

## DIFUSÃO DE ÍONS $\text{Li}^+$ EM FILMES FINOS DE ÓXIDO DE TUNGSTÊNIO

P.R. Catarini<sup>1\*</sup>; J. Scarminio<sup>1</sup>; A. Urbano<sup>1</sup>; W.H. Schreiner<sup>2</sup>; A. Lourenço<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Universidade Estadual de Londrina, Depto. de Física, C.P. 6001, 86051-990, Londrina, PR

<sup>2</sup> Universidade Federal do Paraná, Depto. de Física, 80600-000, Curitiba, PR

<sup>3</sup> Universidade Estadual de Campinas, IFGW, 13083-970, Campinas, SP

Recebido: 11 de Julho, 2006; Revisado: 23 de Setembro, 2006

Palavras-chave: coeficiente de difusão, técnica GITT, óxido de tungstênio.

### RESUMO

Apresentamos neste trabalho o desenvolvimento teórico das equações e os procedimentos experimentais utilizados para a obtenção do coeficiente de difusão de íons em eletrodos de intercalação iônica, pela técnica eletroquímica conhecida como titulação galvanostática intermitente (GITT). A técnica foi aplicada para a medida do coeficiente de difusão de íons  $\text{Li}^+$  em eletrodos de filmes finos de óxido de tungstênio. Observou-se uma dependência do coeficiente com a quantidade de carga iônica presente no interior do filme, que diminui com o aumento da carga intercalada ou deintercalada. Verificou-se também que os filmes evaporados por feixe eletrônico apresentaram coeficientes de difusão maiores que os obtidos nos filmes depositados por sputtering, ambos com valores variando entre  $10^{-10}$  e  $10^{-11}$   $\text{cm}^2/\text{s}$ .

### ABSTRACT

The theoretical approach to obtain the equations and the experimental procedures used to measure the ion diffusion coefficient in intercalation electrodes by the galvanostatic intermittent titration technique (GITT) are presented in this paper. The technique was applied to measure the diffusion coefficient of  $\text{Li}^+$  ions in tungsten oxide thin films electrodes. It was observed that the diffusion coefficient depends on the charge quantity into the film, decreasing during the ionic intercalation and in the deintercalation. Electron beam evaporated films presented higher diffusion coefficient than sputtered films, both with values ranging from  $10^{-10}$  to  $10^{-11}$   $\text{cm}^2/\text{s}$ .

### 1. INTRODUÇÃO

Intercalação iônica é o processo em que íons são reversivelmente inseridos e retirados da estrutura de alguns materiais, por processos eletroquímicos. Os eletrodos assim constituídos são utilizados em baterias recarregáveis de alta densidade de energia [1] e quando na forma de filmes finos, em microbaterias [2, 3] e em dispositivos eletrocromáticos [4]. O movimento dos íons pelo interior do eletrodo se dá por difusão, sendo este então, um importante parâmetro a ser deter-

minado na intercalação, já que está diretamente relacionado à corrente e potência elétrica fornecidas pelos correspondentes dispositivos eletroquímicos. Os materiais de intercalação mais estudados são os sulfetos e selenetos metálicos ( $\text{MoSe}_2$ ,  $\text{TiS}_2$ ) e os óxidos de metais de transição, como os óxidos de V, Co, Mn, W, Ni e seus compostos e ligas [5-10]. Filmes destes materiais são obtidos principalmente por métodos físicos de deposição à vácuo, como *sputtering* reativo [3], evaporação por feixe eletrônico [11] e feixe iônico [12] e ablação a laser [13].

Uma característica fundamental dos eletrodos de intercalação é sua condutividade mista, iônica e eletrônica, permitindo a inserção e retirada de pares elétron-íon, quando das reações redox de intercalação em estado sólido, no interior do eletrodo. Como estes dois tipos de partículas possuem cargas elétricas, elas não se difundem isoladamente umas das outras, mas acopladas entre si devido suas interações eletrostáticas, de forma que um coeficiente de difusão química é associado ao movimento da entidade neutra elétron-íon, através do eletrodo [14-16].

