>	49
Figura 54 - Esquema de medição da voltametria cíclica	49
Figura 55 - Voltamograma com taxa de varrimento de 50 mV/s e <i>step size</i> de 5 mV, durante 6 ciclos	50
Figura 56 - Voltamograma com taxa de varrimento de 50 mV/s e <i>step size</i> de 0,5 mV, durante 6 ciclos	50
Figura 57 - Voltamograma com taxa de varrimento de 25 mV/s e <i>step size</i> de 0,5 mV, durante 6 ciclos	51
Figura 58 - Voltamograma com taxa de varrimento de 5 mV/s e <i>step size</i> de 0,5 mV, durante 6 ciclos	51
Figura 59 - Destruição dos filmes de germânio e lítio	52
Figura 60 - Esquema da bateria de filme fino.....	53
Figura 61 - Máscaras sombra usadas no fabrico da bateria de filme fino	53
Figura 62 - Máscara usada na deposição dos contactos	54
Figura 63 - Máscara usada na deposição do contacto do cátodo.....	54
Figura 64 - Aspeto do contacto de platina.....	55
Figura 65 - Máscara usada na deposição do contacto do ânodo	55
Figura 66 - Contacto para o ânodo.....	56
Figura 67 - Máscara do cátodo	56
Figura 68 - Aquecedor de substratos.....	56
Figura 69 - Cátodo	57
Figura 70 - Máscara usada na deposição do LiPON	58
Figura 71 - Eletrólito.....	59
Figura 72 - Colagem dos fios aos contactos	59
Figura 73 - Máscara usada na deposição do ânodo	59
Figura 74 - Esquema de medição utilizado.....	60
Figura 75 - Tensão de circuito aberto.....	61
Figura 76 - Diagramas de <i>Nyquist</i> da bateria em diferentes estados de carga.....	61

Figura 77 - Carga da bateria de filme fino.....	62
Figura 78 - Descarga da bateria de filme fino.....	63
Figura 79 - 10 ciclos de carga.....	63
Figura 80 - 10 ciclos de descarga.....	64
Figura 81 - Carga (esquerda) e descarga (direita) da bateria de filme fino.....	64

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Gama de baterias da Cymbet.....	11
Tabela 2 - Baterias da Infinte Power Solution (gama THINERGY MEC200)	12
Tabela 3 - Baterias da Infinte Power Solution (gama THINERGY MEC100)	12
Tabela 4 - Baterias da Front Edge (gama NanoEnergy)	13
Tabela 5 - Características das baterias [13]	17
Tabela 6 - Propriedades das diferentes estruturas de nanotubos de carbono.....	23
Tabela 7 - Nanoestruturas de silício e suas capacidades.....	25
Tabela 8 - Métodos de fabrico usados no desenvolvimento de nanoestruturas de silício	25
Tabela 9 - Parâmetros da deposição dos filmes finos de germânio por feixe de eletrões	44
Tabela 10 - Resistividade das 3 amostras de germânio	45
Tabela 11 - Parâmetros da deposição dos filmes finos de titânio por feixe de eletrões	46
Tabela 12 - Parâmetros da deposição do filme fino de germânio por feixe de eletrões	47
Tabela 13 - Parâmetros da deposição do filme fino de lítio por evaporação térmica resistiva.....	48
Tabela 14 - Materiais usados no fabrico da 4ª bateria	52
Tabela 15 - Parâmetros da deposição do filme fino de platina por evaporação por feixe de eletrões.....	54
Tabela 16 - Parâmetros da deposição do filme fino de titânio por evaporação por feixe de eletrões	55
Tabela 17 – Parâmetros da deposição do filme fino de LiCoO_2 por <i>RF Sputtering</i>	56
Tabela 18 - Parâmetros da deposição do filme fino de LiPON por <i>RF Sputtering</i> (1ª fase)	58
Tabela 19 - Parâmetros da deposição do filme fino de LiPON por <i>RF Sputtering</i> (2ª fase)	58
Tabela 20 - Parâmetros da deposição do filme fino de lítio por evaporação térmica resistiva.....	60
Tabela 21 - Materiais usados na construção da bateria.....	67

Lista de Acrónimos

CVD *Chemical Vapour Deposition*

PVD *Physical Vapour Deposition*



Nomenclatura

Símbolo	Significado	Unidade
<i>R</i>	Resistência	Ω
<i>V</i>	Tensão	V
<i>I</i>	Corrente	A
<i>f</i>	Frequência	Hz
<i>h</i>	Espessura	m

CAPÍTULO 1

Introdução

Neste capítulo é feito um enquadramento da atual dissertação, sendo expostas as motivações que conduziram ao desenvolvimento desta investigação e são, também, clarificados os objetivos do trabalho proposto. Por último é explicada a organização e estrutura deste documento.

1.1. Enquadramento

A presente dissertação insere-se no ciclo de estudos do curso Mestrado Integrado em Engenharia Eletrónica Industrial e Computadores da Universidade do Minho. Como se trata de um projeto de investigação, este promove a capacidade de iniciativa e decisão, pensamento criativo e espírito crítico.

Este trabalho pretende apresentar o fabrico e caracterização de materiais como alternativa à utilização de lítio metálico no ânodo das baterias de filme fino recarregáveis. Pretende também ser um contributo para o desenvolvimento de uma bateria de filme fino. As baterias de filme fino apresentam algumas vantagens em relação às baterias convencionais, nomeadamente, são intrinsecamente seguras, podem suportar as temperaturas dos processos de soldadura, possuem tempos de carga e descarga mais rápidos que as baterias convencionais e podem ser fabricadas diretamente no substrato de um circuito eletrónico, aumentando assim a miniaturização e integração dos microssistemas [6].

A elaboração desta dissertação começou com a recolha de informação e revisão bibliográfica, seguindo-se o planeamento e execução da componente laboratorial, e termina com a redação do presente documento. Foi ainda publicado um artigo numa conferência e numa revista internacional (Anexo A).

1.2. Motivação e Objetivos

O armazenamento de energia é mais importante hoje em dia do que em qualquer momento da nossa História. A incessante demanda de energia elétrica por parte dos dispositivos eletrónicos obriga a que as futuras gerações de baterias possuam maior

densidade energética. Para alcançar esses objetivos, torna-se necessário o estudo e a busca por novos materiais para atender às exigências.

Os dispositivos eletrônicos desempenham um papel cada vez mais importante no nosso quotidiano. Como é óbvio estes dispositivos precisam de uma fonte de energia e a solução mais natural é o uso de baterias. As baterias recarregáveis comuns são baseadas em eletrólitos líquidos, os quais impõem algumas restrições a nível da conceção da bateria, existindo ainda a possibilidade de ocorrer vazamentos do eletrólito. Desta forma surgem as baterias de estado sólido (figura 1), as quais se evidenciam por todos os materiais que a constituem estarem no estado sólido e, portanto, poderem ser fabricadas recorrendo às técnicas da microeletrónica. As baterias de estado sólido são intrinsecamente seguras, podem suportar as temperaturas dos processos de soldadura e possuem tempos de carga e descarga mais rápidos que as baterias convencionais.

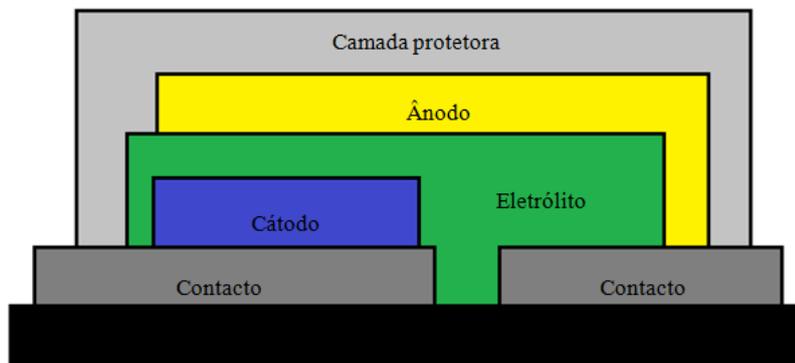


Figura 1 - Esquema de uma bateria de filme fino

O principal objetivo desta dissertação é o fabrico e caracterização de novos materiais para substituir o ânodo de lítio metálico nas baterias de filme fino recarregáveis. Embora o lítio metálico seja um dos materiais mais atrativos para o uso como ânodo nas baterias de filme fino recarregáveis devido ao seu potencial (-3,045 V vs. eléctrodo padrão de hidrogénio) e à sua elevada capacidade gravimétrica (3860 mAh/g) [7], quando as baterias são submetidas a ciclos prolongados de carga e descarga, começam a formar-se pequenas fibras de lítio, habitualmente designadas por dendritos [4]. Os dendritos originam uma camada passiva, entre o ânodo e o eletrólito, a qual torna o ânodo com o decorrer do tempo quimicamente inativo e reduzindo de forma significativa o número de ciclos da bateria [2–4]. Deste modo têm sido considerados outros materiais como possível opção ao lítio nas baterias de filme fino recarregáveis, designadamente, silício amorfo [8], germânio [9], alumínio, bismuto, estanho [10], Cu_6Sn_5 , AlSb , InSb [11], micro e nanoestruturas baseadas em silício e estanho [12] e materiais nanocompósitos [10].

A deposição dos filmes finos relativos ao ânodo será conseguida através das técnicas de PVD existentes no laboratório de Micro/Nanotecnologias e Aplicações Biomédicas. A caracterização do ânodo será feita sob o ponto de vista elétrico e eletroquímico. Em termos elétricos será medida a resistividade dos filmes pela técnica de *van der Pauw* a quatro pontas. Do ponto de vista eletroquímico a caracterização dos filmes será conseguida através da técnica de voltametria cíclica.

A última etapa será o fabrico e caracterização de uma bateria de filme fino recarregável. Para a construção da bateria é necessário definir um método de fabrico, as formas dos filmes finos e os materiais a depositar. A caracterização será conseguida através das técnicas de cronopotenciometria e espectroscopia de impedância eletroquímica.

1.3. Organização e Estrutura

O presente documento encontra-se organizada da seguinte forma:

No capítulo introdutório é feito um enquadramento da atual dissertação, sendo apresentadas as motivações que levaram ao desenvolvimento deste estudo e são, também, clarificados os objetivos do trabalho proposto.

O segundo capítulo apresenta uma revisão bibliográfica. É feita uma contextualização histórica das baterias convencionais e das baterias de filme fino. Seguidamente são apresentados alguns materiais, os quais já foram testados como ânodos. Para terminar este capítulo são expostos alguns fabricantes deste tipo de baterias.

O capítulo três começa com a apresentação dos conceitos teóricos das baterias. Posteriormente é explicado, com mais detalhe, o conceito de bateria de filme fino. A seguir são apresentadas novas tipologias e, possíveis métodos de fabrico destas novas tipologias das baterias de filme fino. O capítulo termina com a exposição de algumas micro e nanoestruturas e materiais nanocompósitos que poderão ser utilizados nas baterias de filme finos recarregáveis.

No quarto capítulo são descritas as técnicas de fabrico e caracterização utilizadas no decorrer desta dissertação.

O quinto capítulo aborda as questões de natureza prática deste estudo. Primeiramente é apresentado o fabrico e caracterização dos filmes de germânio, utilizado como possível substituto do ânodo de lítio metálico. Posteriormente é descrito o método de fabrico utilizado na construção da bateria de filme fino e a caracterização da mesma.

Finalmente, no sexto capítulo é proposto um conjunto de possíveis sugestões de trabalho futuro e são apresentadas as conclusões do trabalho realizado. Neste capítulo são, também, exibidas algumas contribuições científicas redigidas ao longo desta dissertação.

CAPÍTULO 2

Estado da arte

Neste capítulo é feita uma contextualização histórica sobre o desenvolvimento das baterias e é apresentado um resumo acerca do estado da arte das baterias de filme fino. De seguida são mostrados alguns materiais de ânodos já testados, nomeadamente, ânodos baseados em estanho, germânio, silício, alumínio e bismuto. Por último são apresentados alguns fabricantes de baterias de filme fino.

2.1. Contextualização histórica

Em Março de 1800 Alessandro Volta comunicava por carta à *Royal Society of London*, a invenção de um novo dispositivo, a bateria [13], [14]. A origem da invenção da bateria está nos estudos efetuados por Luigi Galvani sobre a criação de energia das pernas dissecadas de rã quando em contacto com um arco formado por dois metais [14]. Volta, dando continuidade aos estudos efetuados por Galvani, procurou uma explicação racional para este fenómeno através da realização de repetidas experiências, a qual acabou por descobrir. A explicação para o comportamento das pernas dissecadas da rã foi denominada por elemento galvânico, a fonte de eletricidade formada por dois metais diferentes ligados por um condutor líquido. Dava-se, assim, a invenção da bateria [13].

William Cruickshank, em 1802, desenhou a primeira bateria que era possível de produzir em massa. Cruickshank soldou folhas de cobre nas extremidades de folhas de zinco e colocou-as numa caixa de madeira retangular, a qual foi selada com cimento. Por último, a caixa foi preenchida com um eletrólito de salmoura [14].

A bateria de Alessandro Volta, embora tivesse sido uma grande invenção para usos experimentais, possuía algumas limitações [14]. Em 1836, John F. Daniell, desenvolveu uma bateria melhor, a qual produzia uma corrente mais estável que a bateria de Volta [14], [15]. William Robert Grove, em 1844, produziu uma bateria com uma corrente mais elevada e com quase o dobro da tensão, que a de Daniell. Os elétrodos escolhidos por Grove foram zinco em ácido sulfúrico para o ânodo e platina em ácido nítrico para o cátodo, separados por uma membrana de barro poroso [16].

Em 1859, foi inventada, por Gaston Planté, a primeira bateria recarregável [17]. Esta era baseada em química de chumbo-ácido, sistema que ainda é utilizado [14].

Georges Leclanché, em 1866, construiu uma bateria com um cátodo de dióxido de manganésio, um eletrólito de cloreto de amónio e um ânodo de zinco [18].

Carl Gassner, em 1887, patenteou a primeira bateria cujo eletrólito não era um líquido, esta ficaria conhecida como bateria seca [19]. Dois anos mais tarde, Waldmar Jungner inventou a bateria de níquel-cádmio utilizando um meio alcalino e no qual se encontravam-se elétrodos de níquel e cádmio [20]. Em 1903, Thomas Alva Edison, substituiu o cádmio, da bateria de Jungner, por ferro, criando a bateria de níquel-ferro [13], [14].

Em 1930, Samuel Ruben, inventa a bateria de mercúrio, esta utilizava um cátodo de aço, um eletrólito de óxido de mercúrio e ânodo de zinco. Esta bateria viria a ser amplamente utilizada durante a Segunda Guerra Mundial, devido ao facto de ser pequena e possuir, para a altura, uma grande capacidade [21]. Passados três anos, Schlecht e Ackermann, conseguiram melhorar a capacidade e longevidade das baterias de níquel-cádmio [22]. Só seria em 1947 é que as baterias de níquel-cádmio seriam viáveis, após Neumann ter conseguido selar completamente as baterias [23].

Em 1949, nos laboratórios da *Eveready Battery Corporation*, Lewis Urry desenvolveu as baterias alcalinas, estas usavam um cátodo de dióxido de manganésio, um eletrólito alcalino e ânodo de zinco em pó [24]. Esta bateria seria lançada no mercado em 1959 [25]. As baterias de hidreto metálico de níquel começaram a ser desenvolvidas na década de 70, aperfeiçoadas no decorrer da década de 80 e foram lançadas para o mercado em 1989 [26].

O químico, Gilbert Newton Lewis em 1912, começou as primeiras pesquisas acerca de baterias de lítio [27]. Muitas tentativas foram feitas para desenvolver as baterias de lítio, mas quase todas elas falharam, principalmente, devido à instabilidade do lítio durante o carregamento da bateria [28]. Estes problemas fizeram com que o rumo da pesquisa se alterasse e se focasse numa bateria de lítio não metálico [25]. Por volta de 1980, John B. Goodenough, liderou uma equipa de pesquisa da *Sony Corporation* com o intuito de produzir uma bateria de lítio recarregável mais estável. Em 1991 foram comercializadas, pela *Sony Corporation*, as primeiras baterias de iões de lítio. Mais tarde, em 1996, apareceram as baterias de polímero de lítio [13], [14]. Estas baterias apresentavam uma maior densidade energética, bem como flexibilidade em termos de construção uma vez que o seu eletrólito de sais de lítio não é retido por um solvente orgânico, mas sim por um material compósito de polímero sólido como o óxido de polietileno e o poliácrlonitrilo [29]. As suas vantagens das baterias poliméricas em relação às baterias de iões de lítio típicas incluem um custo de fabrico

potencialmente mais reduzido, uma maior robustez, e a adaptabilidade a diferentes formatos [30].

Nos dias de hoje os esforços efetuados com o objetivo de melhorar as baterias prendem-se com o aumento da capacidade, visto que com o decorrer do tempo surgiram aplicações que necessitam de elevados valores de tensão e corrente [31]. Um caminho seguido pelos fabricantes de baterias é a utilização de materiais nanoestruturados [32], [33]. Estes aumentam a superfície de contacto dos elétrodos e, como tal, aumentam a capacidade da bateria. Estes materiais apresentam o risco de poderem ocorrer reações secundárias, nomeadamente, curto-circuitos, os quais degradam a bateria [33]. Já no século XXI é que se percebeu que estas reações secundárias podem ser controladas através do revestimento dos elétrodos, de modo a impedir que ocorram, no ânodo e cátodo, reações de oxidação e redução [34], [35].

2.2. Baterias de filme fino

As baterias de filme fino apareceram em 1982, comercializadas pela empresa *Hitachi Corporation Japan* [36]. Embora empresas como a *Battery* e *Bellcore* já tivessem feito estudos acerca das baterias de filme fino, mas primeira empresa a comercializar este tipo de baterias foi a *Hitachi* [36]. A bateria anunciada pela *Hitachi*, era composta por um ânodo de lítio metálico depositado por evaporação térmica, um cátodo de TiS_2 depositado por CVD e um eletrólito de $Li_{3,6}Si_{0,6}P_{0,4}O_4$ depositado por *RF Sputtering*. Esta bateria possuía 4 mm de comprimento, 4 mm de largura e 1 mm de espessura, a qual gerava 2.5 V aos seus terminais e apresentava uma capacidade de $150 \mu Ah/cm^2$. A *Hitachi*, também, testou um cátodo de WO_3VO_5 por *RF Sputtering* num plasma de H_2 -Ar [29].

Em 1987, o *Oak Ridge National Laboratory* inicia as suas pesquisas com o intuito de desenvolver uma bateria de filme fino [37]. Inicialmente, os estudos efetuados prendiam-se com a busca de um eletrólito com propriedades eletroquímicas adequadas para o ânodo e cátodo [38]. Uma vasta gama de eletrólitos foram investigados, mas todos se revelaram um fracasso [38]. Mais tarde em 1991, descobriram que fazendo pulverização catódica por rádio frequência num alvo Li_3PO_4 numa atmosfera de N_2 , obtinham $Li_{2,9}PO_{3,3}N_{0,46}$, este material possuía uma condutividade iónica de $2(\pm 1) \mu S/cm$ a $25^\circ C$ e além disso, tinha um bom coeficiente de difusão. Este eletrólito permitiu a realização de baterias de lítio de filme fino que são excepcionalmente estáveis longo de milhares de ciclos de carga e descarga [36]. A este material deram o nome de LIPON [29], [36], [39].

No mesmo ano a *Sony Corporation* iniciou a comercialização de uma bateria de íons de lítio, esta era constituída por um ânodo de carbono e um cátodo de LiCoO_2 . Esta bateria possuía uma tensão aos seus terminais de 3,6 V e apresentava uma densidade de energia gravimétrica de, aproximadamente, 140 Wh/kg [29]. Mais tarde a *NTT Corporation Group* desenvolveu uma bateria que utilizava como cátodo LiCoO_2 ou LiMn_2O_4 depositados por *RF Sputtering* e um eletrólito de $\text{Li}_{3,4}\text{V}_{0,6}\text{Si}_{0,4}\text{O}_4$ depositado, também, por *RF Sputtering* [36]. As dimensões da bateria eram de 1 cm de comprimento, 1 cm de largura e 16 μm de espessura [36], [39].

Durante a década de 90, um grupo de investigadores do *Oak Ridge National Laboratory* dedicou-se ao estudo das baterias de filme fino usando como eletrólito o LIPON, o qual tinham descoberto uns anos antes [36]. Utilizaram para o fabrico de uma nova bateria um ânodo de lítio metálico depositado através de evaporação térmica e como cátodo LiCoO_2 depositado por *RF Sputtering*. O grupo de investigação do *Oak Ridge National Laboratory* estudou algumas combinações de elétrodos com o eletrólito LIPON e obtiveram bons resultados para tensões entre 2 V e 5 V e mais de 10000 ciclos de carga e descarga [36]. Um dos investigadores reportou, também, a criação de uma bateria *Li-free*, onde o ânodo de lítio foi substituído por cobre, esta bateria apresenta a vantagem de suportar as temperaturas dos processos de soldadura, já que a temperatura de fusão do lítio é de 180.54 °C [39].

Atualmente a investigação das baterias de filme fino está a direccionar-se para o uso de materiais nanoestruturados [33], [40]. Um exemplo disso é a empresa *Amprius* (*spin-off* da Universidade de Harvard), a qual concebeu uma bateria com um cátodo de LiCoO_2 , um ânodo de nanofios de silício e como eletrólito utilizam o LIPON. Esta bateria apresenta uma capacidade 10 vezes superior às baterias existentes no mercado [41]. Em Agosto de 2011, a *LG Chem* em colaboração com o *Ulsan National Institute of Science and Technology* anunciou uma bateria cujo o ânodo era composto por nanotubos de silício e germânio, a qual também apresentava uma elevada capacidade face às baterias de filme fino tradicionais [42].

2.3. Ânodos

Metais que possuem a capacidade de intercalar íons de lítio são sérios candidatos a substituir o ânodo de lítio nas baterias de filme fino recarregáveis. Até a década de 80 o lítio metálico e suas ligas metálicas eram utilizados como materiais anódicos em combinação com vários materiais catódicos em baterias de íons lítio. O lítio metálico é um dos materiais mais atraentes para o uso como ânodo nas baterias de filme fino

recarregáveis devido ao seu potencial (-3,045 V vs. eléctrodo padrão de hidrogénio) e à sua elevada capacidade específica (3860 mAh/g). No entanto, quando as baterias são submetidas a ciclos prolongados de carga e descarga, começam a formar-se pequenas fibras de lítio, habitualmente designadas por dendritos. Os dendritos originam uma camada passiva a qual torna o ânodo, com o decorrer do tempo, quimicamente inativo e reduzindo de forma significativa o número de ciclos da bateria [2–4]. Com o intuito de debelar tais desvantagens muitos materiais têm sido sugeridos para substituir o ânodo de lítio nas baterias de filme fino recarregáveis, como por exemplo estanho, silício, alumínio, germânio, bismuto [9], [10], [36].