Neste trabalho desenvolvemos os conceitos e as equações utilizadas para a medida do coeficiente de difusão química, pela técnica conhecida como de Titulação Galvanostática Intermitente (GITT em inglês), e apresentamos os resultados obtidos em eletrodos de filmes finos de óxido de tungstênio, depositados pelas técnicas de evaporação por feixe eletrônico e *sputtering* reativo.

### 2. CONCEITOS TEÓRICOS

#### 2.1 Leis de Fick

Todo processo de difusão de partículas livres é governado pelo teorema clássico de Green, que expressa o balanço de massa,  $\partial C/\partial t + \nabla \cdot J = 0$ , onde  $C$  é a concentração e  $J$  é o fluxo das partículas pelo meio. Se a resposta do sistema é linear,  $J$  obedece a conhecida primeira lei de Fick:  $J = -D \nabla C$ . Supondo que o coeficiente de difusão  $D$  seja independente da concentração das partículas que se difundem na direção  $x$ , a primeira lei de Fick e a equação de Green, conhecida agora formalmente como segunda lei de Fick, são escritas, respectivamente, como:

\* prcsilva@uel.br;

➤ primeira lei:

$$J_i(x,t) = -D_i \frac{\partial C_i(x,t)}{\partial x} = -\frac{D_i C_i}{RT} \frac{\partial \mu_i}{\partial x} \quad (1)$$

➤ segunda lei:

$$\frac{\partial C_i(x,t)}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i(x,t)}{\partial x^2} \quad (2)$$

onde  $J_i(x,t)$  é o fluxo da espécie  $i$  que está difundindo, (supondo que exista mais que uma e que elas não interagem entre si),  $C_i(x,t)$  é sua concentração,  $\mu_i$  o potencial químico da espécie, sendo que  $\mu_i = \mu_{i0} + RT \ln a_i$ , onde a atividade  $a_i = \gamma_i C_i / C_{(w,o)}$  e  $\gamma_i$  é o coeficiente da atividade.

Nos eletrodos de intercalação iônica, as espécies que difundem são cátion ( $H^+$ ,  $Li^+$ , etc) e elétron, e não são livres, pois interagem eletrostaticamente entre si, de forma que as equações acima devem ser corrigidas.

Na intercalação eletroquímica, os íons e elétrons concentrados na interface eletrodo-eletrólito se deslocam para o interior do eletrodo [14, 16]. O fluxo  $J_i$  de cada partícula  $i$  ( $i = 1, 2$ ) pode ser decomposto em dois movimentos difusionais de sentidos opostos, um devido ao gradiente de concentração das cargas na interface (separando as partículas entre si) e outro devido à interação eletrostática atrativa cátion-elétron, que gera um campo interno variável  $\phi(x)$ , de forma que podemos escrever:

$$J_i = J_i^c + J_i^\phi = -D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} + J_i^\phi = -D_i \frac{C_i}{RT} \frac{\partial \mu_i}{\partial x} - u_i C_i \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad (3)$$

onde  $J_i^c$  é o fluxo, no sentido do interior do eletrodo, devido ao gradiente de concentração e  $J_i^\phi$  o fluxo, no sentido da interface, devido a interação eletrostática.

O efeito global é um movimento de uma entidade neutra  $n$ , formada pelo acoplamento entre os cátions e os elétrons, tal que a espécie mais rápida (os elétrons) diminui sua velocidade e a espécie mais lenta (os cátions  $Li^+$ ) aumenta a sua. Como a difusão dos cátions em estado sólido é muito mais lenta que no eletrólito, o transporte no eletrodo atua como a etapa determinante do processo de difusão em eletrodos de intercalação.