2.3.1. Ânodos baseados em estanho

O estanho, embora não seja dos materiais que oferece maior capacidade quando associado ao lítio, foi um dos primeiros materiais a ser utilizado como ânodo nas baterias de filme fino recarregáveis [12]. O estanho tem como particularidade o facto de não ser usado na sua forma elementar, mas combinado com outros elementos (habitualmente oxigénio) [10]. Scrosati *et alli*, produziram filmes finos de SnO₂ através de *electroplating* e usaram um contacto de platina. Os resultados obtidos revelaram uma capacidade gravimétrica inicial de 560 mAh/g, a qual foi reduzida para 440 mAh/g ao fim de 40 ciclos de carga/descarga [10], [36].

2.3.2. Ânodos baseados em germânio

O germânio, tal como o silício apresentado em 2.3.3, tem despertado bastante interesse devido à sua capacidade gravimétrica. O sistema lítio – germânio possui uma capacidade gravimétrica de cerca de 1600 mAh/g, tem um coeficiente de difusão dos iões de lítio cerca de duas ordens de grandeza superior ao do silício e melhor acomodação das variações de volume causadas pela inserção e extração dos iões de lítio (figura 2), quando comparado com o silício [12].

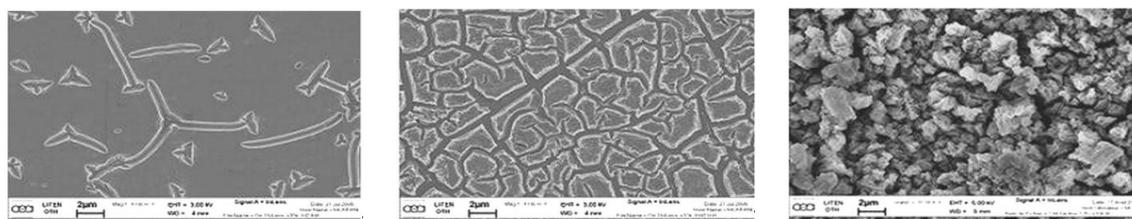


Figura 2 - Filmes de germânio (direita - 1 ciclo de carga/descarga; centro - 10 ciclos de carga/descarga; esquerda - 100 ciclos de carga/descarga) [9]

Laforge *et alli* reportaram o fabrico de alguns filmes de germânio do tipo n com 200 nm de espessura e do tipo p com 450 nm por *RF Sputtering*. As capacidades

reportadas variam entre 1465 mAh/g para os filmes de germânio do tipo n e 1500 mAh/g para os filmes de germânio do tipo p [9].

2.3.3. Ânodos baseados em silício

Um dos maiores candidatos a substituir o ânodo de lítio nas baterias de filme fino recarregáveis é o silício. Ao contrário do estanho, o silício é muito usado na sua forma elementar, especialmente na configuração de filme [12]. A literatura diz que a formação de $\text{Li}_{4,4}\text{Si}$ produz uma capacidade gravimétrica de 4200 mAh/g [43–45]. Pelo facto de conseguir intercalar 4,4 átomos de lítio os filmes de silício apresentam, durante o processo de inserção de extração dos iões de lítio, variações de volume de até 300%. Estas variações constantes de volume levam à destruição do filme, como evidencia a figura 3.

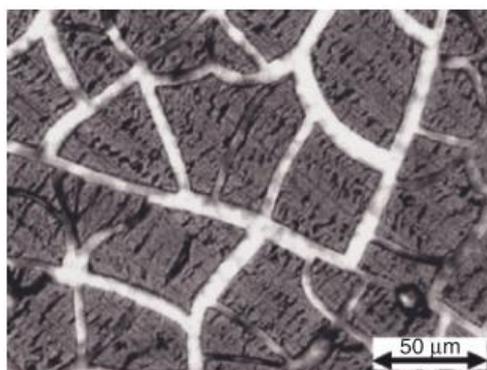


Figura 3 - Filme de silício depois vários ciclos de carga/descarga[10]

Graetz *et al.* conseguiram atingir uma capacidade gravimétrica de 2000 mAh/g durante mais de 50 ciclos de carga e descarga, para tal fabricaram filmes de silício com 100 nm de espessura através de técnicas de PVD. Maranchi *et alli* observaram que fabricando os filmes de silício por *RF Sputtering*, conseguiam aumentar a capacidade gravimétrica. Estes fabricaram filmes de silício com 250 nm de espessura e conseguiram atingir uma capacidade de 3500 mAh/g durante 30 ciclos. Lee *et alli* fabricam filmes com 500 nm de espessura num substrato de cobre através de *RF Sputtering*. Nestes filmes foram medidas capacidades gravimétricas de 1500 mAh/g durante 30 ciclos de carga e descarga. Moon *et alli* produziram filmes com 200 nm de espessura e foi medida uma capacidade de 3000 mAh/g durante 70 ciclos.

Com o intuito de aumentar a espessura dos filmes de silício, foram testados outras técnicas de fabrico. Yin *et alli* produziram um filme de silício com 2 μm de espessura por evaporação por feixe eletrões. Estes filmes possuíam uma capacidade gravimétrica de 3400 mAh/g durante 50 ciclos, diminuindo para 2550 mAh/g ao fim de 200 ciclos [10].

2.3.4. Ânodos baseados em alumínio

A liga alumínio – lítio oferece uma vasta gama de capacidades gravimétricas dependendo da estequiometria. O AlLi possui uma capacidade gravimétrica de 993 mAh/g, o Al_2Li_3 oferece uma capacidade de 1490 mAh/g e Al_4Li_9 tem uma capacidade de 2235 mAh/g. As elevadas capacidades gravimétricas devem-se fundamentalmente ao baixo peso atómico do alumínio, no entanto são difíceis de se manterem após o primeiro ciclo devido ao facto de o alumínio possuir um baixo coeficiente de difusão dos iões de lítio ($6 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ a 293 K) [2], [4]. Huggins *et alli* reportaram a fabricação de um filme fino de alumínio com 100 nm de espessura e com uma capacidade gravimétrica de 800 mAh/g, o qual era incapaz de reter a capacidade [10].

2.3.5. Ânodos baseados em bismuto

O bismuto, também, é uma alternativa ao ânodo de lítio das baterias de filme fino recarregáveis, embora não sob o ponto de vista comercial. Do ponto de vista da investigação é um material interessante visto que formação de Li_3Bi oferece uma capacidade gravimétrica de 385 mAh/g, a qual é muito similar à da grafite. À semelhança do que acontece com outros materiais, o volume dos filmes de finos de bismuto sofrem de uma grande expansão durante o processo de inserção de iões de lítio (cerca de 210%). Uma possível forma de diminuir esta enorme variação de volume durante o processo de carga/descarga, é a utilização de bismuto nanoestruturado associado a filmes de grafite [10].

2.4. Fabricantes

A grande parte dos fabricantes de baterias de filme fino situa-se no continente norte-americano, mas também existem alguns fabricantes no continente asiático.

A empresa *Cymbet*, localizada em Elk River (Minnesota, Estados Unidos da América), utiliza a tecnologia do *Oak Ridge National Laboratory* e possui uma vasta gama de baterias de filme fino apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Gama de baterias da Cymbet

Bateria	Tensão	Capacidade	Dimensões
CBC050-M8C	3,8 V	50 μAh	8 mm \times 8 mm

CBC3150-D9C	3,3 V	50 μ Ah	9 mm \times 9 mm
CBC50-BDC	3,3 V	12 μ Ah	7 mm \times 7 mm
CBC012-D5C	3,8 V	12 μ Ah	5 mm \times 5 mm
CBC3112-D7C	3,3 V	12 μ Ah	7 mm \times 7 mm
CBC012-BDC	3,8 V	12 μ Ah	5 mm \times 5mm
CBC3105-R4C	3,3 V	5 μ Ah	5 mm \times 5mm
CBC005-BDC	3,3 V	5 μ Ah	5 mm \times 5mm

Os modelos CBC31xx possuem controlo de carga e a possibilidade de ajustar a tensão de saída. Os modelos CBC0xx estão disponíveis com um encapsulamento que permite acoplar outros circuitos integrados.

A *Infinite Power Solutions* sediada em Littleton (Colorado, Estados Unidos da América), utiliza o LiCoO_2 como cátodo, LIPON como eletrólito e lítio metálico como ânodo. Esta empresa possui duas gamas de produtos [46]. A gama base é a THINERGY MEC200 Series e conta com quatro tipos de bateria, mostradas na Tabela 2.

Tabela 2 - Baterias da Infinte Power Solution (gama THINERGY MEC200)

Bateria	Tensão	Corrente	Capacidade	Dimensões
MEC225	4,1 V	7 mA	0,13 mAh	12,7 mm \times 12,7 mm \times 0,17 mm
MEC220	4,1 V	15 mA	0,3 – 0,4 mAh	25,4 mm \times 12,7 mm \times 0,17 mm
MEC201	4,1 V	40 mA	0,7 – 1,0 mAh	25,4 mm \times 25,4 mm \times 0,17 mm
MEC202	4,1 V	100 mA	1,7 – 2,5 mAh	25,4 mm \times 50,8 mm \times 0,17 mm

A outra gama de baterias é denominada por THINERGY MEC100 Series e possui três tipos de baterias, apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Baterias da Infinte Power Solution (gama THINERGY MEC100)

Bateria	Tensão	Corrente	Capacidade	Dimensões
MEC120	4,1 V	15 mA	0,3 mAh – 0,4 mAh	25.4 mm \times 12.7 mm \times 0.17 mm
MEC101	4,1 V	40 mA	0,7 mAh – 1,0 mAh	25.4 mm \times 25.4 mm \times 0.17 mm
MEC102	4,1 V	100 mA	1,7 mAh – 2,5 mAh	25.4 mm \times 25.4 mm \times 0.17 mm

A empresa *Front Edge*, a qual tem a sua sede em Baldwin Park (Califórnia, Estados Unidos da América), comercializa dois tipos de baterias, apresentadas na Tabela 4. Estas têm um cátodo de LiCoO_2 , o eletrólito é o LIPON e um ânodo de lítio metálico [47].

Tabela 4 - Baterias da Front Edge (gama NanoEnergy)

Bateria	Tensão	Capacidade	Dimensões
NanoEnergy	4,2 V	0,1 mAh	20 mm × 25 mm × 0.1 mm
	4,2 V	5 mAh	42 mm × 25 mm × 0.1 mm

Além destes fabricantes existem mais alguns, os quais apenas ainda estão na fase de desenvolvimento das baterias. A empresa *Sakti3*, *Seeo* e *Toyota/AIST* ainda estão na fase de desenvolvimento das baterias. A *Excellatron* e *Planar Energy* já possuem produtos desenvolvidos e é esperado que comecem a sua comercialização muito em breve [48].

CAPÍTULO 3

Teoria das Baterias e Nanotecnologia nas Baterias

O propósito deste capítulo é apresentar alguns fundamentos teóricos relacionados com as baterias de filme fino. Numa primeira fase é descrito o conceito de bateria e seu funcionamento, de seguida são expostos algumas configurações de baterias e posteriormente são apresentados alguns fatores que influenciam o desempenho das baterias. Por último são apresentadas algumas micro e nanoestruturas que podem servir como ânodo nas baterias de filme fino recarregáveis.

3.1. Bateria

Baterias são dispositivos que transformam energia química em energia elétrica por meio de reações eletroquímicas [13], [14]. A energia química armazenada provém dos elementos ativos que a constituem, nomeadamente, o ânodo e o cátodo. Todas as baterias têm, também, um eletrólito, responsável pelo isolamento e transporte dos iões entre cátodo e ânodo e vice-versa, como ilustra a figura 4 [10], [13], [14].



Figura 4 - Componentes de uma bateria e seu modo de operação

O funcionamento de uma bateria pode ser resumido em termos de carga e descarga. Quando a bateria é carregada, os iões atravessam o eletrólito desde o cátodo até ao ânodo, ligando-se a este. No processo de descarga, é feito o percurso inverso, os

iões abandonam o ânodo e regressam ao cátodo através do eletrólito ao qual se ligam [49].

3.1.1. Cátodo

O elétrico positivo de uma bateria denomina-se por cátodo. É no cátodo que ocorre a reação de redução do material constituinte do ânodo, por transferência de elétrons [11]. Durante o processo de descarga de uma bateria os iões do ânodo dirigem-se para o cátodo atravessando o eletrólito. O cátodo deve ter uma elevada capacidade de inserção de iões e deverá ser um excelente condutor elétrico, possibilitando uma rápida transferência dos iões [50]. Na figura 5 são exibidos alguns dos cátodos mais comuns, assim como as respetivas capacidades gravimétricas e volumétricas destes. É, também, mostrado o potencial dos materiais em relação ao lítio.

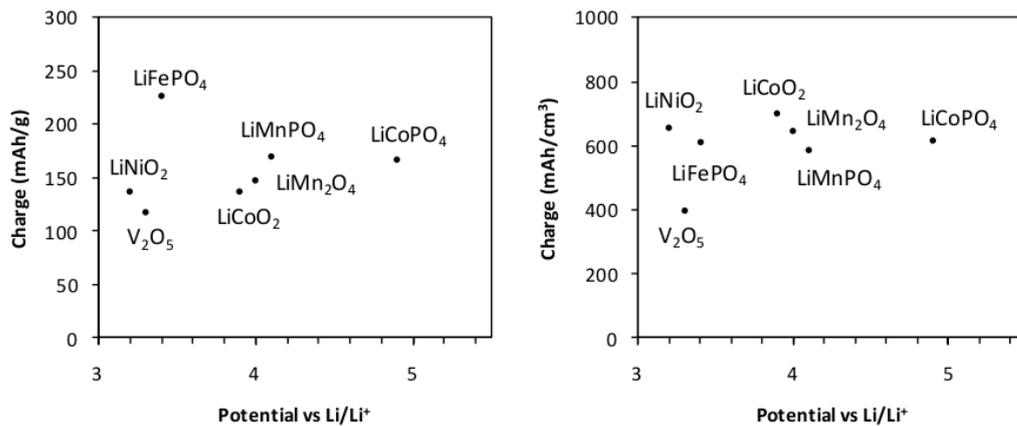


Figura 5 - Capacidades gravimétrica (esquerda) e volumétrica (direita) dos cátodos [51]

3.1.2. Eletrólito

Outro elemento fundamental de uma bateria é o eletrólito. O eletrólito deve possuir uma elevada resistividade elétrica e ser um excelente condutor iónico. Tem de conseguir isolar o cátodo do ânodo e deixar fluir os iões do ânodo para o cátodo e vice-versa, respetivamente [11], [50]. O eletrólito deverá possuir uma boa adesão com os elétrodos e ser estável, sob o ponto de vista eletroquímico, no intervalo de tensão da bateria [11].

Nas baterias convencionais o eletrólito pode ser líquido ou sob a forma de um gel. Os eletrólitos líquidos necessitam de um acondicionamento hermético e estanque, que leva ao aumento do peso da bateria, de maneira a evitar vazamentos do mesmo. Os eletrólitos sob a forma de gel não obrigam a um acondicionamento tão meticuloso como os eletrólitos líquidos, uma vez que o risco de o eletrólito vazar é menor [11], [13].

3.1.3. Ânodo

Numa bateria o ânodo funciona como uma fonte de iões, visto que é neste que ocorre a reação de oxidação. Esta reação de oxidação faz com sejam libertados iões, os quais migram para o cátodo através do eletrólito, e os eletrões que percorrem o circuito externo [12], [50].

O ânodo deve ser composto por materiais facilmente oxidáveis, isto é, perdem com facilidade os eletrões de valência [13]. O material constituinte do ânodo deverá possuir baixa densidade se na forma elementar, ou baixa eletronegatividade se se tratar de uma liga. Além de todas as características enunciadas anteriormente, este deverá ter uma elevada condutividade elétrica [11].

O lítio é um material extremamente atrativo para utilizar como ânodo nas baterias de filme fino recarregáveis, visto que possui baixa densidade e baixa eletronegatividade. No entanto a baixa temperatura de fusão (180,7 °C), a sua reatividade com a atmosfera e a formação de dendrites no interface com o eletrólito, fazem com que sejam levantadas algumas questões de segurança [11], [50]. Nesse sentido têm sido considerados outros materiais como possível alternativa ao lítio, nomeadamente, o silício amorfo [8], o germânio [9], o alumínio, o bismuto, o estanho [10], o Cu_6Sn_5 , o AlSb , o InSb [11], micro e nanoestruturas baseadas em silício e estanho [12] e materiais nanocompósitos [10].

3.1.4. Características das baterias

As baterias são possuidoras de diversos parâmetros que as distinguem. Consoante a aplicação a que uma bateria se destina deve-se ter em conta algumas características, apresentadas na tabela 5.

Tabela 5 - Características das baterias [13]

Características	Definição	Unidades
Tensão de circuito aberto	Tensão máxima, no qual não existe corrente a ser consumida.	V
Corrente	Corrente máxima que a bateria pode fornecer.	A
Capacidade	Máximo de carga que se consegue retirar de uma bateria.	Ah
Densidade energia volumétrica	Quantidade de energia por unidade de volume.	Wh/dm ³

Densidade energia gravimétrica	Quantidade de energia por unidade de massa.	Wh/kg
Densidade de potência	Potência por unidade de peso de cada célula/bateria.	W/kg
Ciclos	Número de ciclos de carga/descarga que a bateria faz sem que a sua capacidade desça abaixo dos 80%.	Ciclos
Validade	Tempo que a bateria pode estar inativa sem que a sua desça abaixo dos 80%.	Anos

3.2. Bateria de estado sólido em filme fino

Uma das mais recentes inovações no mercado das baterias foram as baterias de filme fabricadas segundo as técnicas de PVD. Grupos de pesquisa do ORNL demonstraram que era possível o fabrico de uma bateria se empilhassem, sucessivamente, filmes finos de diferentes materiais [6].

As baterias de filme fino em estado sólido evidenciam-se por todos os materiais que a constituem estarem em estado sólido e, portanto, poderem ser fabricadas recorrendo às técnicas da microeletrónica. Deste modo é concebível que uma bateria possa ser fabricada de qualquer forma (figura 6 e figura 7) e tamanho (tipicamente compreendido entre 1mm^2 e alguns cm^2), enquanto simultaneamente se fabrica um outro dispositivo no mesmo substrato, aumentando assim a miniaturização e integração de microssistemas [52]. Outro aspeto relevante é o facto que durante o fabrico deste tipo de baterias se pode associar as baterias em série ou paralelo, aumentando a tensão ou capacidade respetivamente, consoante a aplicação a que se destina [53].

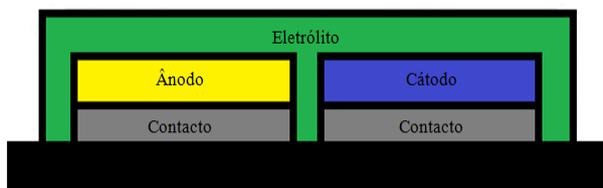


Figura 6 - Bateria de filme fino planar



Figura 7 - Bateria de filme fino em stack

Do ponto de vista químico, os materiais usados no cátodo e no ânodo são muito semelhantes nas micro e macro-baterias. O desempenho eletroquímico dos materiais pode ser bastante diferente, dependendo dos métodos de processamento e parâmetros

usados na deposição dos materiais [6]. O eletrólito usado é sólido e é desejável que seja um bom condutor iônico e mau condutor elétrico. Nos eletrólitos sólidos os iões não se conseguem mover tao rápido quanto se moveriam num eletrólito liquido, por este motivo é que grande parte das aplicações das baterias de filme fino são *low-power* [13]. Um aspeto de máxima relevância dos elétrodos de uma bateria de filme fino é a cristalinidade dos filmes, principalmente, no cátodo. Isto porque quanto mais cristalino, menor a sua resistividade elétrica [53]. O ânodo e cátodo, geralmente, não excedem os 5 µm espessura. A espessura dos filmes finos é limitada pelas técnicas de deposição, mas também pela tensão acumulada durante a deposição dos filmes, o que resulta em má adesão dos filmes ao substrato [53].

Atualmente o grande desafio das baterias de filme fino prende-se com o fabrico do encapsulamento, que consiga proteger o ânodo e o cátodo. No caso das baterias de iões de lítio os níveis de humidade devem ser mantidos abaixo de algumas dezenas de ppm (partes por milhão) e o contato com a atmosfera deve ser evitado, de maneira a evitar reações negativas e irreversíveis [54]. A solução ideal, no caso das baterias de filme, passa por descobrir um material que possa ser depositado segundo as mesmas técnicas utilizadas nas deposições dos materiais ativos das baterias, com o intuito de que a bateria nunca chegue a entrar em contato com a atmosfera. Investigadores do ORNL obtiveram algum sucesso ao depositarem filmes finos de vidro, polímeros, metais e *Parylene* [6]. Os melhores resultados foram obtidos um revestimento multicamada de *Parylene* e metal, no qual permitiu o funcionamento da bateria durante alguns meses [6].

As baterias de filme fino têm ainda um longo caminho até se tornarem uma tecnologia madura e confiável [38]. Para tal é necessário encontrar possíveis materiais alternativos para os elementos ativos das baterias, visto que os utilizados atualmente são muito dispendiosos e é fundamental estudar e desenvolver métodos de fabricação mais rápidos, eficientes e com menor custo [53].

3.3. Baterias de estado sólido tridimensionais

As baterias de estado sólido em filme fino, apresentadas no subcapítulo 3.2, possuem uma baixa capacidade volumétrica, devido a grande parte do volume da bateria é ser ocupado pelo substrato e encapsulamento. Com o intuito de aumentar a capacidade volumétrica e a densidade energética, têm sido investigadas geometrias tridimensionais para implementar as baterias, sem que para tal se consuma mais material de encapsulamento e se mantenha a mesma da área do substrato, obtendo capacidades mais

elevadas. A grande vantagem deste tipo de baterias é a área de contato entre o cátodo, eletrólito e ânodo sofrerem um aumento significativo, o que significa uma maior capacidade desta [51]. Muitas possíveis geometrias têm sido propostas, no entanto a grande parte delas são apenas conceituais e os resultados publicados apenas se focam nos elementos ativos da bateria.

3.3.1. Baterias tridimensionais e fabrico

O primeiro modelo de uma possível bateria apresentado é baseado em microhastes. As microhastes podem ser construídas recorrendo às técnicas de fotolitografia e *etching*. O método, ilustrado na figura 8, para a construção desta bateria foi desenvolvido pela Universidade da Califórnia [51].

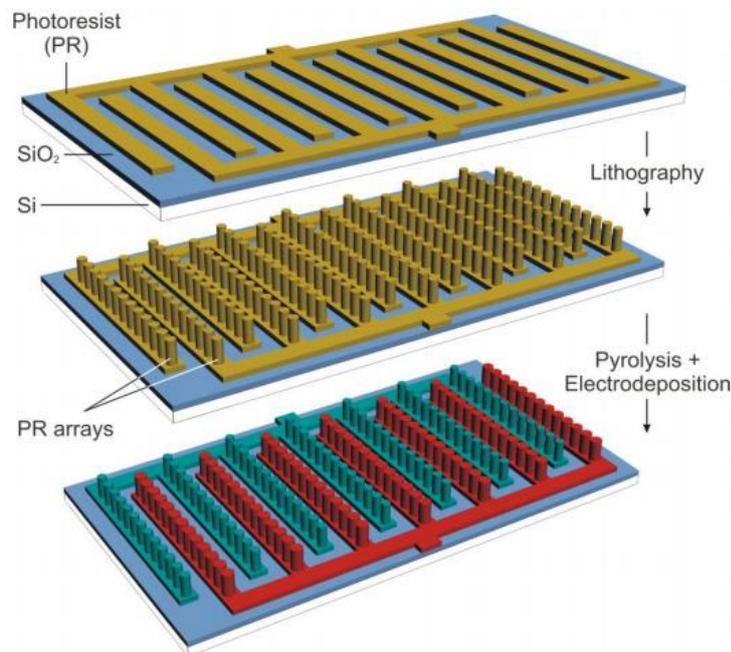


Figura 8 - Fabrico das microhastes [51]

Em primeiro lugar é depositado uma camada *photoresist* por *spin coating* num substrato planar, como por exemplo uma *wafer* [51]. De seguida, é aplicada uma máscara com o *layout* da estrutura desejada e exposta a luz UV (ultravioleta). A estrutura desenvolvida com o *photoresist* é pirolisada¹ e são formadas hastes condutoras de carbono [55]. A estrutura desenvolvida possui dois *pads* independentes que servem para fazer a ligação ao exterior. Após este passo torna-se necessário fazer a deposição dos materiais ativos da bateria, para tal é depositado por eletrodeposição o material do cátodo em metade da estrutura. O mesmo procedimento é feito para o ânodo, embora as hastes de carbono possam servir de ânodo [51]. Um dos problemas deste tipo de

¹ Pirólise – Decomposição química obtida por aquecimento.

estrutura prende-se com a deposição do eletrólito, visto que é necessário que este preencha toda a estrutura de maneira a existir um bom contacto com o cátodo e ânodo. Deste modo torna-se necessário a utilização de outra técnica que não a eletrodeposição. Existem também estudos teóricos que dizem que modificando a geometria das hastes, o preenchimento da estrutura é mais simples [51].

Outra arquitetura para este tipo de baterias foi proposto por Notten *et al.* [56], apresentada na figura 9. Estes propuseram integrar a bateria na *wafer* de silício. O primeiro passo proposto foi o de fazer o *etching* da *wafer*, de acordo com a geometria escolhida, segundo a técnica de *reactive ion etching*. O resultado serão cavidades com uma profundidade previamente estabelecida. De seguida é necessário efetuar a deposição dos materiais ativos da bateria. Com o intuito de prevenir maus contactos e fenómenos de autodescarga, os filmes finos depositados devem ser conformais. Portanto as técnicas a utilizar passam pelo CVD, ALD (*Atomic Layer Deposition*) ou eletrodeposição. A conformalidade dos filmes dos contactos é menos crítica, portanto estes podem ser produzidos pelas técnicas de PVD [51]. A grande vantagem deste procedimento é o fato de se poderem utilizar as técnicas da microeletrónica no fabrico desta bateria e como tal a integração e miniaturização dos microssistemas aumenta. Outro aspeto relevante é os materiais ativos se encontrarem enclausurados em cavidades, logo as variações de volume causadas pelo processo de carga e descarga serão menores [51].

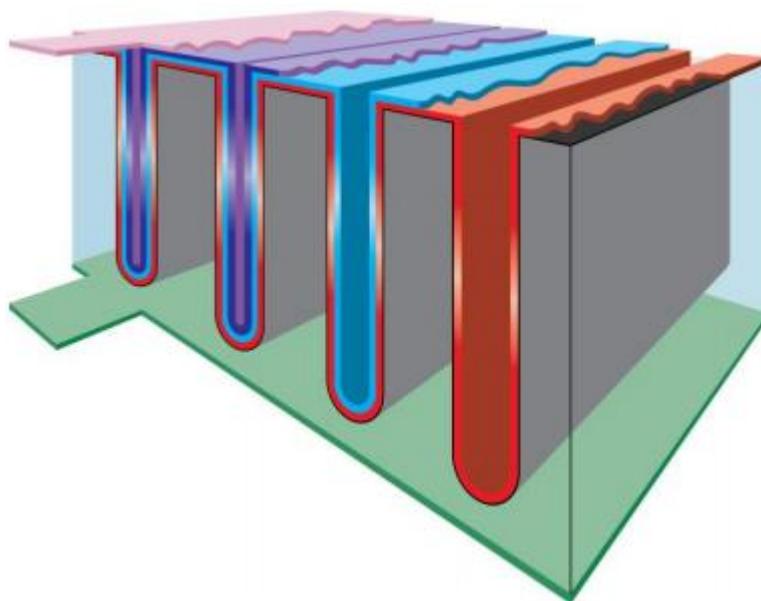


Figura 9 - Bateria integrada no substrato [51]

3.4. Ânodos nanoestruturados

Os materiais nanoestruturados têm atraído a atenção da comunidade científica nos últimos anos, devido às características únicas que estes possuem [33]. A crescente utilização deste tipo de materiais na micro e nanoeletrônica, levou a que fosse considerado o uso destes em dispositivos armazenadores de energia [31].

A utilização de materiais nanoestruturados no ânodo de uma bateria acarreta vantagens, mas também sérios riscos. As vantagens passam, essencialmente, por:

- Melhor acomodação do *stress* causado pelas variações de volume, resultantes da inserção e extração dos íons de lítio [33];
- Aumento do número de ciclos de carga/descarga [33];
- Maior área de contato entre o ânodo e o eletrólito [33];
- Facilita o transporte elétrico e o transporte de íons Li^+ [31], [33].

As desvantagens do uso deste tipo de materiais são, fundamentalmente, o risco de ocorrerem reações secundárias entre o ânodo e o eletrólito que podem causar uma taxa de autodescarga elevada e a síntese deste tipo de materiais, pelos processos tradicionais, é complexa e dispendiosa [31], [33].

3.4.1. Nanotubos de carbono e grafeno

Novos alótropos de carbono, recentemente descobertos, têm sido usados como materiais armazenadores de energia. Entre esses, os que mais têm intensivamente estudados são os nanotubos de carbono e o grafeno [57]. Os nanotubos de carbono podem ser divididos em duas grandes categorias: os nanotubos de parede simples (SWCNTs), que são constituídos apenas por uma única camada cilíndrica de grafeno e os nanotubos de paredes múltiplas (MWCNTs), como mostra a figura 10, com um diâmetro do tubo inferior a 100 nm [57].

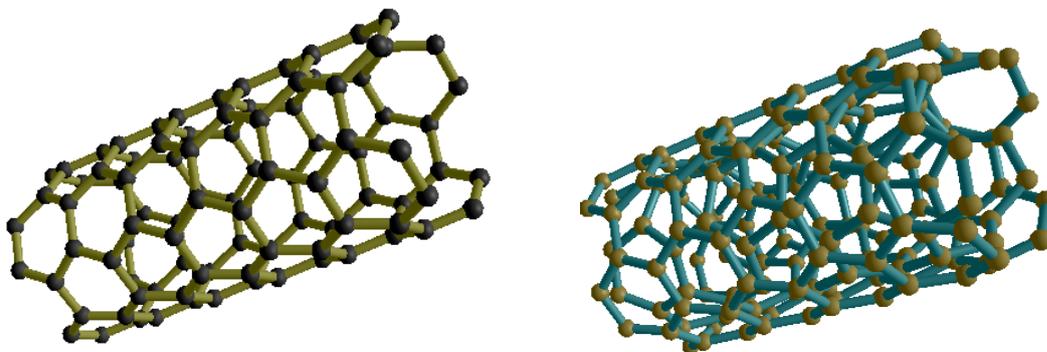


Figura 10 - SWCNTs (esquerda) e MWCNTs (direita)

A estrutura destes é definida por um vetor (vetor quiral), o qual estabelece a direção do enrolamento da folha de grafeno. O vetor quiral é definido pela equação:

$$C_h = na_1 + ma_2$$

onde n e m são números inteiros e a_1 e a_2 vetores unitários. Além do vetor quiral, os nanotubos são caracterizados por mais dois parâmetros: o diâmetro (d_t) e o ângulo quiral (θ). O diâmetro do nanotubo é dado pela equação:

$$d_t = \frac{a\sqrt{m^2 + n^2 + mn}}{\pi}$$

O ângulo quiral é expresso através da equação:

$$\theta = \arctg\left(\frac{\sqrt{3m}}{2n + m}\right) \rightarrow 0 < \theta < 30^\circ$$

Os nanotubos de carbono podem, também, ser definidos pelo seu ângulo quiral. Isto é, os nanotubos do tipo *armchair* possuem um $\theta = 30^\circ$ e os do tipo *zig-zag* apresentam um ângulo quiral de $\theta = 0^\circ$. Para qualquer outro valor do ângulo quiral, os nanotubos são do tipo quiral. Na tabela 6 é apresentada uma síntese de algumas propriedades das diferentes estruturas dos nanotubos de carbono.

Tabela 6 - Propriedades das diferentes estruturas de nanotubos de carbono

Tipo	Nome	Ângulo quiral	Vetor quiral
Aquiral	<i>Armchair</i>	30°	(n,n)
	<i>Zig-Zag</i>	0°	(n,0)
Quiral	Quiral	$0^\circ < \theta < 30^\circ$	(n,m)

Dependendo da quiralidade, os diversos tipos de nanotubos apresentam dois tipos de comportamento: condutores ou metálicos e semicondutores. Os nanotubos do tipo *armchair* possuem um comportamento metálico. Os nanotubos do tipo *zig-zag* podem ser condutores, se $n/3$ for um número inteiro, ou semicondutores, para outro valor qualquer. Os nanotubos quirais possuem um comportamento metálico quando $(2n+m)/3$ é um número inteiro e semicondutor para os restantes valores. Os nanotubos de carbono podem ser sintetizados através de descarga por arco, ablação laser e CVD.

Recentemente foi descoberto que os nanotubos de carbono conseguem intercalar os iões Li^+ na sua estrutura [32]. Este fenómeno só é possível se o diâmetro do nanotubo for pequeno, isto porque quanto menor o diâmetro, maior será a tensão aplicada na estrutura hexagonal das paredes e, conseqüentemente, diminui a eletronegatividade dos nanotubos. Testes experimentais mostram que os nanotubos de carbono possuem uma capacidade gravimétrica que pode variar de 470 mAh/g até 1116 mAh/g [32].

O grafeno é uma folha de átomos de carbono densamente conectados entre si numa estrutura hexagonal, como ilustra a figura 11 [58]. O grafeno pode ser obtido pela “descompactação” dos SWCNTs ou pela exfoliação da grafite através de métodos químicos ou mecânicos [58].

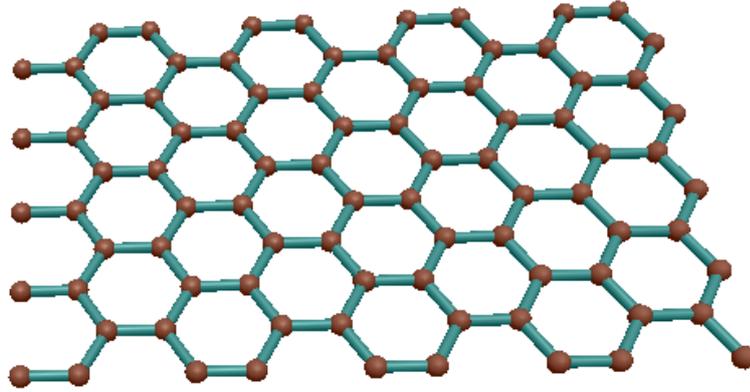


Figura 11 – Grafeno

Resultados experimentais mostram que o grafeno possui uma elevada mobilidade de elétrons, mesmo em baixas temperaturas [32]. Os valores reportados na literatura falam em $20000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [32]. O grafeno tem sido alvo de intensas pesquisas com o intuito de averiguar a viabilidade deste como ânodo nas baterias devido às suas características únicas, tais como: estabilidade elétrica, térmica e mecânica e elevada área de contacto [58]. Outros estudos revelam que é difícil fabricar ânodos apenas de grafeno, sugerindo que o grafeno é um excelente material para integrar um material compósito [32].

3.4.2. Nanoestruturas de silício

Alguns metais como o estanho, silício, alumínio, bismuto, chumbo e índio, têm a capacidade de formar ligas com o lítio que podem proporcionar elevadas capacidades gravimétricas [5]. O silício é um dos materiais mais atraentes para uso como ânodo nas baterias de filme fino recarregáveis, devido à formação de $\text{Li}_{4,4}\text{Si}$ e da elevada capacidade gravimétrica (4200 mAh/g) [59], [60]. Embora o silício seja um material extremamente interessante, existem alguns problemas associados a ele sob a forma de filme fino, designadamente, a enorme variação de volume resultante do processo de inserção e extração de íons de lítio (cerca de 300 %) [61]. Esta tremenda variação de volume pode trazer alguns problemas ao nível de segurança da bateria, assim como o seu desempenho também é afetado [62].

Atualmente todas as atenções estão focadas no silício nanoestruturado [31], [33]. Existem, muitas e diferentes, estruturas propostas com base em silício que podem

solucionar o problema da variação de volume, sendo elas: nanotubos, nanofios, nanofibras, filmes porosos. Algumas dessas nanoestruturas e capacidades gravimétricas respectivas, são apresentadas na tabela 7 [62].

Tabela 7 - Nanoestruturas de silício e suas capacidades

Estrutura	Descrição	Capacidade (mAh/g)	Ciclos
Nanotubos	Nanotubos de carbono revestidos com silício	733	20
	Nanofios de silício	3500 (C/5)	20
Nanofios	Nanofios de carbono com revestimento de silício	2000	-
Nanofibras	Nanofibras de carbono com revestimento de silício	1240 (0,1C)	20
Filmes porosos	Filme de silício poroso	746	30

Os métodos de fabrico utilizados no desenvolvimento destas nanoestruturas são apresentados na tabela 8 [62], [63].

Tabela 8 - Métodos de fabrico usados no desenvolvimento de nanoestruturas de silício

Estrutura	Método de fabrico
Nanotubos	Métodos baseados em <i>templates</i>
Nanofios	Método VLS
	<i>Catalytic etching</i>
Nanofibras	<i>Electrospinning</i>
Filmes porosos	<i>Etching</i>

Segundo Wang *et al.* [62], as nanoestruturas de silício apresentadas têm uma capacidade muito superior de acomodar as variações de volume causadas pelo processo de carga/descarga da bateria.

3.4.3. Compósitos baseados em silício

Os materiais compósitos vêm tentar colmatar os problemas enunciados em 3.4.2, através da adição de outros elementos químicos à sua estrutura [10]. O Si-SiO₂-C

propõe-se a reduzir as quebras dos filmes finos resultantes do processo de carga/descarga e, também, aumentar a retenção de capacidade. O SiO_2 , é um isolante elétrico, mas a função dele neste compósito é de funcionar como um *buffer* das variações de volume que ocorrem nas partículas de silício, impedindo deste modo que ocorra a destruição do ânodo [10]. Para fabricar este composto, uma mistura de SiO em pó e grafite são colocados em solução e de seguida são colocadas nesta solução partículas de silício (2 – 10 nm de diâmetro). De seguida é feito o aquecimento desta solução e é necessário ter em conta que as temperaturas não excedam os $1000\text{ }^\circ\text{C}$, já que acima dessa temperatura o silício reage com o carbono formando carbeto de silício, que é um isolante. Após uma fase de purificação do material, este foi sujeito a ciclos e carga/descarga, os resultados obtidos são mostrados na figura 12 [10]. Foi observado que a capacidade inicial era de 700 mAh/g e depois de 200 ciclos diminuiu para 620 mAh/g [10].

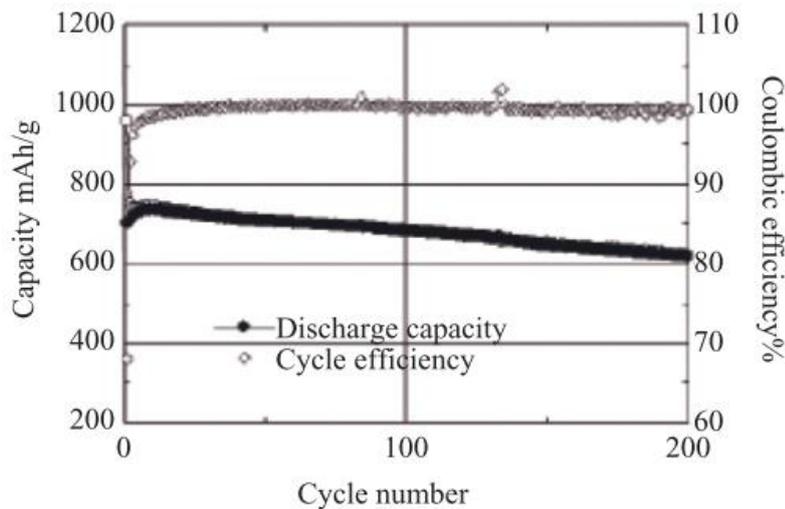


Figura 12 - Retenção da capacidade do Si-SiO₂-C [10]

O nanocompósito Si-C, à semelhança do Si-SiO₂-C, pretende reduzir a destruição do ânodo e aumentar a retenção de capacidade [10]. O fabrico deste nanocompósito partiu da moagem mecânica de silício e uma resina de poliestireno e de seguida sujeita a um tratamento térmico. O nanocompósito resultante continha carbono amorfo e silício cristalino, verificado por XRD [64]. Kim *et al.* [64] verificaram que a temperatura do tratamento térmico influenciava a retenção de capacidade do compósito, como ilustra a figura 13 [64]. Outro parâmetro testado foi a influência do tempo de moagem, ilustrado na figura a figura 14 [64]. Observando os gráficos é notória a influência do tempo de moagem na retenção da capacidade, sendo que os melhores valores obtidos dizem respeito a um tempo de moagem maior, no caso 36 horas (12 horas + 24 horas). Em termos de temperatura, é verificado que este parâmetro não

interfere de forma significativa na retenção de capacidade, visto que independentemente da temperatura do tratamento térmico, a capacidade decresce sempre ao longo dos 30 ciclos de carga/descarga [64].

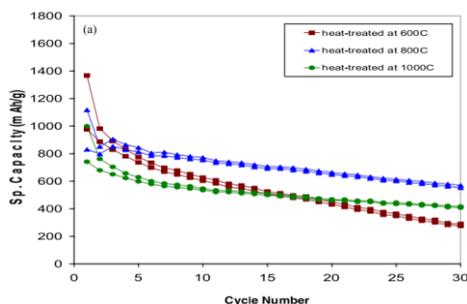


Figura 13 - Retenção capacidade em função do número de ciclos (diferentes temperaturas) [64]

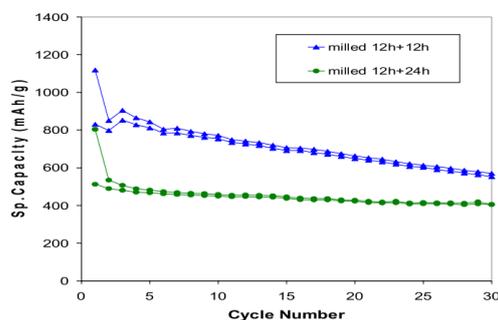


Figura 14 - Retenção capacidade em função do número de ciclos (diferentes tempos de moagem) [64]

3.4.4. Nanoestruturas baseadas em estanho

O estanho, sob a forma de filme fino, apresenta no primeiro ciclo de carga/descarga bom comportamento, mas este é incapaz de reter a capacidade nos ciclos seguintes [10]. Com o intuito de superar estas limitações têm sido propostas algumas nanoestruturas como nanoplacas de SnS_2 , como mostra a figura 15 [65]. O fabrico desta nanoestrutura é conseguida através da decomposição térmica de um precursor, $\text{Sn}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_4$, num solvente orgânico a elevada temperatura [10], [65].

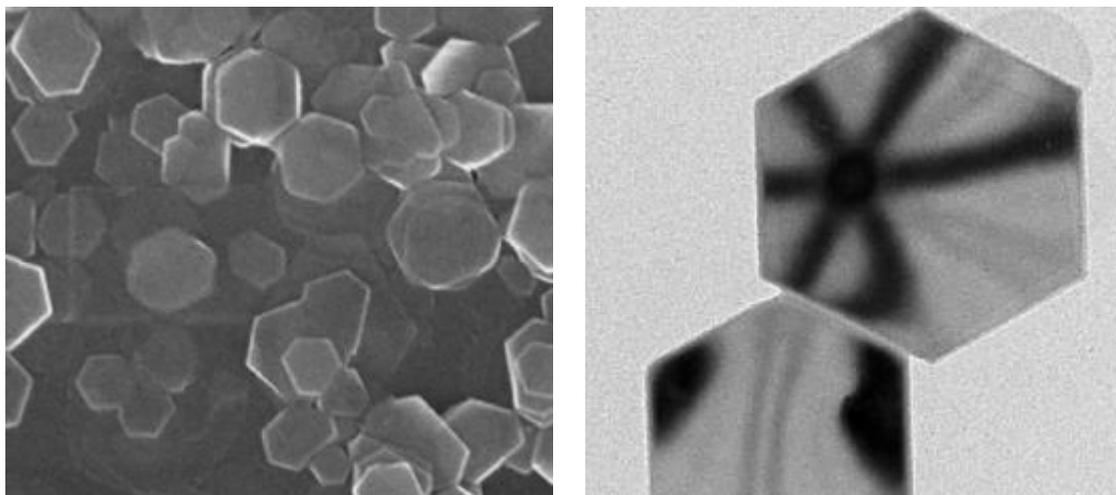


Figura 15 – Imagens de nanoplacas de SnS_2 obtidas por TEM [65]

A capacidade inicial medida foi de 645 mAh/g, a qual estabilizou em 583 mAh/g, como mostra a figura 16 [10], [65]. A elevada retenção de capacidade pode ser atribuída formação de Li_2S , durante o processo de carga/descarga, que pode atuar como um *buffer* e suprimir as variações de volume do estanho [65].

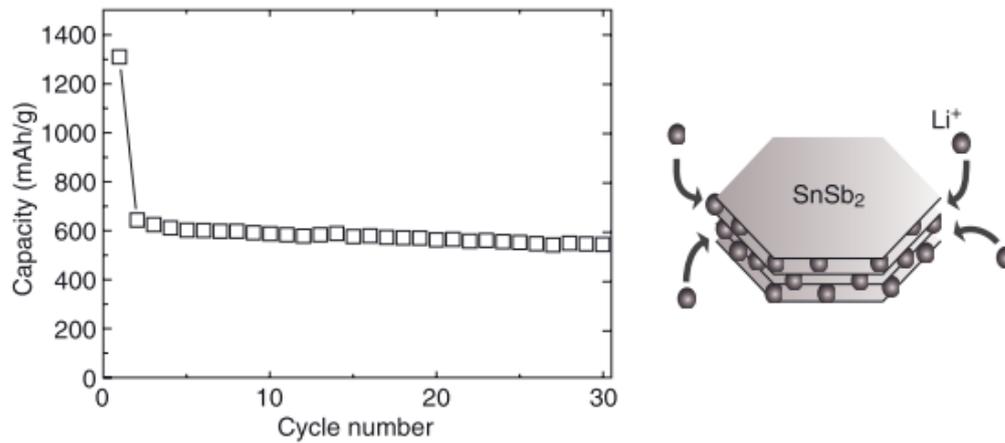


Figura 16 - Retenção da capacidade das nanoplacas de SnS₂ (esquerda); Esquema de uma nanoplaca de SnS₂ (direita) [65]

3.4.5. Compósitos baseados em estanho

O Sn-Sb, à semelhança do Si-C mostrado em 3.4.3, pretende reduzir a destruição do ânodo e aumentar a retenção de capacidade [10]. Neste caso o chumbo é usado como o *buffer* para acomodar as variações de volume do estanho. Dependendo da percentagem de cada metal e da estequiometria da liga, a retenção de capacidade pode ser maior ou menor. Os resultados obtidos variam entre 150 mAh/g até 710 mAh/g mantendo-se estável ao longo de 20 ciclos de carga/descarga [10].