Usando o fato que  $J_i^\phi = v_i^a C_i = u_i C_i \frac{\partial \phi}{\partial x}$ , onde  $v_i^a$  é a velocidade de arraste da partícula, estabelecida no equilíbrio entre a força viscosa (íons da rede do eletrodo) e a força eletrostática atrativa local e  $u_i$  a mobilidade, e ainda a relação de Einstein para a difusão [17],  $D_i = \frac{u_i kT}{e}$ , podemos escrever que,

$$J_i = -D_i \left( \frac{\partial \ln a_i}{\partial \ln C_i} \frac{\partial C_i}{\partial x} + \frac{e C_i}{kT} \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) \quad (4)$$

A condição de neutralidade elétrica entre o número de cátions e elétrons no interior do eletrodo, descritas por  $\sum J_i = 0$ , permite eliminar o campo interno  $\phi$ . Após alguns cálculos, detalhadamente descritos em [18], obtém-se para o fluxo de íons  $Li^+$ ,

$$J_{Li^+} = -D_{Li^+} \left[ \frac{\partial \ln a_{Li^+}}{\partial \ln C_{Li^+}} + \frac{\partial \ln a_e}{\partial \ln C_{Li^+}} \right] \frac{\partial C_{Li^+}}{\partial x} = -D_{Li^+} \left[ \frac{\partial \ln a_n}{\partial \ln C_n} \right] \frac{\partial C_{Li^+}}{\partial x} \quad (5)$$

onde  $a_n = a_{Li^+} + a_e$ , ou seja, a atividade da espécie neutra é igual a soma das atividades do cátion  $Li^+$  e do elétron.

Verifica-se, pela expressão anterior, que o coeficiente de difusão  $D_{Li^+}$  é corrigido pelo fator  $\frac{\partial \ln a_n}{\partial \ln C_n}$ , conhecido como

fator de aumento de Wagner [19], de forma que podemos escrever,

$$J_{Li^+} = -D_{Li^+} \left[ \frac{\partial \ln a_n}{\partial \ln C_n} \right] \frac{\partial C_{Li^+}}{\partial x} = \tilde{D}_{Li^+} \frac{\partial C_{Li^+}}{\partial x} \quad (6)$$

Assim, na difusão conjunta de cátions  $Li^+$  e elétrons em eletrodos de intercalação, a primeira lei de Fick ainda é válida, mas a difusão se dá através de uma entidade de carga neutra, resultante do acoplamento das cargas  $Li^+$  e elétrons, de forma que ambas as partículas se movimentam com o mesmo coeficiente de difusão química  $\tilde{D}_i$ , para a qual,

$$\tilde{D}_i = D_i \left[ \frac{\partial \ln a_n}{\partial \ln C_n} \right] \quad (7)$$

A segunda lei de Fick (2) também é válida nos eletrodos de intercalação, já que ela expressa a conservação da massa das partículas, mas usando-se agora o coeficiente  $\tilde{D}_i$ .

## 2.2 Coeficiente de difusão química

O coeficiente de difusão  $D_{Li^+}$  é obtido pela solução da equação diferencial (2), conhecendo-se a condição inicial (CI) e duas condições de contorno (CC), que descrevem as situações físico-químicas criada nas interfaces do eletrodo, para a ocorrência da difusão.

A CI é que em  $t = 0$  a concentração de íons  $Li^+$  distribuídos uniformemente no interior do filme, é  $C_o$ ; equação (8) abaixo. Uma CC, dada pela equação (9) abaixo, descreve a impermeabilidade da face  $x = L$  do filme, aderente ao substrato, pela qual não há intercalação iônica. A outra CC dependerá das condições físicas impostas na interface filme-eletrólito ( $x=0$ ). Na técnica GITT, o fluxo de íons  $J(0,t)$  por esta interface deve ser mantido constante no tempo. Esta é a segunda CC, descrita pela equação (10) abaixo, na forma da primeira lei de Fick.

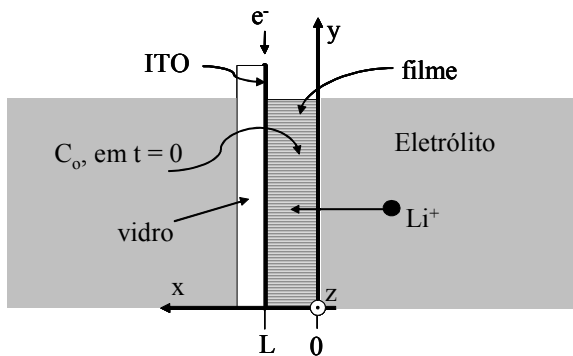
Para simplificar a redação, daqui em diante deixaremos de usar os sub-índices  $i$  ou  $Li$  nos símbolos  $C_i$  e  $\tilde{D}_i$ .

A Figura 1 mostra o sistema de coordenadas usado na descrição matemática do problema, de forma que a CI e as CC são escritas como:

$$C(x, 0) = C_0 \quad 0 \leq x \leq L \quad t = 0 \quad (8)$$

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial x} = 0 \quad x = L \quad t \geq 0 \quad (9)$$

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial x} = -\frac{J(x, t)}{\tilde{D}} \quad x = 0 \quad t > 0 \quad (10)$$



**Figura 1 – Esquema mostrando a interface eletrodo-eletrólito e as coordenadas usadas nas equações de difusão, para um filme de espessura  $L$ .**

A solução da segunda lei de Fick para as condições descritas pelas equações (8) a (10), é obtida fazendo-se transformada de Laplace da equação (2) e das equações de contorno, e depois a transformada inversa da solução, tendo como resultado final:

$$C(x, t) = C_0 + \frac{2J\sqrt{t}}{\sqrt{\tilde{D}}} \sum_{n=0}^{\infty} \left[ \text{ierfc} \left( \frac{2L(n+1) - x}{2\sqrt{\tilde{D}t}} \right) + \text{ierfc} \left( \frac{2nL + x}{2\sqrt{\tilde{D}t}} \right) \right] \quad (11)$$

que fornece a variação da concentração das entidades neutras ou dos íons  $\text{Li}^+$ , em função do tempo e da posição no interior do filme, enquanto o fluxo de íons na interface filme-eletrólito for mantido constante e igual a  $J$ . Os cálculos para a obtenção da equação (11), são detalhados em [18].

Para a condição particular do fluxo  $J$  ser mantido constante durante um pequeno intervalo de tempo  $\tau$ , com  $\tau \ll L^2/\tilde{D}$ , pode-se mostrar de (11), que a concentração de íons  $C(0, t)$  na interface eletrodo-eletrólito, varia com o tempo segundo a expressão:

$$C(0, t) = C_0 + \frac{2J(0, t)\sqrt{t}}{\sqrt{\tilde{D}\pi}} \quad \text{ou} \quad \Delta C(0, t) = \frac{2J(0, t)\sqrt{t}}{\sqrt{\tilde{D}\pi}} \quad (12)$$

### 2.3. A técnica GITT

Pela técnica GITT, incrementos de carga são sucessivamente inseridos no eletrodo, pela aplicação de curtos pulsos de

corrente elétrica,  $I$ , durante um tempo  $\tau$ , seguido de um longo tempo de relaxação com o eletrodo em circuito aberto, quando ocorrerá a difusão das cargas para o seu interior. Se o processo de intercalação for faradáico, ou seja, se as reações de transferência de carga forem exclusivamente devidas às reações redox de intercalação, a corrente elétrica aplicada em cada pulso gera, experimentalmente, a CC de um fluxo iônico  $J(0, t)$ , constante através da interface eletrodo-eletrólito. A outra condição de CC surge do fato experimental de não haver intercalação iônica pelo substrato de vidro.

Se o tempo  $\tau$  de aplicação do pulso de corrente obedecer a condição  $\tau \ll L^2/\tilde{D}$  (que inicialmente só pode ser estimado), o coeficiente de difusão química pode ser obtido experimentalmente por meio da equação (12), desde que se conheça o valor de  $\Delta C(0, t)$ . É importante observar, que na solução da equação de Fick foi considerado que o coeficiente  $\tilde{D}$  se mantém constante, uma hipótese aceitável quando a quantidade de carga inserida em cada pulso for pequena, o que ocorre na condição de  $\tau \ll L^2/\tilde{D}$ . Todavia, deve ser lembrado que a concentração de elétrons e íons aumenta progressivamente no interior do eletrodo (na intercalação) à medida que os pulsos de corrente vão sendo aplicados, e como conseqüência, o coeficiente  $\tilde{D}$  deve variar com a quantidade de carga inserida.