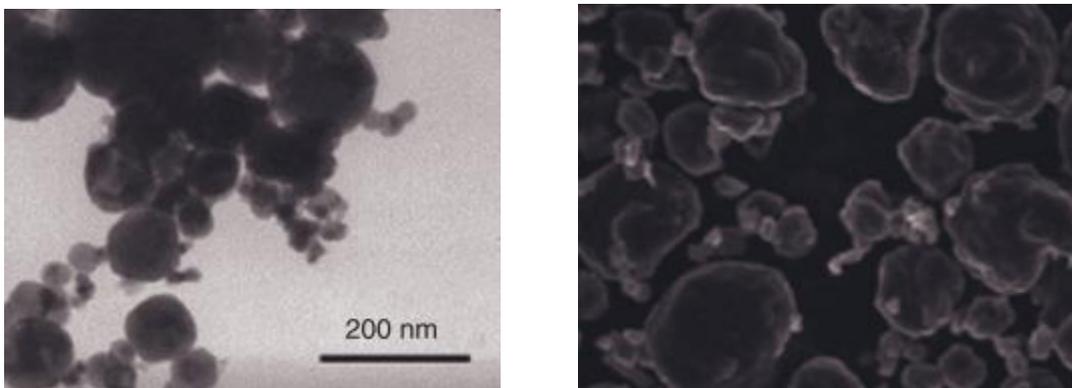


Figura 17 – Imagens de Sn-Sb obtidas por TEM [10]

CAPÍTULO 4

Técnicas de Fabrico e Caracterização

Neste capítulo são apresentados os fundamentos teóricos das técnicas de deposição e caracterização utilizadas neste estudo. Inicialmente são descritas as técnicas de deposição de filmes finos, nomeadamente, o spin coating, evaporação térmica resistiva, evaporação por feixe de eletrões e pulverização catódica por radiofrequência. Posteriormente são descritas as técnicas de voltametria cíclica, cronopotenciometria, espectroscopia de impedância eletroquímica e por último o método de *van der Pauw*, utilizado na medição da resistividade.

4.1. Técnicas de deposição de filmes finos

As técnicas utilizadas na deposição de filmes finos podem ser divididas em dois grupos: Deposição Química de Vapor (CVD) e Deposição Física de Vapor (PVD). As técnicas de CVD baseiam-se, de uma forma resumida, na introdução de reagentes e gases inertes no interior de um reator. Por difusão, os gases deslocam-se até à superfície do substrato, na qual aderem e reagem dando origem ao filme [66]. A Deposição Física de Vapor (PVD) é um conjunto de técnicas de deposição, tendo como característica comum o facto de permitirem transportar, entre o alvo/cadinho até ao substrato, o material a depositar no estado sólido [67].

No presente trabalho foram utilizadas três técnicas de PVD diferentes: a evaporação térmica resistiva, evaporação térmica por feixe de eletrões e a pulverização catódica por radiofrequência. Além das técnicas de PVD, foi usado também o *spin coating*. O *spin coating* foi usado na deposição do filme de poli(óxido de etileno), a pulverização catódica por radiofrequência foi utilizada na deposição do cátodo e do eletrólito, a evaporação térmica por feixe de eletrões foi usado na deposição dos filmes finos de germânio, a evaporação térmica resistiva foi utilizado na deposição dos filmes de lítio.

4.1.1. Evaporação térmica resistiva

A evaporação térmica resistiva é uma das principais técnicas utilizadas na deposição de filmes finos. A finalidade desta técnica é transferir de maneira controlada

os átomos ou moléculas de uma fonte para o substrato, no qual ocorre o crescimento do filme fino. Para tal é aplicada a um cadinho que contém o material, uma corrente, que por efeito de Joule é aquecido, evapora e dá início à formação de um filme no substrato/amostra escolhido [70].

O material a ser evaporado é posto num cadinho, habitualmente de tungsténio, sob a forma de pó ou grânulos. O material a depositar irá acompanhar o aquecimento do cadinho, mas como o material a evaporar possui um ponto de fusão mais baixo, irá fundir e evaporar primeiramente, em direção ao substrato dando origem a um filme fino [71]. Após as moléculas entrarem em contacto com a superfície do substrato, estas vão condensar, uma vez que a temperatura do substrato é muito mais baixa que a do substrato.

Um dos principais parâmetros a ter em conta nesta técnica é a pressão. É importante que o processo se inicie com uma pressão, no interior da câmara, na ordem dos 10^{-6} mbar. Com pressões nesta ordem de grandeza é garantido que o percurso livre médio é superior à distância entre o material a depositar e o substrato [72].

No decorrer deste trabalho, esta técnica foi usada na deposição dos filmes finos de lítio, usando os equipamentos disponíveis no laboratório de Micro/Nanotecnologias e Aplicações Biomédicas. O sistema de evaporação térmica resistiva é composto pelas pinças que servem de suporte para o cadinho e por uma fonte de corrente, como mostra a figura 18 e figura 19.



Figura 18 - Pinças e cadinho



Figura 19 - Fonte de corrente

4.1.2. Evaporação por feixe de eletrões

A evaporação térmica resistiva possui algumas desvantagens quando comparada com a evaporação térmica por feixe de eletrões. A sua principal desvantagem é o facto de poder ocorrer a contaminação do filme devido ao aquecimento do cadinho utilizado como suporte para o material a evaporar.

O processo de evaporação por feixe de eletrões vem colmatar as desvantagens da evaporação térmica resistiva. Para tal o material a evaporar é colocado no interior de um cadinho, o qual é arrefecido por um fluxo de água constante, sendo esta característica que garante a elevada pureza dos filmes evaporados. A face externa do cadinho por ser continuamente refrigerada impede a fusão do material próximo às paredes do mesmo.

Deste modo, apenas uma pequena quantidade de material será fundida (zona central) e assim é garantido que não existe contaminação por parte do material do cadinho [71].

Uma pequena corrente ao atravessar um filamento, habitualmente tungsténio, faz com que este aqueça até à incandescência e comece a emitir eletrões em todas as direções. De seguida os eletrões são defletidos e direcionados, por intermédio de um campo magnético, para atingir o cadinho que contém o material a ser evaporado, como evidencia a figura 20. O material ao ser atingido pelo feixe de eletrões sofre um aumento de temperatura, devido ao facto de este possuir uma elevada energia cinética, até evaporar ou sublimar [66], [71].

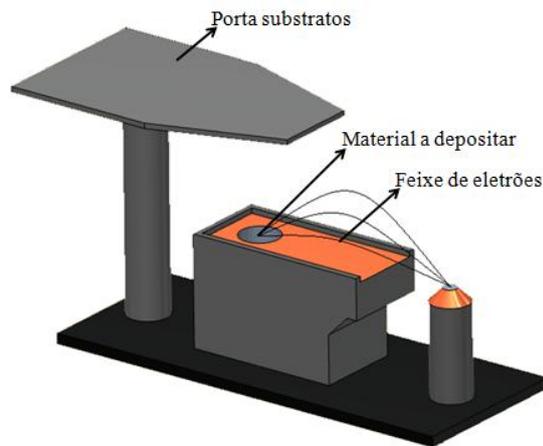


Figura 20 - Esquema de evaporação térmica por feixe de eletrões em Autodesk Inventor

No decorrer deste trabalho, esta técnica foi usada na deposição dos filmes finos de germânio, titânio e platina utilizando os equipamentos disponíveis no laboratório de Micro/Nanotecnologias e Aplicações Biomédicas. O sistema de evaporação por feixe de eletrões é composto por um suporte para os cadinhos, uma fonte de tensão e um controlador, como mostra a figura 21 e figura 22.



Figura 21 - Suporte dos cadinhos



Figura 22 - Controlador (em cima) e fonte (em baixo)

4.1.3. Pulverização catódica

Grove e Plucker, em 1852, observaram pela primeira vez o fenómeno da pulverização num tubo de gás. Estes verificaram que durante uma descarga elétrica

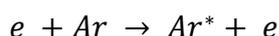
entre dois elétrodos condutores, no interior de um tubo de gás a baixa pressão, a superfície do cátodo era pulverizada pelos iões energizados resultantes da descarga gasosa, e que o material constituinte do cátodo era depositado na superfície do ânodo e nas paredes do tubo de gás, sob a forma de filme fino. Nessa época, a pulverização era considerada um fenómeno indesejável, visto que o cátodo e o tubo de gás eram destruídos. Este fenómeno foi estudado e aperfeiçoado cerca de uma centena de anos mais tarde com o intuito da produção de filmes finos [73], [74].

A técnica de pulverização catódica baseia-se na remoção de átomos ou agregados de átomos de um alvo, através do bombardeamento de iões acelerados. As espécies pulverizadas tendem, de imediato, por ação de um campo elétrico, a condensar na superfície de um substrato, originando filmes finos do material constituinte do alvo [74].

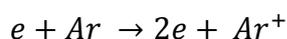
Em comparação com outras técnicas de deposição física de vapor, a pulverização catódica apresenta algumas vantagens, tais como: elevada pureza e controlo da composição/estequiometria dos filmes [70], em conjunto com uma maior homogeneidade e elevada reprodutibilidade [75]. A possibilidade de inserção de gases reativos durante o decorrer do processo, é outra das grandes vantagens, visto que, aumenta consideravelmente a capacidade de produção de diferentes filmes finos a partir do mesmo alvo [70], [74].

O processo de pulverização é realizado dentro de uma câmara de vácuo, na qual é inserido um gás pesado e inerte (usualmente árgon), ao qual é aplicado uma diferença de potencial entre o alvo (que é ligado ao cátodo) e o substrato (o ânodo) onde formar-se-á o depósito sob a forma de um filme fino [72]. O processo começa com a aceleração dos eletrões que se encontram próximo do cátodo, em direção ao ânodo pela aplicação de um campo elétrico. Imediatamente a seguir, os eletrões mais energizados chocam com os átomos do gás inerte previamente inserido na câmara. Estas colisões originam alguns fenómenos, dos quais se destacam os seguintes:

- os eletrões dos átomos de árgon são excitados para níveis metastáveis:



- os átomos de árgon perdem um eletrão, ou seja, ionizam-se:



Na primeira situação, a desexcitação dos eletrões é resultado da emissão de fótons num comprimento de onda típico dos átomos envolvidos (no caso particular do árgon visualiza-se a cor violeta). Na segunda situação, se os eletrões forem possuidores de energia suficiente, colidem novamente com os átomos de árgon, dando origem a

novas espécies oxidadas: iões e eletrões. Simultaneamente, devido à aplicação de um campo elétrico, os iões de árgon são acelerados em direção do alvo, os quais vão remover da superfície do alvo diversas partículas, entre elas, eletrões secundários, átomos e agregados de átomos. Os eletrões secundários são acelerados em direção ao substrato e chocam com os átomos de árgon, potenciando as reações e processos descritos anteriormente. O conjunto destas reações e processos é, normalmente, designado por plasma [66], [70], [74].

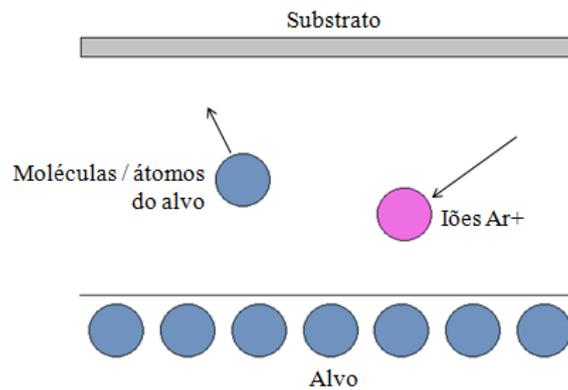


Figura 23 - Ilustração da interação dos iões de Ar^+ e átomos do alvo durante o *sputtering*

Um dos parâmetros importantes na caracterização da técnica de pulverização catódica é o rendimento da pulverização (S) [72], [76], o qual é definido por:

$$S = \frac{n^{\circ} \text{ de átomos removidos}}{\text{ião incidente}}$$

O rendimento da pulverização é afetado por alguns fatores, dos quais de destacam:

- o ângulo de incidência dos iões;
- o material e a estrutura do alvo;
- a energia dos iões [76].

Na técnica de pulverização catódica, a energia dos iões incidentes está compreendida entre os 25 eV e os 10 keV, sendo que o rendimento para valores de energia abaixo dos 25 eV é bastante baixo [72].

Os sistemas de pulverização catódica podem ser divididos em duas grandes categorias, dependendo da forma como é criada a excitação: sistemas de tensão contínua e sistemas de radiofrequência. A escolha do sistema a usar depende das propriedades do alvo, principalmente se é condutor ou isolante. Em sistemas de tensão contínua é indispensável utilizar um alvo condutor, de modo a garantir uma grande concentração de cargas negativas na sua superfície, de maneira a assegurar a ejeção de eletrões secundários. No entanto, quando é usado um alvo de um material isolante, a criação de cargas negativas superficiais apenas é conseguida com a aplicação de um campo alternado, utilizando para tal um sistema de radiofrequência [72]. Desta forma, conclui-

se que os sistemas de radiofrequência são mais versáteis que os sistemas de tensão contínua, visto que permitem a utilização de materiais isolantes e condutores [72]. Apesar de os filmes obtidos em ambos os sistemas possuírem boas propriedades, os sistemas de radiofrequência apresentam algumas desvantagens: taxas de deposição reduzidas, sobreaquecimento e degradação da superfície do substrato por causa do bombardeamento de eletrões secundários do alvo [72]. Com o intuito de superar estas limitações, na década de 30, Penning propôs a utilização de um magnetrão no cátodo, ilustrado na figura 24, para limitar o plasma numa região próxima deste [77]. Este magnetrão visa a criação de um campo magnético toroidal, o qual faz com que as linhas de campo se fechem sobre o alvo e resultando no confinamento dos eletrões secundários, reduzindo substancialmente o aquecimento do substrato, como mostra a figura 25 [71], [72], [76].

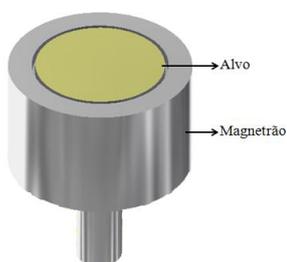


Figura 24 - Magnetrão

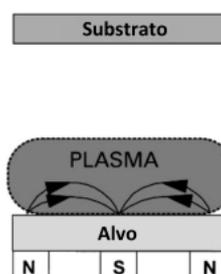


Figura 25 – Representação esquemática do magnetrão

O campo magnético gerado faz com que os eletrões sejam obrigados a descreverem uma trajetória helicoidal paralela ao alvo, o que faz com que a probabilidade de ocorrerem colisões entre os átomos de árgon e os eletrões aumente e conseqüentemente, a formação de iões de árgon seja superior [72], [74], [76].

A inserção de gases na câmara de deposição, como oxigénio ou azoto, é um procedimento usual [7]. Esta prática, largamente utilizada, é comumente designada como pulverização catódica reativa. Como grande vantagem esta técnica apresenta um elevado controlo da estequiometria dos filmes depositados, sendo que as propriedades dos filmes obtidos a partir de um alvo metálico são muito influenciadas pela quantidade de gás presente na câmara de deposição. Por outro lado as propriedades dos filmes obtidos a partir de alvos cerâmicos são menos suscetíveis à presença de gás no interior da câmara de deposição [72], [76].

A presente técnica foi usada na deposição dos filmes finos de LiCoO_2 e LiPON . Os equipamentos utilizados nestas deposições foram os existentes no laboratório de Micro/Nanotecnologias e Aplicações Biomédicas. O sistema de pulverização catódica por radiofrequência é composto por uma fonte de radiofrequência e pelo magnetrão, como apresenta a figura 26 e figura 27.



Figura 26 - Magnetron com alvo de Li_3PO_4



Figura 27 – Fonte de radiofrequência

4.2. Técnicas de caracterização dos filmes finos

No presente trabalho foi efetuada voltametria cíclica e medição da resistividade elétrica aos filmes finos de germânio. A cronopotenciometria e a espectroscopia de impedância eletroquímica foram utilizadas na caracterização da bateria de filme fino.

4.2.1. Resistividade elétrica

A resistividade elétrica visa medir a oposição que um material oferece a uma determinada corrente elétrica [78]. Uma possível forma de medir a resistividade elétrica em filmes finos é utilizando a técnica de *van der Pauw* pelo método das quatro pontas. Esta técnica baseia-se na aplicação de uma corrente de valor conhecido a dois terminais e registada a queda de tensão entre os outros dois terminais [79]. O procedimento é repetido em quatro formas diferentes como ilustra a figura 28.

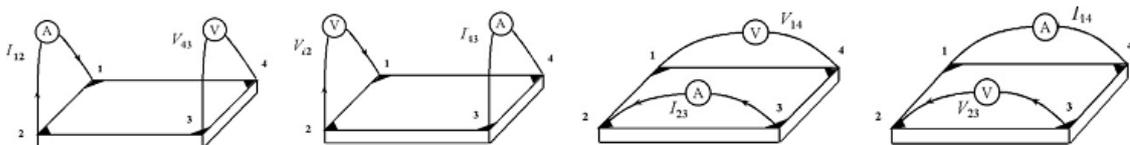


Figura 28 - Quatro configurações de medida [79].

O valor de corrente aplicado e os valores de tensão medidos são então substituídos nas equações [34], [79]:

$$R_A = \frac{1}{2} \left(\frac{V_{1,2}}{I_{4,3}} + \frac{V_{4,3}}{I_{1,2}} \right) \text{ e } R_B = \frac{1}{2} \left(\frac{V_{1,4}}{I_{2,3}} + \frac{V_{2,3}}{I_{1,4}} \right)$$

A partir dos valores calculados de R_A e R_B , é determinado o valor de R_S pela equação [34], [79]:

$$e^{\left(-\pi \frac{R_A}{R_S}\right)} + e^{\left(-\pi \frac{R_B}{R_S}\right)} = 1$$

Por último o valor de resistividade é obtido a partir do valor de R_S , previamente determinado, e da espessura do filme fino através da equação [34], [79]:

$$\rho = R_S h$$

Esta técnica foi usada na medição da resistividade dos filmes finos de germânio. Os equipamentos utilizados foram: um sistema de contactos para a medição da resistividade, uma fonte de tensão e um multímetro, apresentados na figura 29 e figura 30.

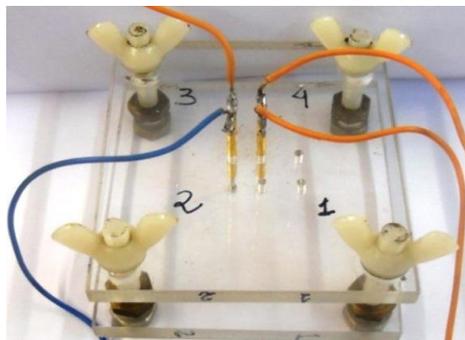


Figura 29 - Sistema de contactos



Figura 30 - Multímetro e fonte de tensão

4.2.2. Cronopotenciometria

A cronopotenciometria é uma técnica de grande importância para o estudo das baterias. Esta técnica permite determinar a capacidade de uma bateria, traçar perfis de carga e descarga, taxas de corrente e resistência interna [80].

Nesta técnica é aplicada um valor pré-determinado de corrente, com recurso a um galvanostato, entre o eléctrodo de trabalho e o contra-eléctrodo durante um período de tempo estabelecido e é registada o valor de tensão em função do tempo, como ilustra a figura 31.

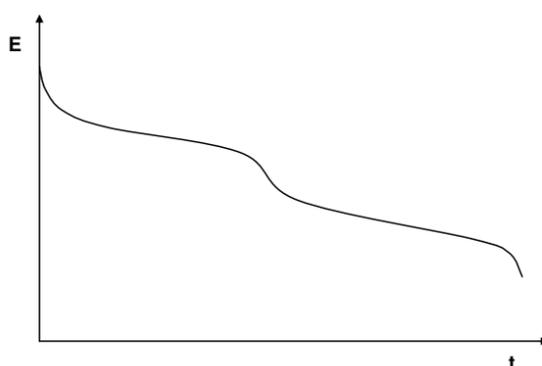


Figura 31 -Curva característica de um ensaio de cronopotenciometria

Nos instantes iniciais em que é aplicada a corrente, existe uma diminuição acentuada do valor de tensão nos terminais da célula eletroquímica. Esta diminuição brusca de tensão está relacionada com a energia necessária para ativação das reações químicas da bateria. Com o decorrer do tempo, verifica-se uma queda gradual da tensão,

devido ao facto de que as espécies envolvidas na reação não conseguem manter a corrente previamente estabelecida [81].

As formas das curvas obtidas dependem, entre outros fatores, da resistência da célula eletroquímica, do coeficiente de polarização e da área do interface entre os materiais [81].

A técnica de cronopotenciometria foi usada na caracterização da bateria. Para tal, foi usado o *Gamry 600* e o *feedthrough* existente na camara de deposição do laboratório de Micro/Nanotecnologias e Aplicações Biomédicas ilustrado na figura 32 e figura 33.



Figura 32 - *Gamry 600*



Figura 33 - *Feedthrough*

4.2.3. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A espectroscopia de impedância eletroquímica é uma técnica amplamente usada na análise e caracterização de sistemas eletroquímicos [82]. A presente técnica baseia-se na aplicação de uma tensão sinusoidal de baixa amplitude e frequência variável a uma célula eletroquímica, registando uma resposta em corrente. A corrente medida é uma função sinusoidal, no qual os ângulos de amplitude e fase dependem dos processos químicos que ocorrem no sistema [82], [83].

Quando aplicada uma tensão sinusoidal ao sistema:

$$V(t) = V_0 \cos(\omega t)$$

em que V_0 corresponde à amplitude e ω a frequência angular, surge uma resposta em corrente do sistema:

$$I(t) = I_0 \cos(\omega t + \varphi)$$

em que I_0 é a amplitude do sinal de corrente, ω a frequência angular e φ o desfasamento entre os dois sinais.

A razão entre a tensão sinusoidal aplicada $V(t)$ e a corrente medida $I(t)$ é denominada por impedância $Z(\omega)$, a qual pode ser definida por:

$$Z = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{V_0 \cos(\omega t)}{I_0 \cos(\omega t + \varphi)}$$

Pela relação de Euler, pode-se expressar a impedância como uma função complexa:

$$e^{j\omega} = \cos(\varphi) + \text{sen}(\varphi)$$

$$Z = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{V_0 e^{j\omega t}}{I_0 e^{j\omega t - j\varphi}} = Z_0 e^{j\varphi} = Z_0 (\cos(\varphi) + j \text{sen}(\varphi))$$

ou

$$Z(\omega) = Z' - jZ''$$

Um dos modos mais usuais para representar as medidas de impedância é através do Diagrama de *Nyquist*, onde a impedância é expressa por uma componente real (Z') e por uma componente imaginária (Z''), como ilustra a figura 34 [82], [83].