Quando a concentração  $C(0, t)$  de íons na interface do eletrodo variar com o tempo, o seu potencial  $V(t)$  também variará [20], porém não de acordo com a equação de Nerst, já que o sistema está fora do equilíbrio durante o pulso de corrente. Embora nem sempre se conheça a dependência de  $V(t)$  com a concentração dos íons  $C(0, t)$ , pode-se escrever que [21]:

$$\Delta V(t) = \frac{dV^e}{dC} \Delta C(0, t) \quad (13)$$

onde  $\frac{dV^e}{dC}$  é a inclinação da curva de titulação, calculada na

concentração dos íons no interior do filme antes do pulso, e  $\Delta C(0, t)$  é a variação da concentração dos íons na interface, gerada pela manutenção do fluxo iônico constante durante o tempo  $\tau$ . A expressão acima permite que se obtenha a variação da concentração iônica interfacial, através da medida macroscópica da variação do potencial do eletrodo, facilmente realizável experimentalmente.

Usando (13) em (12) no limite quando  $\Delta C \rightarrow 0$ , e considerando que  $J = I/e.S$  e que  $\Delta C = \Delta Q/e.S.L$ , onde  $I$  é a corrente aplicada,  $S$  é a área do filme em contato com o eletrólito,  $\Delta Q$  a quantidade de carga inserida no filme durante o pulso de corrente e  $L$  a espessura do filme, obtém-se que,

$$\tilde{D} = \frac{4I^2 L^2}{\pi} \left[ \frac{\frac{dV^e}{dQ}}{\frac{dV}{d\sqrt{t}}} \right]^2 \quad (14)$$

onde a curva de titulação  $V^e(Q)$  é obtida experimentalmente medindo-se o potencial de equilíbrio  $V^e$  do eletrodo ao fim do tempo de relaxação, quando  $dQ$  unidades de carga iônica, galvanostaticamente intercalada (ou deintercalada), se difundiram e estão uniformemente distribuídas no interior do filme.

### 3. EXPERIMENTAL

#### 3.1 Amostras e medidas

Os filmes de óxido de tungstênio foram depositados por *sputtering* reativo por rádio frequência (SP) e por evaporação por feixe eletrônico (EB). Na técnica de SP, a câmara era previamente evacuada até a pressão de fundo em torno de  $4,0 \times 10^{-6}$  mbar, enquanto a pressão de deposição foi de  $7,0 \times 10^{-3}$  mbar (pressão de trabalho), obtida mantendo-se um fluxo constante de 4,5 sccm de oxigênio e 45,0 sccm de argônio, e contínuo bombeamento da câmara de deposição. Na deposição por EB, foram usadas pastilhas do óxido de tungstênio como material de evaporação (Aldrich, 20  $\mu\text{m}$  de granulação, 99%) e nas deposições por SP foi usado um alvo de W metálico. Antes das deposições por EB, a câmara era evacuada até a pressão de fundo de  $4 \times 10^{-6}$  mbar, seguido de descargas ionizantes em argônio sobre os substratos presos a um planetário girante no interior da câmara de deposição.

Como substratos, foram utilizados placas de vidros recobertas com um filme condutor transparente de ITO. O eletrólito utilizado foi uma solução de perclorato de lítio ( $\text{LiClO}_4$ ), dissolvido em carbonato de propileno (PC) a 1,0 M.

Os ensaios eletroquímicos foram realizados com potenciostato/galvanostato (VoltaLab10, Radiometer Analytical), operado por um microcomputador. Foi utilizada uma cela eletroquímica de vidro, de três eletrodos, sendo o filme de óxido de W o eletrodo de trabalho, e dois fios de lítio metálico os eletrodos auxiliar e referência.

Antes da aplicação dos pulsos de corrente para a determinação do coeficiente de difusão, foram realizadas cerca de seis varreduras de voltametria cíclica em cada amostra, com o potencial catódico decrescendo progressivamente de 200 mV a partir do potencial de equilíbrio, cobrindo um intervalo de 1,0 V, a uma taxa de varredura de 10 mV/s. Cada série de VC era composta de cinco ciclos.

Na técnica GITT, foram aplicados pulsos de corrente de 150  $\mu\text{A}$  para o filme depositado por EB e de 50  $\mu\text{A}$  para o depositado por SP. Em ambos os filmes o tempo  $\tau$  de duração do pulso foi de 10 s e o de relaxação foi de 30 minutos.

#### 3.2 Procedimentos na técnica GITT

A Figura 2 esquematiza os procedimentos experimentais usados na aplicação da técnica GITT para a medida do coeficiente de difusão química. A Fig. 2a) mostra a forma da resposta do eletrodo pela aplicação de um pulso de corrente na cela, inicialmente em equilíbrio, seguido de um longo tempo em circuito aberto. Durante o pulso há um transiente no po-

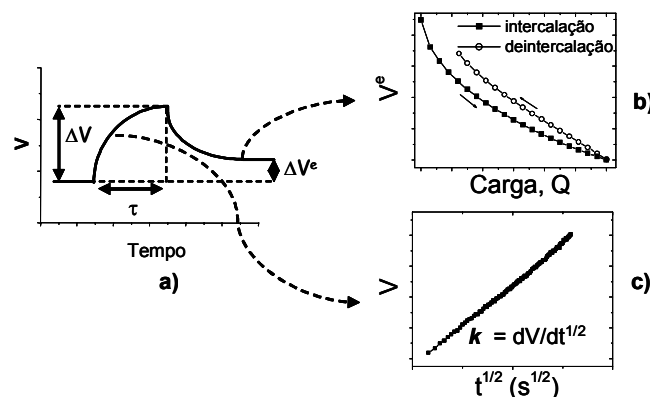
tencial do eletrodo de trabalho (filme), resultando numa variação total  $\Delta V$ . Em circuito aberto, o potencial do eletrodo relaxa até um novo potencial de equilíbrio, resultando em uma variação  $\Delta V^e$  entre os potenciais de equilíbrio, antes e após a aplicação do pulso. O gráfico da curva experimental  $V$  vs.  $\sqrt{t}$  durante o transiente de potencial, Figura 2c, resulta numa reta com inclinação  $k$ , que pode variar para cada pulso de corrente.

A Figura 2b) mostra a forma esquematizada de uma curva de titulação  $V^e$  vs.  $Q$ , construída pela aplicação de sucessivos pulsos de corrente. De cada pulso é obtido o potencial  $V^e$  ao fim da relaxação e a carga  $Q$  acumulada no interior do filme, resultante das sucessivas intercalações.

Obtidas as curvas experimentais das Figs. 2b) e 2c), o coeficiente de difusão  $\tilde{D}$  pode ser calculado pela expressão (14). A inclinação da curva de titulação (numerador de (14)), é obtida pela derivada de um ajuste matemático da curva experimental  $V^e$  vs.  $Q$ . A expressão usada para o ajuste foi uma correção da equação de Nernst, considerando as interações entre os íons  $\text{Li}^+$  intercalados no filme [20]:

$$V^e = P1 + P2.Q + P3.\ln\frac{Q}{1-Q} \quad (15)$$

onde  $P1$ ,  $P2$  e  $P3$  são constantes a serem determinadas no ajuste matemático.



**Figura 2 – Esquema dos procedimentos usados no método GITT para medida do coeficiente de difusão. a) variação do potencial da cela à aplicação de um pulso de corrente seguido de relaxação; b) curva de titulação; c) transiente de potencial durante a aplicação do pulso de corrente**

Na aplicação da técnica GITT, procurou-se manter a variação  $\Delta V$  do transiente de potencial, Figura 2a), dentro do intervalo dos potenciais anódico e catódico usados na VC de condicionamento da amostra, com o objetivo de não alterar a estrutura do óxido, devido a intercalações mais profundas.

### 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na figura 3 são mostrados os voltamogramas dos filmes de óxido de W depositados por EB e por SP. Observa-se que há uma grande reversibilidade nos ciclos da voltametria e as

curvas são típicas de materiais com estrutura amorfa. As densidades de corrente geradas no filme depositado por SP são muito menores que as do filme depositado por EB, indicando que a estrutura deste filme é muito mais adequada para a intercalação iônica, que a do filme depositado por SP.