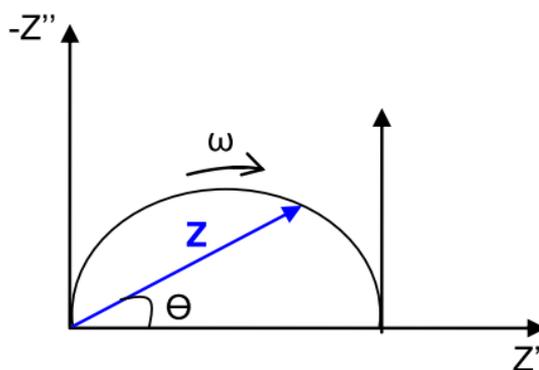


Figura 34 - Representação da impedância no plano complexo [83]

Os diagramas de *Nyquist* mostram um semicírculo na zona de altas frequências e uma variação linear na região das médias e baixas frequências. A distância de um qualquer ponto à origem do diagrama corresponde ao valor de impedância para essa frequência e o ângulo formado em relação ao eixo das abcissas equivale ao desfasamento entre a tensão aplicada e a corrente medida [83].

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica foi utilizada na caracterização da bateria. Para tal, foi usado o *Gamry 600* e o *feedthrough* existente na câmara de deposição do laboratório de Micro/Nanotecnologias e Aplicações Biomédicas ilustrado na figura 32 e figura 33.

4.2.4. Voltametria cíclica

A voltametria cíclica é muito utilizada como técnica exploratória do comportamento de compostos electroativos e do mecanismo de oxidação e redução. Permite diagnosticar a reversibilidade de sistemas, assim como detetar a presença de passos químicos associados à transferência de carga e verificar a ocorrência de adsorção do reagente ou produtos nos elétrodos.

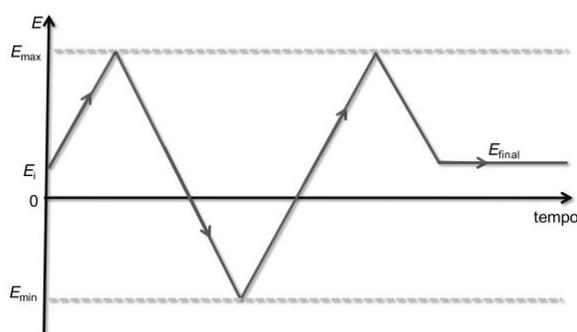


Figura 35 - Variação do potencial com o tempo em voltametria cíclica

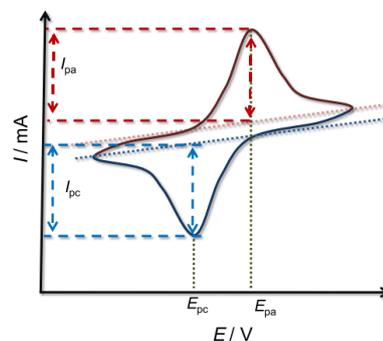


Figura 36 - Voltamograma de um sistema reversível

Em CV, o potencial aplicado tem a forma de uma onda triangular, pelo que o varrimento é feito em duas direções, conforme mostra a Figura 2. O potencial aplicado varia de forma linear a uma velocidade de varrimento constante, $v = dE/dt$ entre um potencial inicial, E_i , e um potencial E_f , escolhidos previamente. Após ser atingindo um determinado tempo, t_λ , do início do varrimento de potencial, quando se atinge o valor E_{max} , o sentido do varrimento é invertido e é varrido até E_{min} . Normalmente o potencial de inversão corresponde ao valor máximo ou mínimo do intervalo de potencial escolhido. O varrimento prossegue variando sucessivamente entre E_{max} e E_{min} . O sentido do varrimento poderá ser negativo ou positivo.

A corrente faradaica, devida à reação de elétrodo, é registada na zona de potenciais pré-definidos, intervalo escolhido para que a reação de elétrodo possa ser acompanhada, juntamente com uma corrente capacitiva. Os parâmetros mais importantes em voltametria são:

- a direção do varrimento de potencial;
- a velocidade de varrimento;
- o potencial inicial, E_i ;
- o potencial máximo, E_{max} ;
- o potencial mínimo, E_{min} ;
- o potencial final, E_f .

O gráfico resposta intensidade de corrente em função do potencial, voltamograma cíclico, como o da figura 36. Este voltamograma cíclico é típico de um sistema reversível, podendo obter-se graficamente os parâmetros característicos com relativa facilidade. A forma da curva pode ser entendida da seguinte forma: ao alcançar o potencial onde ocorre a reação de elétrodo, a corrente sobe até atingir um máximo, corrente de pico, onde a concentração da espécie electroativa é praticamente nula. Contudo, e devido ao gradiente de concentração provocado pelo consumo desta espécie, a corrente começa a diminuir, seguindo um perfil proporcional a $t^{1/2}$.

A largura e altura dos picos de um determinado processo podem depender da velocidade de varrimento, concentração do eletrólito e do material de eletrodo e num voltamograma típico pode-se obter inúmeros picos. A análise das amplitudes, larguras, potenciais dos picos e de suas dependências mediante a velocidade de varrimento, permitem investigar os processos de difusão, adsorção entre outros, possibilitando a caracterização do eletrodo.

As reações químicas desencadeadas pelas variações de potenciais podem ser classificadas quanto à sua reversibilidade de duas maneiras: reversíveis, irreversíveis e quasi-reversíveis, descritas posteriormente:

Processos reversíveis: Uma reação é reversível quando o produto inicial de oxidação ou de redução formado durante o varrimento pode ser facilmente reduzido ou oxidado, bastando para isso inverter o sentido do varrimento. Por outras palavras, as concentrações das espécies oxidadas e reduzidas na superfície dos eletrodos estão em equilíbrio segundo a equação de *Nernst*. Nestas condições, os seguintes parâmetros caracterizam o voltamograma cíclico do processo redox:

$$I_p = (2.69 \times 10^5) \times n^{3/2} \times A \times D_0 [R]^{1/2} \times v^{1/2}$$

ou

$$I_p = 0.4463 \times n \times F \times \left(\frac{n \times F}{R \times T} \right)^{1/2} \times C \times D^{1/2} \times v^{1/2}$$

onde:

n = Número de eletrões.

A = Área do eletrodo (cm^2).

C = Concentração (mol cm^{-3}).

D = Coeficiente de difusão ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$).

v = Velocidade de varrimento (V s^{-1}).

De acordo com a equação, a corrente é diretamente proporcional à concentração e aumenta com a raiz quadrada da velocidade de varrimento. Para uma reação reversível:

- $\Delta E_p = E_p^a - E_p^c = 59/n \text{ mV}$

- $\left| E_p - E_{p/2} \right| = 59/n \text{ mV}$

- $I_p^a / I_p^c = -1$

- E_p independente de v

Processos irreversíveis: Para processos irreversíveis, os picos são reduzidos em tamanho, pouco definidos em alguns casos e ainda apresentam potenciais de picos

muito distantes entre si. São também caracterizados por um deslocamento do potencial de pico que depende da velocidade de varrimento:

$$E_p = E^o - \frac{R \times T}{\alpha_c \times n' \times F} \times \left[0.78 - \ln \frac{k_o}{D^{1/2}} \right] + \ln \left(\frac{\alpha_c \times n' \times F \times n}{R \times T} \right)^{1/2}$$

onde n' é o número de eletrões transferidos na etapa determinante, α_c é o coeficiente de transferência de carga eletroquímica para o processo catódico. Assim, o E_p ocorre em potenciais superiores a E^o , com o sobrepotencial relacionado à k_o , a constante de velocidade padrão e α_c . A reação eletroquímica (oxidação ou redução) que ocorre na interface tem uma corrente de pico em amperes determinada por:

$$I_p = 2.99 \times 10^5 \times (n\alpha)^{1/2} \times C \times D^{1/2} \times v^{1/2}$$

A corrente de pico de corrente é ainda proporcional à concentração da espécie electroativa de menor valor. Para uma reação irreversível:

1. $\Delta E_p = E_p^a - E_p^c > 60/n \text{ mV}$
2. $\left| E_p - E_{p/2} \right| = 48/an \text{ mV}$
3. E_p dependente de v

O terceiro tipo de processos é intermédio e ocorre quando a velocidade relativa da transferência eletrónica comparada com a correspondente ao transporte de massa é insuficiente para manter o equilíbrio de *Nernst* à superfície do eléctrodo. Estas reações são chamadas de quasi-reversíveis. Para sistemas quasi-reversíveis a corrente é controlada tanto pela cinética quanto pelo transporte de massa. Em geral, os voltamogramas de um sistema quasi-reversível são mais alargados e apresentam uma maior separação dos potenciais de pico em relação a um sistema reversível. Os voltamogramas obtidos para os 3 tipos de processos são apresentados na figura 37.

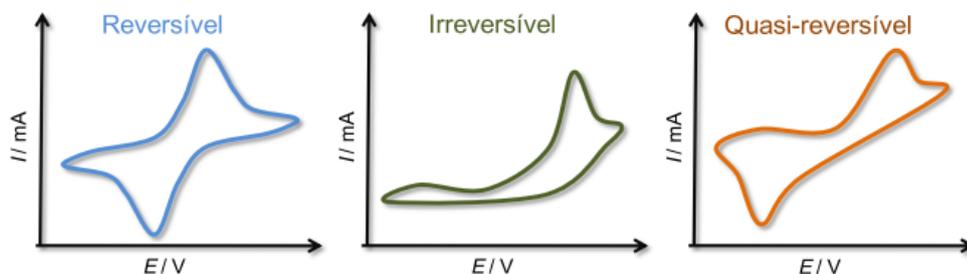


Figura 37 - Representação de voltamogramas para três diferentes processos [84]

No decorrer deste trabalho, técnica de voltametria cíclica foi usada na caracterização dos filmes finos de germânio. Para tal, foi usado o *Gamry 600* e o *feedthrough* existente na câmara de deposição do laboratório de Micro/Nanotecnologias e Aplicações Biomédicas como mostra a figura 32 e figura 33.

CAPÍTULO 5

Fabrico e Caraterização dos Filmes Finos

Este capítulo tem especial incidência sobre os aspetos de natureza prática do fabrico e caracterização dos filmes finos de germânio. O germânio foi o material escolhido para substituir o ânodo de lítio das baterias de filme fino recarregáveis, devido ao facto deste possuir uma capacidade gravimétrica 1460 mAh/g de e um elevado coeficiente de difusão dos iões Li^+ [5]. Por último é apresentado o processo de construção de uma bateria de filme fino. No fabrico foram utilizadas as técnicas de evaporação por feixe de electrões para depositar titânio e platina; *RF Sputering*, para efetuar a deposição de LiCoO_2 e LiPON ; evaporação térmica resistiva, usada na deposição de lítio. Na caracterização da bateria foram usadas as técnicas de cronopotenciometria e espectroscopia de impedância eletroquímica.

5.1. Caracterização dos filmes finos de germânio

Neste subcapítulo é apresentada a caracterização dos filmes finos de germânio. São, também, explicitados alguns aspetos e procedimentos adotados para a fabricação dos filmes finos.

Para a caracterização dos filmes finos foram escolhidas os testes escolhidos foram a medição da resistividade elétrica e voltametria cíclica. O processo usado na medição da resistividade elétrica foi o método de *van der Pauw* a quatro pontas. Em relação à voltametria cíclica, foi desenvolvida uma célula eletroquímica e com o auxílio do *Gamry 600* foram efetuadas as medições.

5.1.1. Resistividade

O processo da medição da resistividade dos filmes finos de germânio começou com pela preparação das amostras. Para tal efetuou-se a limpeza de alguns pedaços de *wafer*, previamente cortados, com álcool isopropílico e, seguidamente procedeu-se à secagem destes com recurso a um jato de azoto. Finalizado este processo as amostras foram colocadas no *shutter* e foram imobilizadas usando fita de *Kapton* como mostra a Figura 38.



Figura 38 - Fixação das amostras no shutter

Após este procedimento, fechou-se a câmara de deposição e foram ligadas as bombas de vácuo. Primeiramente foi ligada a bomba mecânica primária e após ser atingida a pressão de 3 mbar, foi acionada a bomba turbomolecular que fez descer a pressão até valores de pressão na ordem dos 10^{-6} mbar. Terminado este passo, foi iniciada a deposição dos filmes finos de germânio, usando a técnica de feixe de eletrões, segundo os parâmetros apresentados na tabela 9.

Tabela 9 - Parâmetros da deposição dos filmes finos de germânio por feixe de eletrões

Parâmetros	Valores
Pressão (mbar)	3.3×10^{-6}
Tensão (kV)	7
Corrente (mA)	50
Taxa de deposição (Å/s)	13
Espessura (kÅ)	7.021
Tempo (s)	870
Temperatura inicial (°C)	25
Temperatura final (°C)	79

Terminada a deposição, procedeu-se à medição da resistividade dos filmes finos de germânio. Para tal, foram utilizados uma fonte de tensão, um multímetro e o sistema para a medição da resistividade apresentados na Figura 39 e Figura 40.

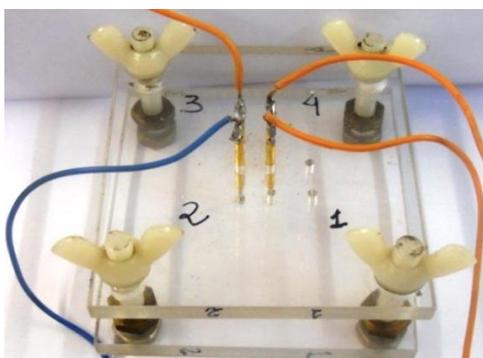


Figura 39 - Sistema para medição da resistividade **Figura 40 - Fonte de tensão e multímetro**

Por último e com recurso a uma folha de cálculo do *Microsoft Excel*, prosseguiu-se com determinação da resistividade dos filmes finos de germânio. Os valores de resistividade obtidos variam entre 7,40 Ωm e 11,22 Ωm como mostra a tabela 10.

Tabela 10 - Resistividade das 3 amostras de germânio

Amostra	Resistividade (Ωm)
#1	8.45
#2	7.40
#3	11.22

Os valores de resistividade determinados são consistentes com os valores reportados na literatura [85]. Sendo que o valor médio da resistividade das três amostras de 9.02 Ωm .

5.1.2. Voltametria cíclica

O comportamento eletroquímico dos filmes finos de germânio foi avaliado recorrendo à técnica de voltametria cíclica. A primeira abordagem para a execução deste teste partiu por estabelecer uma configuração para a célula eletroquímica. O *design* escolhido é o apresentado na Figura 41.

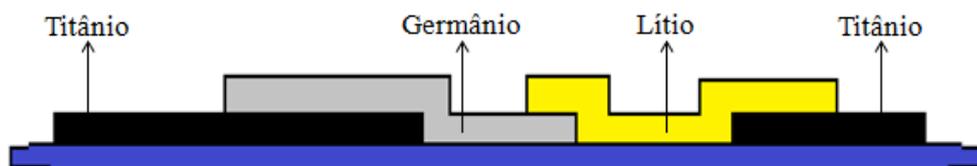


Figura 41 - Esquema da célula eletroquímica

Deste modo foram desenvolvidas máscaras sombra, primeiramente desenhadas em *Solidworks* e depois executadas, em aço inoxidável como ilustra a Figura 42.

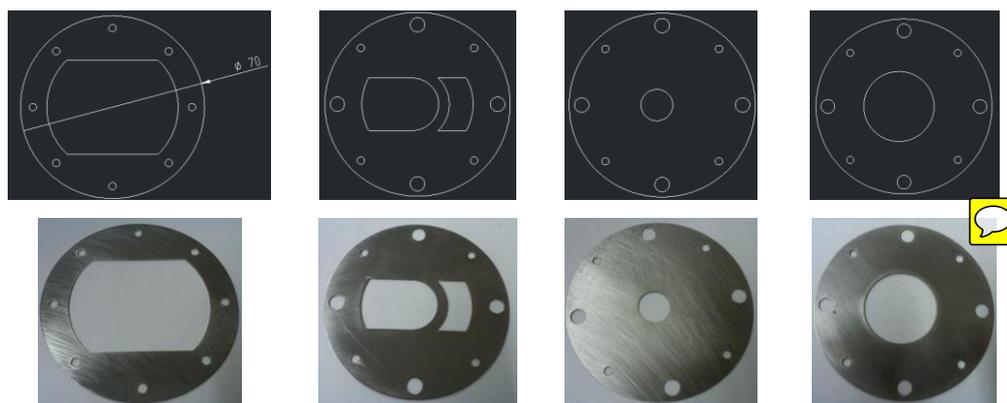


Figura 42 - Máscaras sombras

À semelhança da medição da resistividade, o modo de preparação da amostra começou com a limpeza do substrato. Para tal limpou-se uma circunferência de *Kapton* 127HN de duas polegadas de diâmetro, previamente cortada, em álcool isopropílico e por fim procedeu-se à secagem desta com recurso a um jato de azoto. De seguida a

amostra foi colocada no *shutter* e foi imobilizada usando uma base e máscaras sombra, como mostra a figura 43.

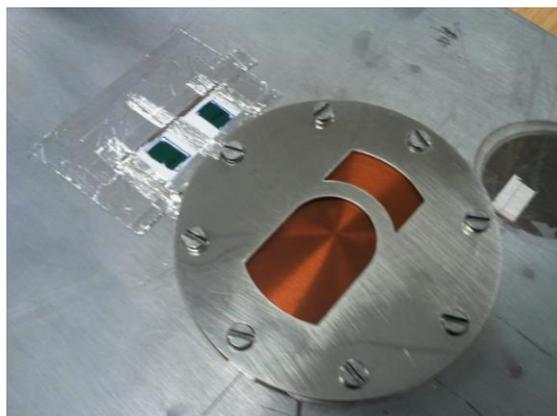


Figura 43 - Base e máscara sombra dos contactos

Após este procedimento, fechou-se a câmara de deposição e foram ligadas as bombas de vácuo. Primeiramente foi ligada a bomba mecânica primária e após ser atingida a pressão de 3 mbar, foi acionada a bomba turbomolecular que fez descer a pressão até valores de pressão na ordem dos 10^{-6} mbar. Terminado este passo, foi iniciada a deposição do filme fino titânio usando a técnica de feixe de eletrões, segundo os parâmetros apresentados na tabela 11. Foi escolhido o titânio para fazer os contactos da célula eletroquímica, devida à sua elevada condutividade elétrica e não reagir com nenhum dos materiais a serem depositados posteriormente. Os filmes finos de titânio foram usados para implementar os contactos da célula eletroquímica.

Tabela 11 - Parâmetros da deposição dos filmes finos de titânio por feixe de eletrões

Parâmetros	Valores
Pressão (mbar)	9.3×10^{-6}
Tensão (kV)	10
Corrente (mA)	60
Taxa de deposição ($\text{\AA}/\text{s}$)	11
Espessura ($\text{k}\text{\AA}$)	2.013
Tempo (s)	370
Temperatura inicial ($^{\circ}\text{C}$)	26
Temperatura final ($^{\circ}\text{C}$)	87

Após ter sido efetuada a deposição do filme de titânio, abriu-se a câmara de deposição para trocar a máscara sombra e preparar a deposição do germânio. Deste modo, retirou-se a máscara dos contactos (figura 44) e colocou-se a máscara para depositar o germânio, ilustrada na figura 45.

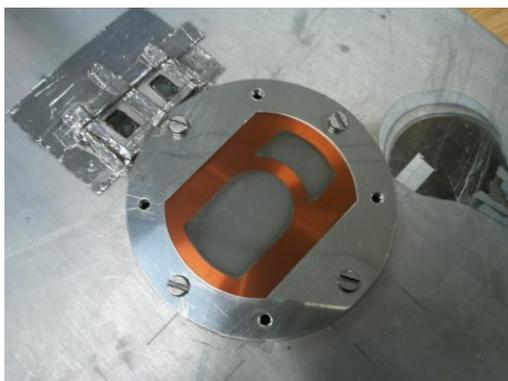


Figura 44 - Contactos da célula eletroquímica



Figura 45 - Máscara usada na deposição do germânio

Terminado este procedimento, colocou-se o *shutter* dentro da câmara de deposição e foi feito vácuo novamente. Atingidos valores de pressão aceitáveis para efetuar a deposição, iniciou-se o processo segundo os parâmetros apresentados na tabela 12.

Tabela 12 - Parâmetros da deposição do filme fino de germânio por feixe de eletrões

Parâmetros	Valores
Pressão (mbar)	3.3×10^{-6}
Tensão (kV)	7
Corrente (mA)	50
Taxa de deposição (Å/s)	13
Espessura (kÅ)	7.003
Tempo (s)	900
Temperatura inicial (°C)	25
Temperatura final (°C)	79

Finalizada a deposição abriu-se a câmara de deposição para mudar a máscara sombra e preparar a deposição do lítio, o filme depositado está mostrado figura 46.



Figura 46 - Filme de germânio

Após ter sido retirada a máscara usada na deposição do filme de germânio foi necessário efetuar as ligações dos contactos da ao *feedthrough*, visto que as medições foram feitas em vácuo. Para tal foram utilizados dois fios de cobre envernizados (de modo a prevenir

curto-circuitos) e cola de prata, como mostra a figura 47. Depois de efetuar a colagem dos fios, foi colocada a máscara para efetuar a deposição do lítio, ilustrada na figura 48.

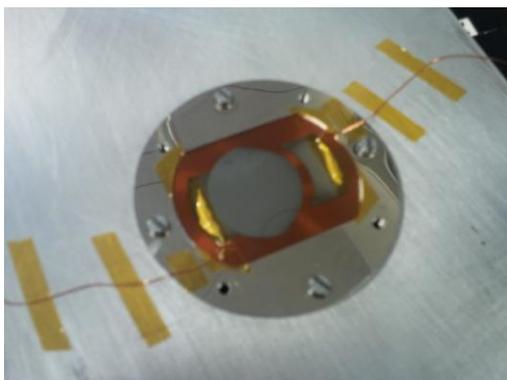


Figura 47 - Colagem dos fios aos contactos



Figura 48 - Máscara usada para depositar o filme de lítio

Finalizado o processo de colagem dos fios e troca de máscaras, inseriu-se o *shutter* na câmara de deposição e ligaram-se os contactos da célula eletroquímica ao *feedthrough* e fechou-se a câmara de deposição. Atingida a pressão necessária, começou-se a depositar o filme de lítio pela técnica de evaporação térmica segundo os parâmetros apresentados na tabela 13.

Tabela 13 - Parâmetros da deposição do filme fino de lítio por evaporação térmica resistiva

Parâmetros	Valores
Pressão (mbar)	6.8×10^{-6}
Corrente (A)	160
Taxa de deposição ($\text{\AA}/\text{s}$)	50
Espessura ($\text{k}\text{\AA}$)	30.001
Tempo (s)	1080
Temperatura inicial ($^{\circ}\text{C}$)	25
Temperatura final ($^{\circ}\text{C}$)	50
Quantidade (<i>pellets</i>)	50

Terminada a deposição do filme de lítio, foram iniciadas as medições de voltametria cíclica. As medições realizadas foram feitas em vácuo, por causa das reações negativas e irreversíveis do lítio com a atmosfera. Deste modo o *Gamry 600* foi ligado ao *feedthrough* existente na camara de deposição, ilustrados na figura 49 e figura 50.



Figura 49 - Gamry 600



Figura 50 – Feedthrough

A ligação dos eléctrodos usada foi a configuração de dois eléctrodos, na qual o eléctrodo de trabalho foi conectado ao filme de germânio, o eléctrodo de referência e o contra-eléctrodo foram ligados ao filme de lítio, como mostra a figura 51.

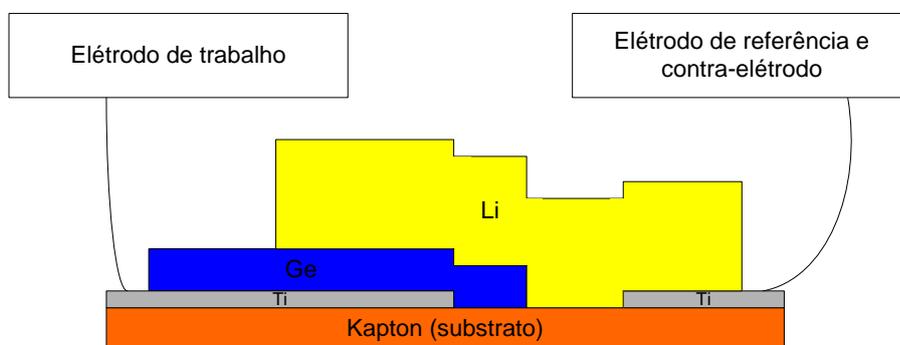


Figura 51 - Esquema de medição da voltametria cíclica

A janela de potencial, necessária para a realização do teste, foi estabelecida com base na literatura existente [12]. Após o estudo dessa mesma literatura estabeleceu-se uma janela de potencial de 0 V a 1,5 V.

Foram obtidos alguns voltamogramas para diferentes velocidades de varrimento. No primeiro voltamograma obtido foi utilizada uma taxa de varrimento de 50 mV/s, o número de ciclos estabelecido foi de cinco com um *step size* de 5 mV. A figura 52 mostra o voltamograma obtido, este revela uma corrente de oxidação na direção positiva do potencial aplicado de 70 mA no primeiro ciclo e decaindo até ao quinto ciclo, fixando-se em, sensivelmente, 50 mA. No sentido inverso, o potencial aplicado negativo aplicado fixa uma corrente de redução de -33 mA no primeiro ciclo e aproximando-se de zero nos quatro ciclos seguintes. De salientar, o perfil gerado ao longo dos cinco ciclos, no qual é evidenciado uma certa linearidade. Outro aspeto relevante é o facto da não existência dos pares de picos de oxidação/redução, o que leva a concluir que o sistema lítio-germânio é irreversível.

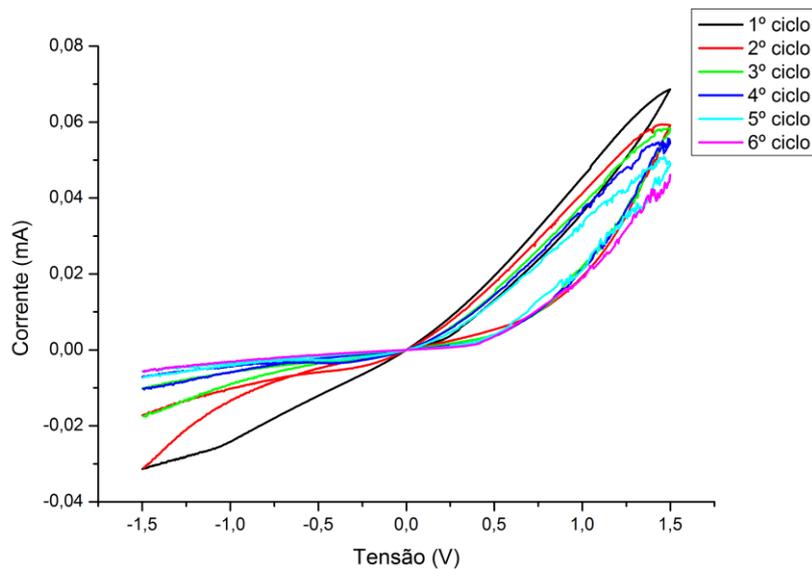


Figura 52 - Voltamograma com taxa de varrimento de 50 mV/s e *step size* de 5 mV, durante 6 ciclos

Neste teste decidiu-se baixar o *step size*, com o intuito de, eventualmente conseguir visualizar melhor alguns pormenores do voltamograma obtido, ilustrado na figura 53. Mais uma vez não existe qualquer indício dos pares de picos de oxidação/redução, o que mais uma vez leva a concluir que se trata de um sistema irreversível. Um outro aspeto é a distorção de algumas linhas do voltamograma, o que pode revelar uma destruição inicial do filme.

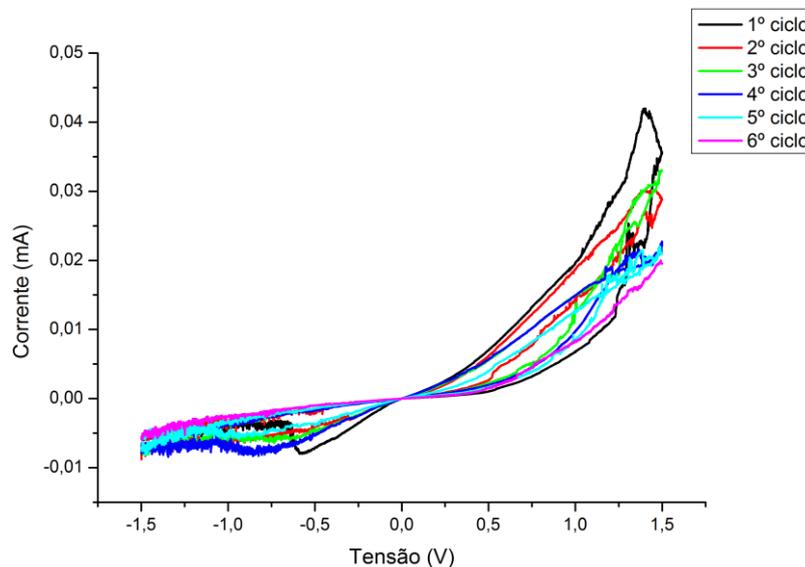


Figura 53 - Voltamograma com taxa de varrimento de 50 mV/s e *step size* de 0,5 mV, durante 6 ciclos

Uma outra tentativa foi realizada, desta vez foi diminuída a taxa de varrimento para 25 mV/s com um *step size* de 0,5 mV. O voltamograma obtido, observável na figura 54, mostra uma diminuição clara da corrente de oxidação, bem como da corrente de redução, quando em comparação com os voltamogramas da figura 52 e figura 53, o que pode, tal como enunciado anteriormente, revelar uma degradação dos filmes finos envolvidos. À semelhança dos outros voltamogramas, neste também, não é possível

verificar a existência dos pares de picos de oxidação/redução, o qual **permite** concluir que o sistema lítio-germânio é irreversível.

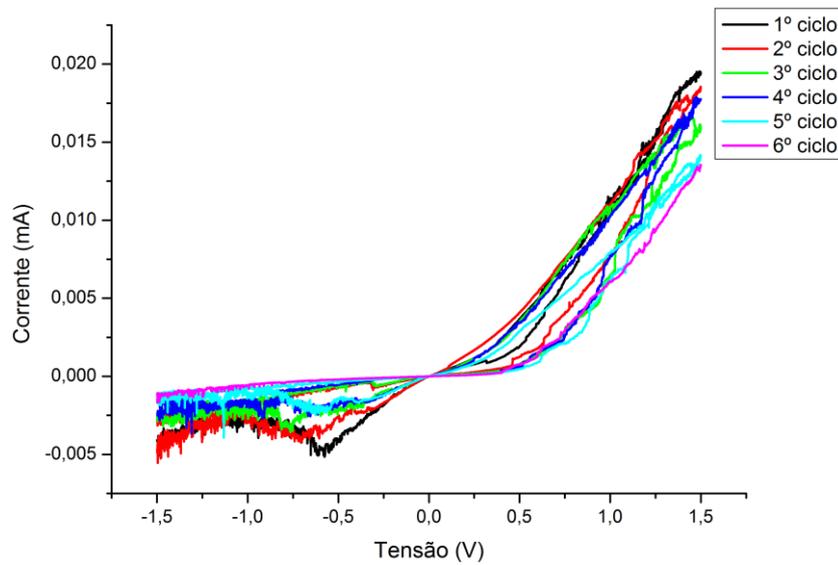


Figura 54 - Voltamograma com taxa de varrimento de 25 mV/s e *step size* de 0,5 mV, durante 6 ciclos

Na última tentativa (figura 55), mais uma vez, foram alterados os parâmetros do teste. Mudou-se a taxa de varrimento para 5 mV/s com um *step size* de 0,5 mV e voltamograma obtido pelo *Gamry 600*, revela um aumento da corrente de oxidação e a corrente de redução permanece aproximadamente igual, face ao voltamograma da figura 54. Tal como em todos os voltamogramas anteriores, não existe qualquer um dos pares de picos de oxidação/redução e como tal verifica-se a irreversibilidade do sistema.

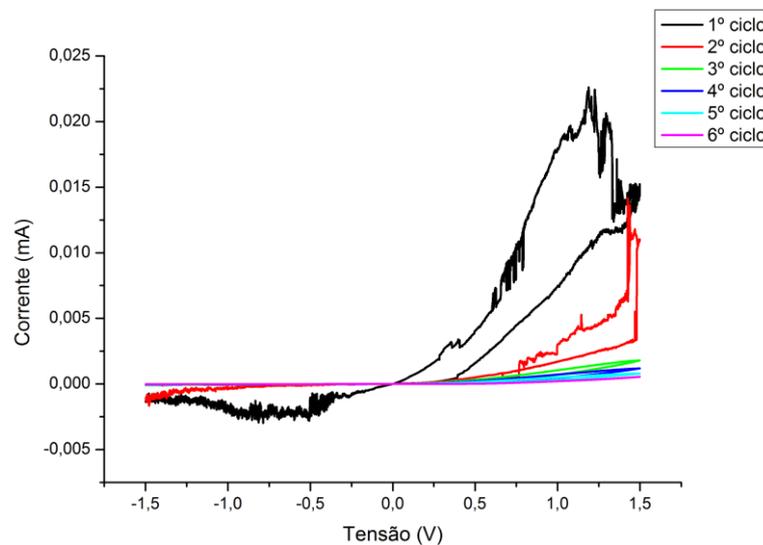


Figura 55 - Voltamograma com taxa de varrimento de 5 mV/s e *step size* de 0,5 mV, durante 6 ciclos

Um aspeto de máximo relevo é que durante os quatro testes realizados a estabilidade, sob o ponto de vista eletroquímico, se manteve praticamente inalterada. Os quatro voltamogramas obtidos revelam a estabilidade do germânio entre 0 V e 0,6 V.

Terminados os testes, foi retirada a célula eletroquímica do vácuo e foi observado aspeto dos filmes finos conclui-se que os filmes de germânio e de lítio estavam destruídos no interface dos dois filmes, como mostra a figura 56.



Figura 56 - Destruição dos filmes de germânio e lítio

Uma possível justificação para a destruição dos filmes no interface destes, poderá dever-se ao facto de no total a célula eletroquímica esteve sujeita no total a 24 ciclos de carga/descarga.

5.2. Fabrico de uma bateria de filme fino em substrato flexível

No decorrer deste estudo foram feitas cinco tentativas para fabricar uma bateria de filme fino recarregável. As três primeiras tentativas correram mal por causa da ocorrência de curto-circuitos. Os substratos usados foram *wafers* de silício, previamente oxidadas a uma temperatura de 950 °C. Sendo que uma possível justificação para a existência de curto-circuitos pode estar relacionada com uma baixa espessura do dióxido de silício. Visto que não foi conseguido tornar as *wafers* isolantes, foi necessário o estudo de outro tipo de substratos e a solução passou pela utilização de *Kapton*. O *Kapton* além de ser isolante, trouxe ainda outra vantagem que é o facto de ser maleável e permitir a conceção de uma bateria flexível.

A quarta bateria construída, sob o ponto de vista do fabrico, foi um sucesso. Os materiais e técnicas usadas no fabrico desta, são apresentados na tabela 14.

Tabela 14 - Materiais usados no fabrico da 4ª bateria

Função	Material	Espessura	Técnica de deposição
Contacto (cátodo)	Platina	200 nm	Evaporação por feixe de eletrões
Contacto (ânodo)	Titânio	200 nm	Evaporação por feixe de eletrões (300 °C)

Cátodo	LiCoO ₂	700 nm	<i>RF Sputtering</i>
Eletrólito	LIPON	1 μm	<i>RF Sputtering</i>
Ânodo	Lítio	3 μm	Evaporação térmica resistiva

A caracterização desta foi difícil e não foi bem conseguida devido à falta de conhecimento na definição de parâmetros a medir, visto que foi a primeira bateria de filme fino que se conseguiu concluir.

Na quinta e última tentativa, repensou-se o método de fabrico método de fabrico, ordem das deposições e pelo esquema da bateria. O método de fabrico e ordem das deposições encontra-se no Anexo A. O esquema da bateria escolhido, é apresentado na figura 57.

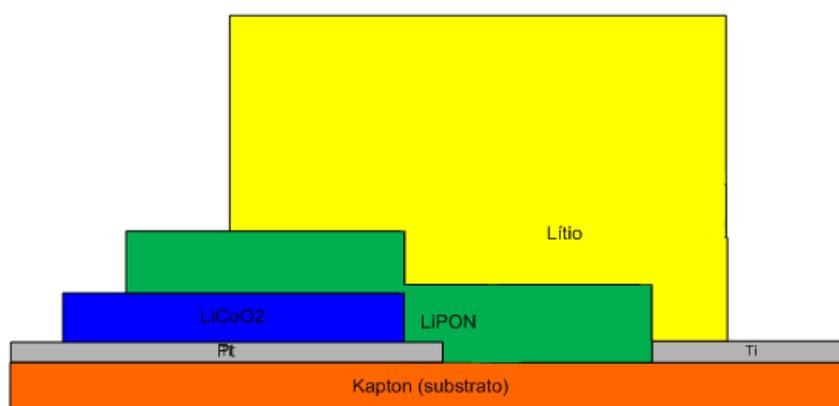


Figura 57 - Esquema da bateria de filme fino

Deste modo, foi necessário o desenvolvimento de máscaras sombra para depositar os filmes finos com os formatos pretendidos. As máscaras sombra desenvolvidas máscaras para depositar o cátodo, o eletrólito, ânodo, contactos e uma para segurar a amostra de *Kapton*, como mostra. As quais foram desenhadas em *Solidworks* e, posteriormente feitas em aço inoxidável, como mostra a figura 58.

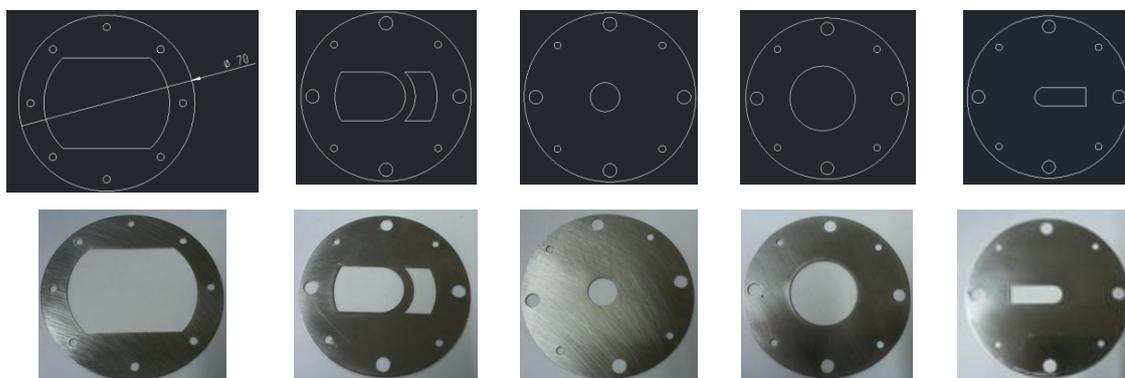


Figura 58 - Máscaras sombra usadas no fabrico da bateria de filme fino

O processo de fabrico da bateria de filme fino iniciou-se com a limpeza do substrato. Assim limpou-se uma circunferência de *Kapton* 127HN de duas polegadas de

diâmetro, antecipadamente cortada, em álcool isopropílico e por fim procedeu-se à secagem desta com o auxílio de um jato de azoto.

5.2.1. Deposição dos contactos

A primeira etapa da construção da bateria passou por efetuar a deposição dos contactos. Foi definido que a espessura dos contactos seria de 200 nm e os materiais usados foram a platina e o titânio. Foi escolhida a platina para fazer o contacto do cátodo, porque esta é inerte com os restantes materiais que compõem a bateria, possuir elevada condutividade elétrica [50] e, também, porque segundo um estudo feito no Laboratório de Micro/Nanotecnologias e Aplicações Biomédicas, oferecia os melhores resultados resistividade com o LiCoO_2 . A máscara usada na deposição dos contactos encontra-se na figura 59. A figura 60 mostra um arranjo que foi feito para depositar o cátodo, isto é, foi necessário obstruir a parte relativa ao ânodo para impedir a deposição de platina no contacto do ânodo.



Figura 59 - Máscara usada na deposição dos contactos

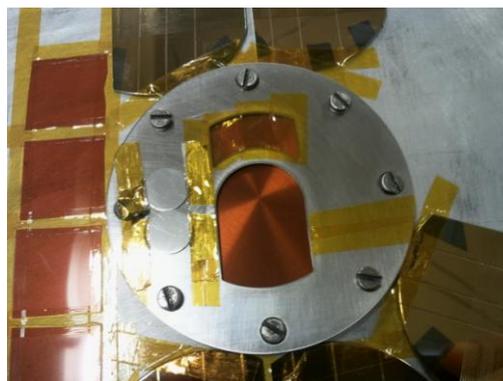


Figura 60 - Máscara usada na deposição do contacto do cátodo

A técnica usada nesta deposição foi a evaporação por feixe de eletrões e os parâmetros usados na deposição, encontram-se na tabela 15.

Tabela 15 - Parâmetros da deposição do filme fino de platina por evaporação por feixe de eletrões

Parâmetros	Valores
Pressão (mbar)	6.3×10^{-6}
Tensão (kV)	10
Corrente (mA)	100
Taxa de deposição (Å/s)	4.5
Espessura (kÅ)	2.001
Tempo (s)	540
Temperatura inicial ($^{\circ}\text{C}$)	26
Temperatura final ($^{\circ}\text{C}$)	140

Terminada a deposição e depois de aberta a câmara de deposição retirou-se a máscara (figura 61) e procedeu-se à obstrução do contacto do cátodo, como mostra a figura 62, para posteriormente efetuar a deposição do contacto do ânodo.



Figura 61 - Aspeto do contacto de platina

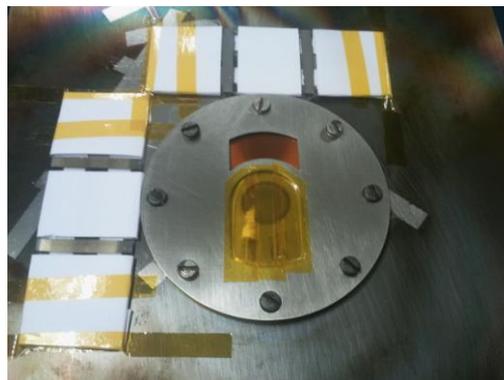


Figura 62 - Máscara usada na deposição do contacto do ânodo

O passo seguinte passou por depositar um filme fino de titânio. Foi escolhido o titânio para servir de contacto do ânodo, porque este apresenta uma elevada condutividade elétrica e, também, pelo facto de ser inerte com o lítio a ser depositado posteriormente. O titânio foi depositado através da técnica de evaporação por feixe de eletrões, de acordo com os parâmetros apresentados na tabela 16.

Tabela 16 - Parâmetros da deposição do filme fino de titânio por evaporação por feixe de eletrões

Parâmetros	Valores
Pressão (mbar)	5.5×10^{-6}
Tensão (kV)	10
Corrente (mA)	70
Taxa de deposição (Å/s)	20
Espessura (kÅ)	2.003
Tempo (s)	180
Temperatura inicial (°C)	26
Temperatura final (°C)	85

Finalizado este processo, foi aberta a câmara de deposição e iniciou-se a preparação desta para a deposição do cátodo. O filme fino depositado encontra-se ilustrado na figura 63.



Figura 63 - Contacto para o ânodo

5.2.2. Deposição do cátodo

O material utilizado no cátodo foi LiCoO_2 , foi depositado pela técnica de *RF Sputtering*. Foi escolhido o LiCoO_2 por causa da sua excelente estabilidade eletroquímica e capacidade de inserção e extração de iões de lítio [50].

Inicialmente foi necessário colocar a máscara sombra relativa a ele, apresentada na figura 64, e colocar o aquecedor de substratos no interior da câmara de deposição, ilustrado na figura 65. O aquecedor de substrato visa fazer o *annealing* do LiCoO_2 durante a deposição, evitando assim a necessidade levar a amostra ao forno e consequentemente evitar problemas de alinhamento das máscaras.



Figura 64 - Máscara do cátodo



Figura 65 - Aquecedor de substratos

A espessura do filme a depositar foi definida com sendo 700 nm. A deposição do cátodo realizou-se segundo os parâmetros apresentados na tabela 17.

Tabela 17 – Parâmetros da deposição do filme fino de LiCoO_2 por *RF Sputtering*

Parâmetros	Valores
Pressão (mbar)	6.5×10^{-6}
Quantidade de gases (sccm)	40 de Árgon
Pressão_gases (mbar)	3.5×10^{-4}
Potência (W)	150

Potência refletida (W)	0
Pressão_trabalho	3.0×10^{-3}
Taxa de deposição (Å/s)	1.7
Espessura (kÅ)	7.015
Tempo (s)	4200
Temperatura inicial (°C)	26
Temperatura final (amostra) (°C)	300

Depois de efetuada a deposição e ter sido retirada a amostra (figura 66), iniciou-se a preparação desta para a deposição do eletrólito.

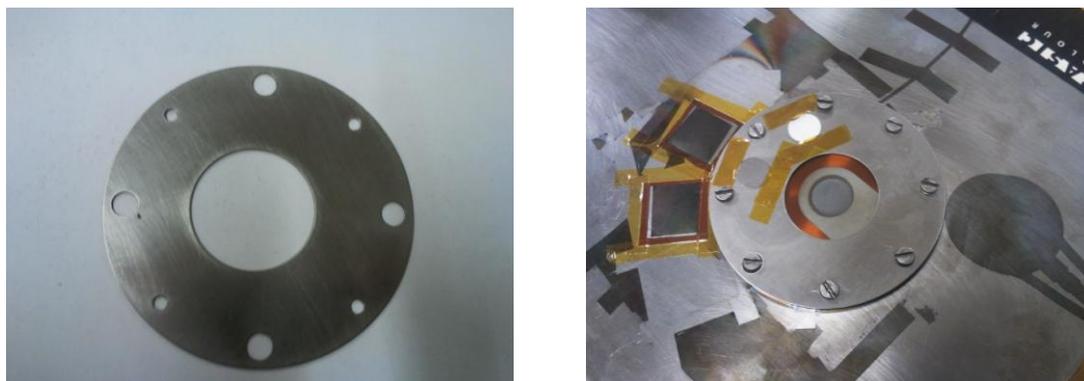


Figura 66 - Cátodo

5.2.3. Deposição do eletrólito

O LiPON foi o material usado como eletrólito. Este composto cumpre os requisitos de um bom eletrólito, pois este é um bom condutor iónico, é um isolante elétrico e, sob o ponto de vista eletroquímico, é estável na gama de tensão da bateria [50].

O processo de preparação da deposição do eletrólito foi iniciado com a colocação da máscara sombra relativa a este e terminou com a deposição de um filme de LiPON com 1 μm de espessura pela técnica de *RF Sputtering* reativo. Esta deposição foi feita de forma faseada, isto é, o filme foi depositado em duas etapas (500 nm de cada vez). A máscara sombra utilizada é apresentada na figura 67.


Figura 67 - Máscara usada na deposição do LiPON

Tal como mencionado anteriormente a deposição do eletrólito foi feita em duas fases. Deste modo os parâmetros deposições são apresentados na tabela 18 e tabela 19.

Tabela 18 - Parâmetros da deposição do filme fino de LiPON por RF Sputtering (1ª fase)

Parâmetros	Valores
Pressão (mbar)	2.3×10^{-6}
Quantidade de gases (sccm)	20 de Azoto
Pressão_gases (mbar)	1.1×10^{-4}
Potência (W)	100
Potência refletida (W)	0
Pressão_trabalho	6.0×10^{-3}
Taxa de deposição (Å/s)	0.1-0.2
Espessura (kÅ)	5.022
Tempo (s)	29400

Tabela 19 - Parâmetros da deposição do filme fino de LiPON por RF Sputtering (2ª fase)

Parâmetros	Valores
Pressão (mbar)	2.0×10^{-6}
Quantidade de gases (sccm)	20 de Azoto
Pressão_gases (mbar)	1.1×10^{-4}
Potência (W)	100
Potência refletida (W)	0
Pressão_trabalho	6.0×10^{-3}
Taxa de deposição (Å/s)	0.1-0.2
Espessura (kÅ)	5.026
Tempo (s)	28320

Finalizada a deposição do eletrólito e após ter sido retirada a amostra, iniciou-se a preparação da câmara para depositar o lítio. O filme de LiPON depositado, apresentava o aspeto ilustrado na figura 68.

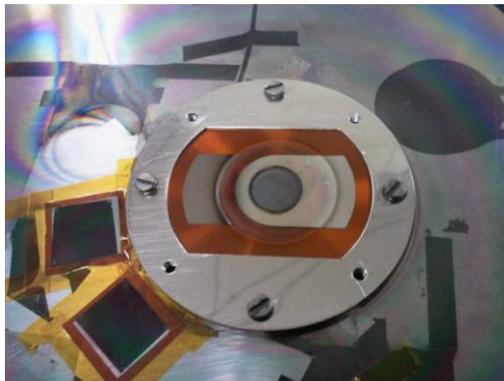


Figura 68 - Eletrólito

5.2.4. Deposição do ânodo

O lítio foi o material escolhido para integrar o ânodo da bateria. Este foi escolhido, porque apresenta uma elevada capacidade gravimétrica, um elevado potencial eletroquímico e é um excelente dador de iões.

A preparação da amostra passou por efetuar a colagem de dois fios de cobre envernizados aos contactos (figura 69), o qual foi conseguido com a utilização de cola de prata, e efetuar a ligação destes ao *feedthrough*. Este procedimento foi necessário visto o lítio, tal como mencionado anteriormente, em contacto com a atmosfera oxida de forma muito rápida. Após a colagem dos fios foi colocada a máscara sombra associada ao ânodo, como mostra a figura 70.

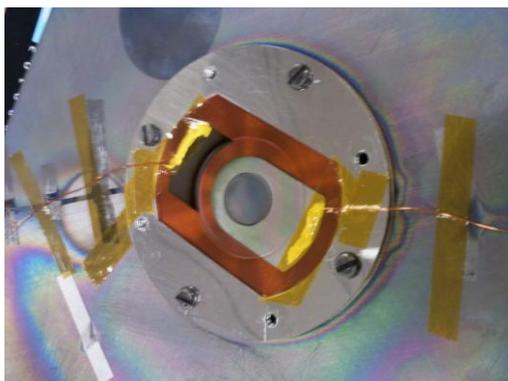


Figura 69 - Colagem dos fios aos contactos

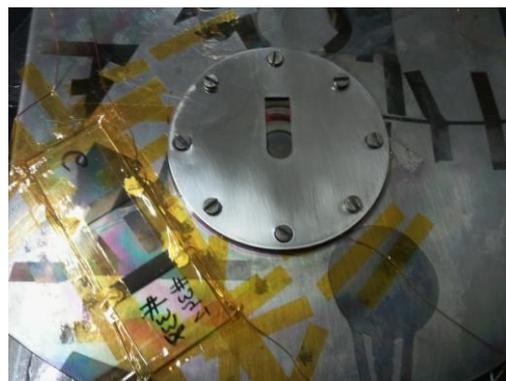


Figura 70 - Máscara usada na deposição do ânodo

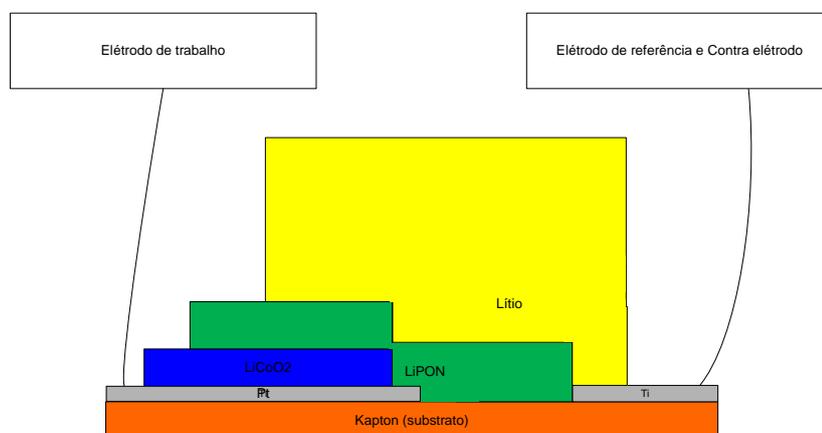
O filme de lítio depositado tinha uma espessura de 1 μm e a técnica utilizada foi a evaporação térmica resistiva. Os parâmetros usados na deposição são apresentados na tabela 20.

Tabela 20 - Parâmetros da deposição do filme fino de lítio por evaporação térmica resistiva

Parâmetros	Valores
Pressão (mbar)	2.9×10^{-6}
Corrente (A)	150
Taxa de deposição ($\text{\AA}/\text{s}$)	50
Espessura ($\text{k}\text{\AA}$)	30.012
Tempo (s)	660
Temperatura inicial ($^{\circ}\text{C}$)	25
Temperatura final ($^{\circ}\text{C}$)	44
Quantidade (<i>pellets</i>)	55

5.3. Caracterização de uma bateria de filme fino em substrato flexível

Terminada a deposição do filme de lítio, foram iniciadas as medições da bateria. As medições realizadas foram feitas em vácuo, por causa das reações negativas e irreversíveis do lítio com a atmosfera. Deste modo o *Gamry 600* foi ligado ao *feedthrough* existente na camara de deposição, segundo o esquema ilustrado na figura 71.


Figura 71 - Esquema de medição utilizado

A configuração dos elétrodos usada foi a configuração de dois elétrodos, na qual o eléctrodo de trabalho foi conectado ao filme de LiCoO_2 , o eléctrodo de referência e o contra-eléctrodo foram ligados ao filme de lítio.

5.3.1. Medição da tensão em aberto

O primeiro teste realizado à bateria foi a medição da tensão em circuito aberto durante 30 segundos. Este teste foi realizado imediatamente a seguir ao término do fabrico da bateria. O resultado dessa medição é apresentado na figura 72.

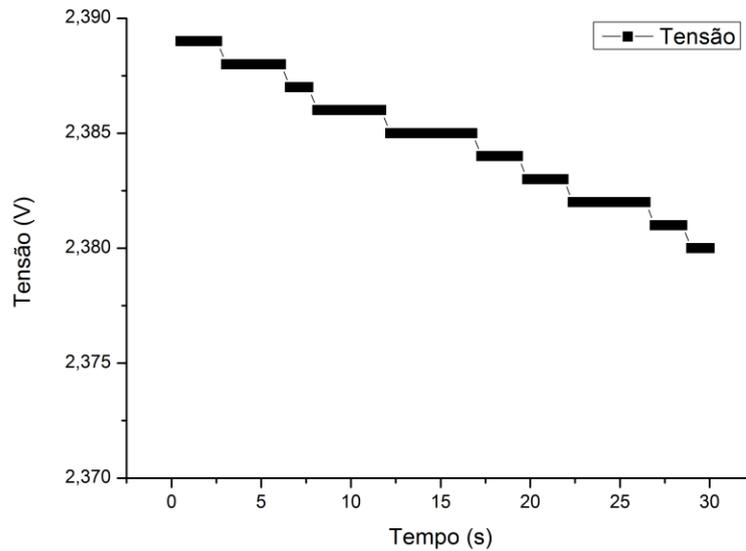


Figura 72 - Tensão de circuito aberto

A medição da tensão de circuito revelou imediatamente que a bateria possuía uma elevada taxa de autodescarga, visto que em 30 segundos a tensão desceu de 2,389 V para 2,380 V.

5.3.2. Medição da resistência interna

A seguir a ter sido realizada a medição da tensão em circuito aberto foi medida a impedância da bateria pela técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica. A medição da impedância da bateria permitiu determinar a resistência interna. A resistência interna é determinada pela intersecção do semicírculo com o eixo Z_{real} na zona das altas frequências. Foi definido fazer um varrimento em frequência entre os 200 kHz e 5 mHz com uma tensão de 10 mV AC. O resultado obtido é apresentado na **Erro!** **A origem da referência não foi encontrada..**

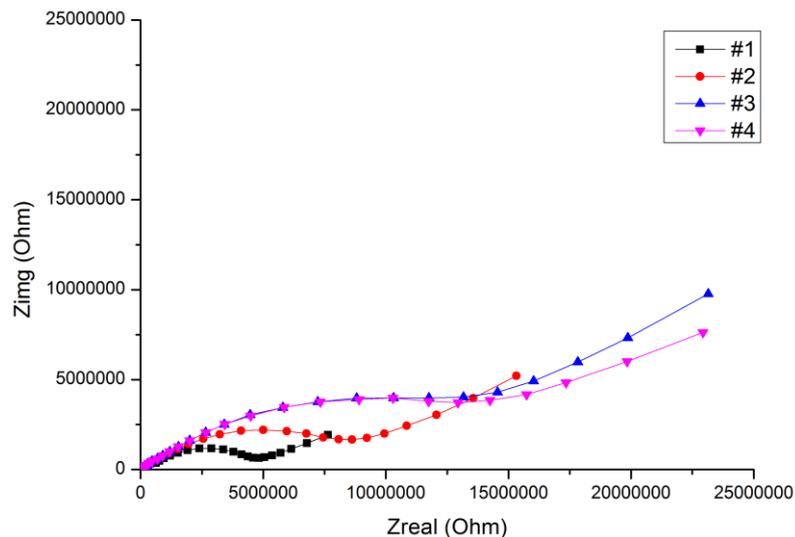


Figura 73 - Diagramas de Nyquist da bateria em diferentes estados de carga

O gráfico da figura 76 mostra:

- #1 – Antes de efetuar qualquer ciclo de carga/descarga;
- #2 – Ao fim de um ciclo de carga/descarga;
- #3 – Ao fim de dez ciclos de carga/descarga;
- #4 – Ao fim de dez ciclos de carga/descarga aplicando uma tensão de 4 V, impedindo assim que a bateria se autodescarregue.

A análise do gráfico da figura 76 revela uma resistência interna da bateria de cerca de 61 k Ω , mas é notório que este valor tende a subir sendo que o ultimo valor corresponde a 65 k Ω . Estes valores são muito superiores ao valor da resistência interna de algumas baterias de filme existentes no mercado [86], no entanto este aumento gradual de resistência pode sugerir uma potencial degradação da bateria.

5.3.3. Carga e descarga da bateria

A cronopotenciometria visou efetuar um ciclo de carga e descarga da bateria fabricada. Para tal o foi feito carregamento com uma corrente de 20 nA durante 40 minutos. A progressão do carregamento está ilustrado na figura 74.

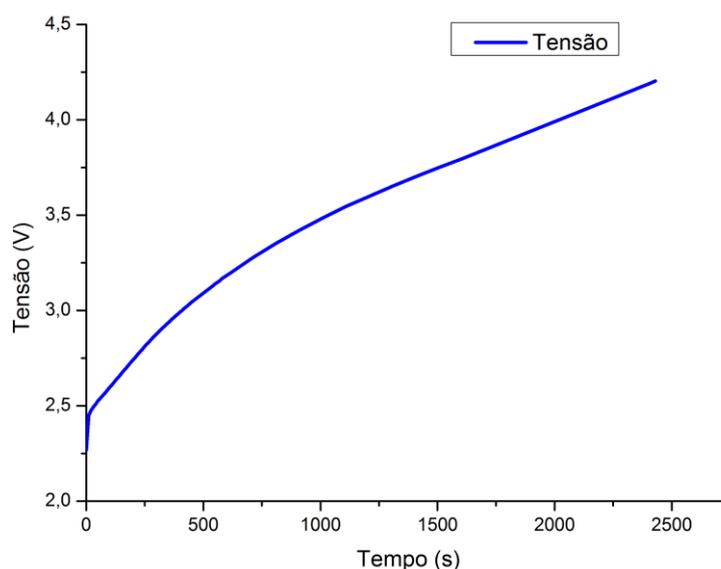
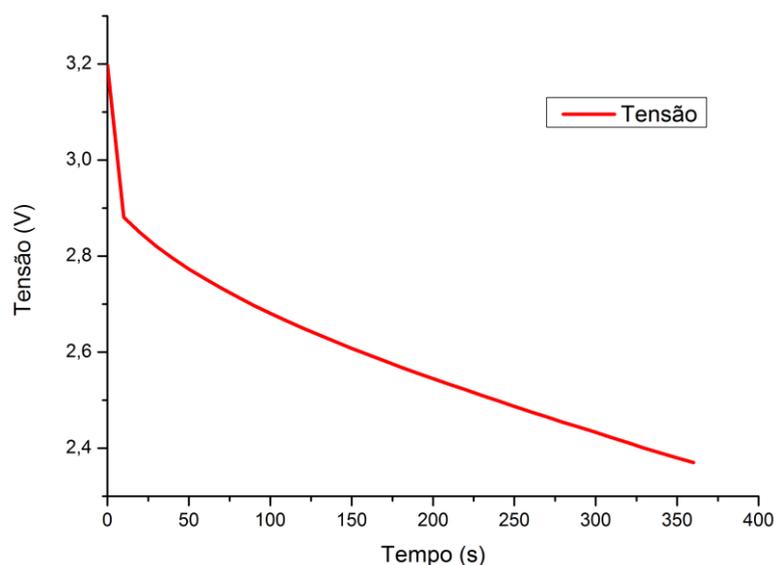


Figura 74 - Carga da bateria de filme fino

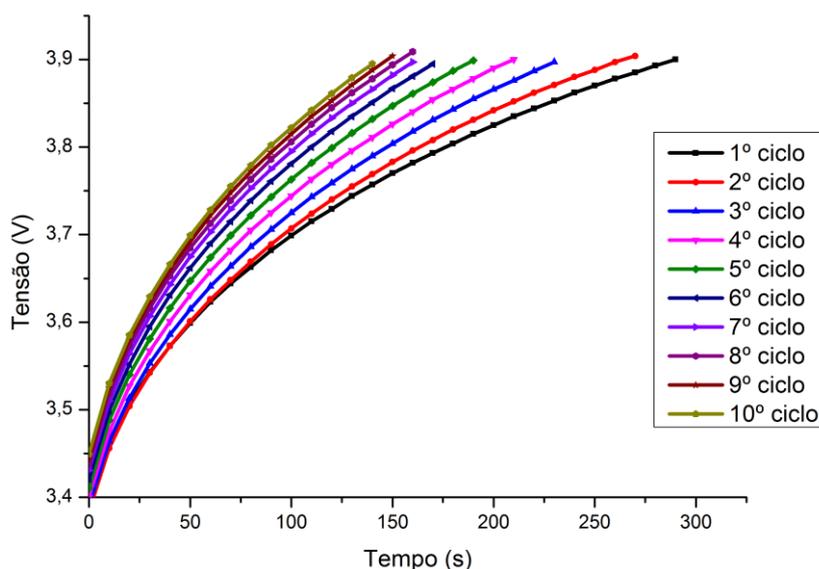
Imediatamente a seguir à carga da bateria foi efetuado a descarga desta. Para tal foi aplicada uma corrente de -20 nA durante 6 minutos. O processo de descarga encontra-se ilustrado pela figura 75.


Figura 75 - Descarga da bateria de filme fino

Analisando os gráficos da carga e descarga, verifica-se que esta que está a fazer retenção de capacidade e possui uma elevada taxa de autodescarga. Visto que na durante o processo de carga a tensão é elevada até 4.23 V e quando é feita a descarga, a bateria apenas possui 3.2 V.

5.3.4. Carga e descarga durante 10 ciclos

A cronopotenciometria repetitiva foi usada para efetuar dez ciclos de carga e descarga. O intuito deste teste foi verificar a perda progressiva da retenção de capacidade. Assim definiu-se que o carregamento seria feito com uma corrente de 10 nA durante 400 segundos, com um limite mínimo de tensão de 3,4 V e máximo de 3,9 V. Os 10 ciclos de carga encontram-se ilustrados na figura 76.


Figura 76 - 10 ciclos de carga

A descarga foi definida por uma corrente de -10 nA durante 100 segundos, com um limite mínimo de tensão de 3,4 V e máximo de 2,9 V. A figura 77 apresenta o processo de descarga durante 10 ciclos.

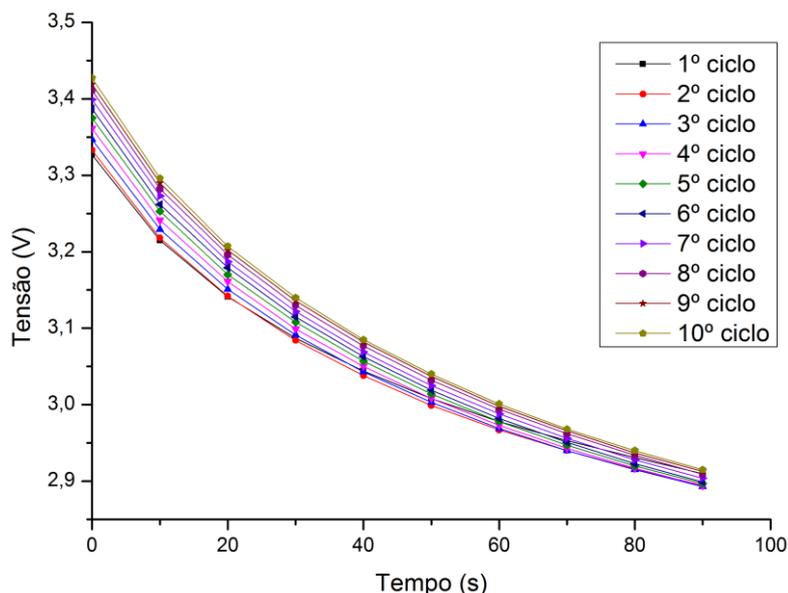


Figura 77 - 10 ciclos de descarga

À semelhança do já verificado em 5.3.1 e 5.3.3, mais uma vez pela análise dos gráficos obtidos é verificado que a bateria não consegue fazer retenção de capacidade. É notório que durante o processo de carga da bateria, conforme o número de ciclos aumenta o tempo de carga diminui, isto releva que a bateria está continuamente a perder capacidade. Em termos de descarga este efeito não é evidente, mas na carga é claramente inequívoco.

5.3.5. Determinação da capacidade e corrente de autodescarga

A determinação da capacidade e da taxa de autodescarga foi baseada numa análise gráfica. Para tal foi necessário recorrer aos gráficos apresentados na figura 78. Neste ciclo de carga/descarga a bateria esteve sujeita a um carregamento com uma corrente de 20 nA e a corrente utilizada na descarga foi -20 nA.

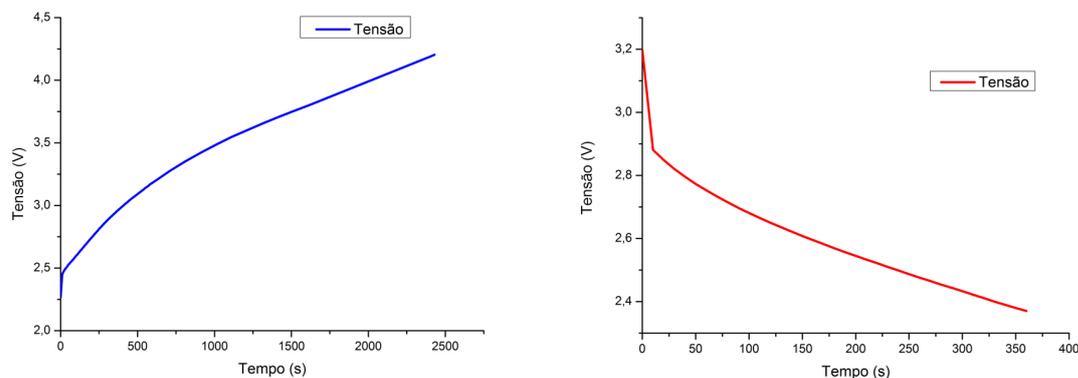


Figura 78 - Carga (esquerda) e descarga (direita) da bateria de filme fino

Assim foi necessário escolher um intervalo de tensão dos dois gráficos (2,5 V – 2,9 V) e o tempo associado a cada intervalo. E pela relação,

$$Capacidade_{carga} = Capacidade_{descarga}$$

foi possível estimar a corrente de autodescarga. Substituindo na relação:

$$\begin{aligned} (I_{carga} - I_{autodescarga}) \times t_{carga} &= (I_{descarga} + I_{autodescarga}) \times t_{descarga} \\ (20 \times 10^{-9} - I_{autodescarga}) \times 290 &= (20 \times 10^{-9} + I_{autodescarga}) \times 230 \\ I_{autodescarga} &= 2,29 \text{ nA} \end{aligned}$$

Deste modo foi possível estimar uma corrente de autodescarga, sendo que o valor calculado é de 2,29 nA.

A capacidade da bateria foi estimada tendo em conta a corrente de autodescarga. O valor de capacidade determinado é de:



CAPÍTULO 6

Conclusões e Trabalho Futuro

O objetivo central desta dissertação residiu no fabrico e caracterização de materiais alternativos ao ânodo de lítio nas baterias de filme fino recarregáveis. O lítio é um material extremamente interessante para a utilização em baterias de filme fino, mas a sua elevada reatividade com a atmosfera e a ocorrência de formação de dendrites na interface do ânodo com o eletrólito, fazem com que a busca por outros materiais alternativos seja necessária.

No sentido de debelar tais desvantagens, materiais como o germânio, silício amorfo, titanato de lítio, estanho, micro/nanoestruturas e materiais compósitos têm sido propostos para substituir o ânodo de lítio. Segundo a literatura **existente grande** parte dos materiais mencionados são excelentes sob o ponto de vista da capacidade gravimétrica, condutividade elétrica e eletronegatividade, mas a tremenda variação de volume causada pelo processo de inserção/extração de íons lítio impede que estes sejam substitutos à altura do lítio.

O material escolhido como possível substituto ao lítio foi o germânio, isto porque este apresenta uma capacidade gravimétrica de 1460 mAh/g, um elevado coeficiente de difusão dos íons de lítio e menor variação de volume durante o processo de carga e descarga, quando comparado por exemplo com o silício amorfo. Este foi depositado por evaporação por feixe de elétrons e caracterizado pela medição da resistividade pelo método de *van der Pauw* a quatro pontas e por voltametria cíclica. Os valores obtidos com a medição da resistividade foram consistentes com os reportados na literatura, sendo que os valores obtidos variam entre 7,40 Ωm e 11,22 Ωm . A voltametria cíclica permitiu avaliar o comportamento eletroquímico dos filmes finos de germânio e averiguar a reversibilidade do filme de germânio. Para ter sido possível a realização deste teste foi necessário construir uma célula eletroquímica, a qual foi medida usando uma configuração de dois elétrodos. De salientar ainda que esta medição foi realizada em vácuo, pelo facto de que a célula eletroquímica possuía um filme de lítio. Foram realizados quatro testes, com velocidades de varrimento diferentes mas nos voltamogramas obtidos não foi possível observar existência dos pares de picos de

oxidação/redução. Dessa forma conclui-se que o sistema lítio-germânio é irreversível. Um último aspeto de relevo é o facto de ao longo dos quatro testes realizados o intervalo de estabilidade eletroquímica se manteve praticamente inalterado. Após a análise dos resultados obtidos concluiu-se que o germânio não é um bom candidato a substituir o ânodo de lítio nas baterias de filme fino recarregáveis.

A segunda etapa desta dissertação passou pelo fabrico e caracterização de uma bateria de filme fino recarregável em substrato flexível. O substrato usado foi o *Kapton* 127HN e os materiais usados na construção da bateria foram os apresentados tabela 21. De referir que na deposição do cátodo foi usado um aquecedor de substratos, com o intuito de evitar levar a amostra ao forno e consequentemente evitar problemas de alinhamento das máscaras sombra.

Tabela 21 - Materiais usados na construção da bateria

Função	Material	Espessura	Técnica de deposição
Contacto (cátodo)	Platina	200 nm	Evaporação por feixe de eletrões
Contacto (ânodo)	Titânio	200 nm	Evaporação por feixe de eletrões (300 °C)
Cátodo	LiCoO ₂	700 nm	<i>RF Sputtering</i>
Eletrólito	LiPON	1 µm (500 nm + 500 nm)	<i>RF Sputtering</i>
Ânodo	Lítio	3 µm	Evaporação térmica resistiva

A caracterização desta foi feita recorrendo às técnicas de cronopotenciometria e espectroscopia de impedância eletroquímica, realizadas com o *Gamry 600*. À semelhança dos testes de voltametria cíclica, a caracterização da bateria foi realizada em vácuo, visto que o ânodo era de lítio. Os resultados obtidos revelaram que a bateria possuía uma resistência interna elevada (61 kΩ) e foi também verificado que esta apresentava uma elevada corrente de autodescarga (2,29 nA) e dificuldade em efetuar a retenção de capacidade. Segundo a literatura existente [6] estes problemas podem estar relacionados com o eletrólito, o que pode fazer sentido, visto que o LiPON foi depositado em duas vezes (500 nm de cada vez) e pode ter ocorrido uma má adesão dos dois filmes. Apesar da bateria construída não possuir as melhores características, conseguiu-se provar o conceito e que era possível fabricar uma bateria de filme fino pelas técnicas de PVD e caracterizá-la com os equipamentos disponíveis no Laboratório de Micro/Nanotecnologias e Aplicações Biomédicas.

Como propostas para trabalho futuro é recomendável que sejam estudados novos materiais para utilização ânodo, visto que o germânio não revelou ser um forte candidato. Outra sugestão visa o desenvolvimento de um ânodo multicamada ou nanoestruturado. Como sugestão para um ânodo multicamada é proposto um ânodo de silício/germânio, visto que o silício possui uma elevada capacidade gravimétrica e o germânio possui maior resistência às variações de volume e elevado coeficiente de difusão dos iões de lítio. Os nanotubos de carbono poderão ser uma alternativa ao ânodo sob a forma de filme fino, no entanto a utilização destes deve passar por uma fase de estudo mais profunda.

Um outro aspeto que a melhorar é a célula eletroquímica usada na voltametria cíclica. Para tal é necessário fabricar novas máscaras sombra e otimizar o processo de fabrico, sendo que atualmente é muito moroso ou, eventualmente fabricar uma célula similar à célula *Swagelok* para utilização na câmara de luvas. Ainda relativo à voltametria cíclica é aconselhável um estudo mais aprofundado da *framework* do *Gamry 600*, visto que esta é bastante complexa.

No fabrico da bateria, primeiramente é necessário otimizar, mais ainda, o processo de fabrico, visto que a construção de uma bateria de filme dura cerca de uma semana. Eventualmente poderá ser necessário o desenvolvimento de novas máscaras sombra, se se pretender fabricar mais baterias no mesmo substrato. Um aspeto fulcral no fabrico da bateria passa por aumentar a taxa de deposição do eletrólito, visto que é extremamente baixa. Como consequência dessa taxa de deposição extremamente baixa durante o fabrico da bateria foi necessário efetuar a deposição em duas fases, o que possivelmente fez com que esta apresentasse uma elevada resistência interna, elevada taxa de autodescarga e insuficiência na retenção de capacidade, portanto é aconselhável efetuar a deposição do eletrólito de uma vez só.

Em relação à caracterização da bateria de filme fino propõe-se a pesquisa e estudo de técnicas de caracterização alternativas às utilizadas nesta dissertação, como forma de complementar as estudadas neste projeto.

Por último, é sugerido a integração da bateria de filme fino num microssistema.

Referências

- [1] B. Brás and I. Ferreira, “Baterias de Filme Fino de Papel,” *Ciência & Tecnologia dos Materiais*, vol. 22, pp. 14–28, 2010.
- [2] T. Minami, M. Tatsumisago, M. Wakihara, C. Iwakura, S. Kohjiya, and I. Tanaka, *Solid State Ionics for Batteries*. 2005.
- [3] H. A. Kiehne, *Battery Technology Handbook, Second Edition*. Marcel Dekker, Inc., 2003.
- [4] B. Tofield and J. Jensen, *Advanced batteries*. 1978.
- [5] B. Laforge, L. Levan-Jodin, R. Salot, and A. Billard, “Study of Germanium as Electrode in Thin-Film Battery,” *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 155, no. 2, p. A181, 2008.
- [6] N. J. Dudney, “Solid-state thin-film rechargeable batteries,” *Materials Science and Engineering: B*, vol. 116, no. 3, pp. 245–249, Feb. 2005.
- [7] N. Pesquero, P. Bueno, J. Varela, and E. Longo, “Materiais cerâmicos de inserção aplicados a baterias de íons lítio,” *Cerâmica*, vol. 54, pp. 233–244, 2008.
- [8] Z. Popov, A. Fedorov, A. Kuzubov, and T. Kozhevnikova, “A theoretical study of lithium absorption in amorphous and crystalline silicon,” *Journal of Structural Chemistry*, vol. 52, no. 5, pp. 861–869, 2011.
- [9] B. Laforge, L. Levan-Jodin, R. Salot, and a. Billard, “Study of Germanium as Electrode in Thin-Film Battery,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 155, no. 2, p. A181, 2008.
- [10] K. E. Aifantis, S. A. Hackney, and R. V. Kumar, *High Energy Density Lithium Batteries*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010.
- [11] N. Ariel, “Integrated Thin Film Batteries on Silicon,” 2005.
- [12] L. Baggetto, “Negative electrode materials for lithium-ion solid-state microbatteries,” 2010.
- [13] M. Root, *The TABTM Battery Book*. 2011.
- [14] I. Buchmann, *Batteries in a Portable World*, Second Edi. Cadex Electronics Ind., 2001.

- [15] “Battery Facts.” [Online]. Available: <http://www.batteryfacts.co.uk/BatteryHistory/Daniell.html>. [Accessed: 11-Oct-2012].
- [16] V. Hall and M. Cooper, “William Robert Grove and the London Institution, 1841-1845,” *Annals of Science*, vol. 39, 1982.
- [17] “Planté Battery.” [Online]. Available: <http://www.magnet.fsu.edu/education/tutorials/museum/plantebattery.html>. [Accessed: 24-Oct-2012].
- [18] “Leclanché Cell.” [Online]. Available: <http://www.britannica.com/EBchecked/topic/334360/Leclanche-cell>. [Accessed: 11-Oct-2012].
- [19] “Columbia Dry Cell Battery.” [Online]. Available: http://portal.acs.org/portal/acs/corg/content?_nfpb=true&_pageLabel=PP_SUPERARTICLE&node_id=779&use_sec=false&sec_url_var=region1&__uuid=18436b7c-521d-4a54-ac2f-beb07d425241. [Accessed: 24-Oct-2012].
- [20] “Battery Association of Japan.” [Online]. Available: <http://www.baj.or.jp/e/knowledge/history03.html>. [Accessed: 24-Oct-2012].
- [21] “Battery Facts.” [Online]. Available: www.batteryfacts.co.uk/BatteryHistory. [Accessed: 09-Dec-2011].
- [22] P. H. L. Notten, H. J. Bergveld, D. Danilov, V. Pop, and P. P. L. Regtien, *Battery Management Systems*. Eindhoven: Springer, 2008.
- [23] L. J. Hart, “Reliability of Primary Batteries: A Case History,” *Ieee Transactions On Reliability*, vol. R-36, no. 1, pp. 5–10, 1987.
- [24] “Lew Urry.” [Online]. Available: <http://www.corrosion-doctors.org/PrimBatt/urry.htm>. [Accessed: 24-Oct-2012].
- [25] B. W. Rosch, “Batteries: History, Present, and Future of Battery Technology,” *Solar Energy*, 2001.
- [26] “Timeline of Batteries.” .
- [27] “Gilbert Newton Lewis.” [Online]. Available: http://www.uta.edu/faculty/sawasthi/Lecture Notes Chem1451/gilbert_newton_lewis.htm. [Accessed: 23-Sep-2012].

- [28] B. Scrosati, “History of lithium batteries,” *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 15, no. 7, pp. 1623–1630, 2011.
- [29] A. V. Chadwick and J. Corish, “Solid state ionics,” *Solid State Ionics*, vol. 180, no. 7, pp. 398–404, 1997.
- [30] J. Bates, N. Dudney, D. Lubben, G. Gruzalski, B. Kwak, X. Yu, and R. Zuhr, “Thin-film rechargeable lithium batteries,” *Journal of Power Sources*, vol. 54, no. 1, pp. 58–62, 1995.
- [31] P. G. Bruce, B. Scrosati, and J.-M. Tarascon, “Nanomaterials for rechargeable lithium batteries,” *Angewandte Chemie*, vol. 47, no. 16, pp. 2930–46, Jan. 2008.
- [32] G. Du, “Nanostructured anode materials for lithium-ion batteries,” University of Wollongong, 2011.
- [33] A. S. Aricò, P. Bruce, B. Scrosati, J.-M. Tarascon, and W. van Schalkwijk, “Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices,” *Nature materials*, vol. 4, no. 5, pp. 366–77, May 2005.
- [34] J. F. R. Ribeiro, “Deposição e caracterização de filmes finos para baterias de lítio em estado sólido,” Universidade do Minho, 2010.
- [35] J. Schoonman, “Nanostructured materials in solid state ionics,” *Solid State Ionics*, vol. 135, no. 1–4, pp. 5–19, 2000.
- [36] A. Patil, V. Patil, D. Wook Shin, J.-W. Choi, D.-S. Paik, and S.-J. Yoon, “Issue and challenges facing rechargeable thin film lithium batteries,” *Materials Research Bulletin*, vol. 43, no. 8–9, pp. 1913–1942, Aug. 2008.
- [37] M. A. Ryan, S. Surampudi, and M. Jain, *Power Sources For The New Millenium*. Massachusetts: The Electrochemical Society, 2001.
- [38] J. Greiner, “Microfabricated Thin-Film Batteries : Technology and Potential Applications by,” 2006.
- [39] T. Minami and M. Tatsumisago, *Solid State Ionics for Batteries*. Springer, 2005, p. xiv, 276 p.
- [40] Y.-G. Guo, J.-S. Hu, and L.-J. Wan, “Nanostructured Materials for Electrochemical Energy Conversion and Storage Devices,” *Advanced Materials*, vol. 20, no. 15, pp. 2878–2887, 2008.

- [41] “A Few Words From Alta Devices and Amprius.” [Online]. Available: <http://www.greentechmedia.com/articles/read/a-few-words-from-alta-devices-and-amprius/>. [Accessed: 10-Dec-2011].
- [42] “Germanium nanotube anodes boost battery charge speed and capacity.” [Online]. Available: <http://www.electronicnews.com.au/news/germanium-nanotube-anodes-boost-battery-charge-spe.> [Accessed: 10-Dec-2011].
- [43] H. Jung, “Amorphous silicon anode for lithium-ion rechargeable batteries,” *Journal of Power Sources*, vol. 115, no. 2, pp. 346–351, Apr. 2003.
- [44] T. Moon, C. Kim, and B. Park, “Electrochemical performance of amorphous-silicon thin films for lithium rechargeable batteries,” *Journal of Power Sources*, vol. 155, no. 2, pp. 391–394, Apr. 2006.
- [45] T. L. Kulova, a. M. Skundin, Y. V. Pleskov, E. I. Terukov, and O. I. Kon’kov, “Lithium insertion into amorphous silicon thin-film electrodes,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 600, no. 1, pp. 217–225, Feb. 2007.
- [46] “No Title.” [Online]. Available: <http://www.infinitepowersolutions.com/products/thinergy.> [Accessed: 10-Nov-2011].
- [47] “Technical Information.” [Online]. Available: <http://www.frontedgetechnology.com/tech.htm.> [Accessed: 10-Dec-2011].
- [48] P. K. S. Jones, “State of Solid-State Batteries Acknowledgments • Dave Danielson Program Director at Isaiah Oladeji at Planar Energy,” *Advanced Materials*.
- [49] M. Brain, “Como funcionam as baterias de íon-lítio.” [Online]. Available: <http://eletronicos.hsw.uol.com.br/baterias-ion-litium1.htm.> [Accessed: 17-Oct-2012].
- [50] J. F. Ribeiro, “Deposição e caracterização de filmes finos para baterias de lítio em estado sólido,” 2010.
- [51] J. Oudenhoven, “Deposition and Characterization of Thin Films for 3D Lithium-ion Micro-Batteries,” Eindhoven University of Technology, 2011.
- [52] W. West, J. Whitacre, V. White, and B. Ratnakumar, “Fabrication and testing of all solid-state microscale lithium batteries for microspacecraft applications,” ... *of Micromechanics and ...*, 2001.

- [53] S. Beeby and N. White, *Energy harvesting for autonomous systems*. Artech House Publishers, 2010.
- [54] D. Aurbach, I. Weissman, a Zaban, and P. Dan, “On the role of water contamination in rechargeable Li batteries,” *Electrochimica Acta*, vol. 45, no. 7, pp. 1135–1140, Dec. 1999.
- [55] C. Wang, L. Taherabadi, G. Jia, M. Madou, Y. Yeh, and B. Dunn, “C-MEMS for the Manufacture of 3D Microbatteries,” *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 7, no. 11, p. A435, 2004.
- [56] P. H. L. Notten, “On the route toward 3D-integrated all-solid-state micro-batteries.” [Online]. Available: <http://www.electroiq.com/articles/sst/print/volume-51/issue-8/features/on-the-route-toward-3d-integrated-all-solid-state-micro-batteries.html>. [Accessed: 18-Oct-2012].
- [57] P. Costa, “Estudo das Propriedades Mecânicas, Eléctricas e Térmicas do Compósito Poli(Fluoreto de vinilideno)/Nanotubos de Carbono,” Universidade do Minho, 2009.
- [58] L. Tetard, “Graphene,” 2009.
- [59] N. Li, C. R. Martin, and B. Scrosati, “Nanomaterial-based Li-ion battery electrodes,” *Journal of Power Sources*, vol. 97–98, pp. 240–243, Jul. 2001.
- [60] H. Jung, M. Park, S. H. Han, H. Lim, and S.-K. Joo, “Amorphous silicon thin-film negative electrode prepared by low pressure chemical vapor deposition for lithium-ion batteries,” *Solid State Communications*, vol. 125, no. 7–8, pp. 387–390, Feb. 2003.
- [61] L. B. Chen, J. Y. Xie, H. C. Yu, and T. H. Wang, “An amorphous Si thin film anode with high capacity and long cycling life for lithium ion batteries,” *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 39, no. 8, pp. 1157–1162, 2009.
- [62] J. Wang, Y. Chen, and L. Qi, “The Development of Silicon Nanocomposite Materials for Li-Ion Secondary Batteries,” *Open Materials Science Journal*, vol. 5, no. 1, pp. 228–235, 2011.
- [63] R. Dubey and D. Gautam, “Synthesis and Characterization of Nanocrystalline Porous Silicon Layer for Solar Cells Applications,” *Journal of Optoelectronic and Biomedical ...*, vol. 1, no. 1, pp. 8–14, 2009.

- [64] I.-S. Kim and P. N. Kumta, “High capacity Si/C nanocomposite anodes for Li-ion batteries,” *Journal of Power Sources*, vol. 136, no. 1, pp. 145–149, Sep. 2004.
- [65] J. Seo, J. Jang, S. Park, C. Kim, B. Park, and J. Cheon, “Two-Dimensional SnS₂ Nanoplates with Extraordinary High Discharge Capacity for Lithium Ion Batteries,” *Advanced Materials*, vol. 20, no. 22, pp. 4269–4273, Nov. 2008.
- [66] J. H. Correia and J. P. Carmo, *Introdução às Microtecnologias no Silício*. LIDEL, 2010.
- [67] J. Venables, *Introduction to Surface and Thin Film Processes*. Cambridge University Press, 2000.
- [68] G. Gonçalves, “Filmes Finos de Óxido de Índio e Zinco e Sua Aplicação em Díodos Orgânicos Emissores de Luz,” Universidade Nova de Lisboa, 2011.
- [69] P. Barquinha, “Transparent Oxide Thin-Film Transistors: Production, Characterization and Integration,” Universidade Nova de Lisboa, 2010.
- [70] P. Tatsch, “Deposição de Filmes Finos,” *V Oficina de Microeletrônica*, 2000.
- [71] N. Correia, “Produção e caracterização de dispositivos electrocrómicos em substratos à base de celulose,” Universidade Nova de Lisboa - Faculdade de Ciências e Tecnologia, 2008.
- [72] J. Moura, “Filmes Nanométricos de FeN e AlN Crescidos por Sputtering e Aplicações do Efeito Peltier,” Universidade Federal do rio Grande do Norte, 2010.
- [73] M. M. Jakas, “Transport theories of sputtering,” *Philosophical Transactions. Royal Society of London A*, vol. 362, no. 1814, pp. 139–56, Jan. 2004.
- [74] A. Rolo and M. Gomes, “Pulverização catódica em magnetron por radiofrequência,” *Nanoestruturas Semicondutoras-Fundamentos y Aplicaciones*, 2003.
- [75] G. Beensh-Marchwicka and L. Krol-Stepniewska, “Reproducibility of Properties of SnOx Thin Films Prepared by Reactive Sputtering,” *Electrocomponent Science and Technology*, vol. 11, no. C, pp. 271–280, 1985.
- [76] C. Lopes, “Preparação e caracterização de filmes finos de Ti-Si-C sintetizados a baixas temperaturas,” Universidade do Minho, 2009.
- [77] “History of PVD Coatings.” [Online]. Available: <http://www.pvd-coatings.co.uk/history-pvd-coatings/>. [Accessed: 26-Sep-2012].

- [78] Anne Marie Helmenstine, “About.com.” [Online]. Available: <http://chemistry.about.com/od/chemistryglossary/g/Electrical-Resistivity-Definition.htm>. [Accessed: 26-Sep-2012].
- [79] L. Gonçalves, “Microsistema Termoelétrico Baseado em Teluretos de Bismuto e Antimónio,” Universidade do Minho, 2008.
- [80] A. Silva, “Estudo do Comportamento Eletroquímico do Nióbio Sob Carregamentos e Descarregamento de Hidrogênio,” Universidade Federal do Paraná, 2007.
- [81] M. J. C. Plancha, “Electrólitos Poliméricos para Sistemas Electroquímicos de Energia,” Instituto SuperiorTécnico, 2008.
- [82] H. Santos, “Estudos de adsorção de fosfatidilcolinas em interfaces ar-água e líquido-líquido polarizadas,” Faculdade de Ciências do Porto, 2003.
- [83] P. Barbosa, “Desenvolvimento de novos electrólitos poliméricos sólidos,” Universidade do Minho, 2010.
- [84] E. Pinto, “Novos materiais nanoestruturados para aplicações electroquímicas,” Universidade de Coimbra: Faculdade de Ciências e Tecnologia, 2010.
- [85] P. P. Debye and E. M. Conwell, “Electrical Properties of N-Type Germanium,” *Physical Review*, vol. 93, no. 4, 1953.
- [86] “Cymbet Products.” [Online]. Available: <http://www.cymbet.com/products/index.php>. [Accessed: 23-Oct-2012].

Anexo A

Publicação em conferência

J. F. Ribeiro, Rui Sousa, J. A. Sousa, B. M. Pereira, M. F. Silva, L. M. Goncalves, M. M. Silva and J. H. Correia, “Rechargeable lithium film batteries – encapsulation and protection”, Eurosensors 2012, Kraków, Poland, September 9-12 2012.

Publicação em revista

J. F. Ribeiro, Rui Sousa, J. A. Sousa, B. M. Pereira, M. F. Silva, L. M. Goncalves, M. M. Silva and J. H. Correia, “Rechargeable lithium film batteries – encapsulation and protection”, Procedia Engineering, accepted for publication in November 2012.