A Figura 4 mostra a variação do potencial eletroquímico dos dois filmes, com a aplicação de sucessivos pulsos de corrente seguidos de relaxações em circuito aberto. As variações bruscas observadas na figura, correspondem aos transientes do potencial, durante a aplicação dos pulsos. Na intercalação, o potencial dos eletrodos diminui progressivamente com o aumento da quantidade de carga inserida, enquanto que na deintercalação, o potencial cresce tendendo ao valor inicial com a retirada das cargas inseridas no filme. Este comportamento é explicado pela equação de Nernst, que relaciona o potencial da cela com as concentrações de espécies oxidadas e reduzidas, sendo representada pelo termo na equação (15).

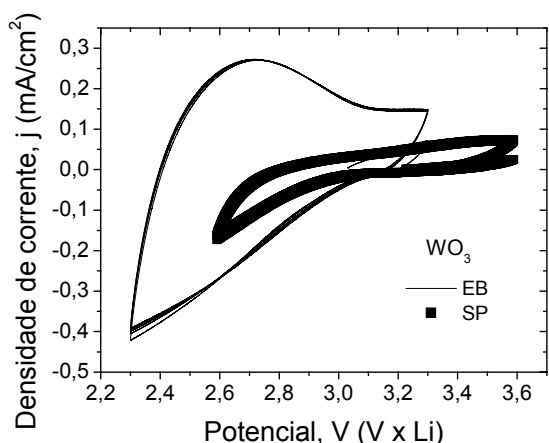


Figura 3 – Voltamogramas dos filmes de óxido de W depositados por EB e por SP.

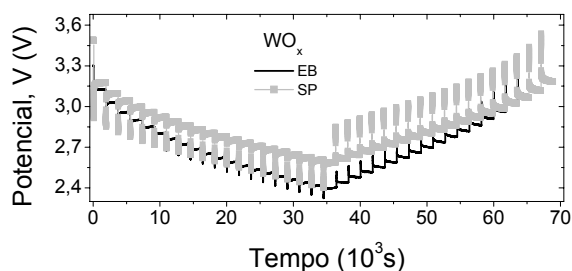


Figura 4 – Variação do potencial do eletrodo para uma seqüência de pulsos de corrente e relaxação na intercalação e deintercalação iônica.

Na Figura 5 são mostradas as curvas de titulação para os dois filmes. Observa-se imediatamente que as curvas são monotonicamente crescente ou decrescente, sem nenhum degrau, indicando que os processos de intercalação e deintercalação não produzem transformações de fase nos dois filmes.

Os valores dos parâmetros da equação (15) para os ajustes das curvas de titulação da Figura 5, são apresentados na Tabela 1.

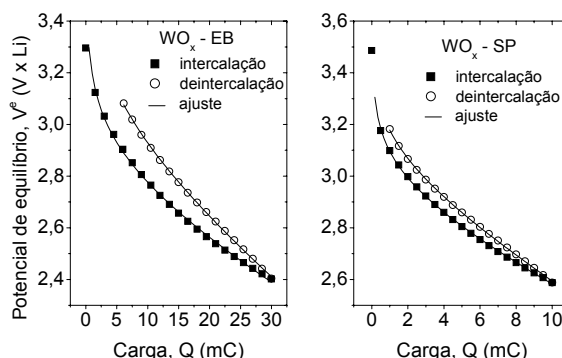


Figura 5 - Curvas de titulações  $V_e$  vs.  $Q$ . Pontos: dados experimentais; Linhas: ajustes matemáticos pela equação (15).

Tabela 1 – Constantes da equação (15) para os ajustes das curvas de titulação

deposição		P1	P2	P3
EB	intercalação	2,26	-11,63	-0,1377
EB	deintercalação	2,31	-16,35	-0,1707
SP	intercalação	2,41	-30,41	-0,1036
SP	deintercalação	2,51	-38,63	-0,1021

Na Figura 6 é mostrada a dependência do potencial  $V$  com  $\sqrt{t}$ , durante a aplicação de alguns pulsos de corrente e as correspondentes inclinações  $k$ , para o filme depositado por EB. O número sobre cada curva indica o correspondente pulso.

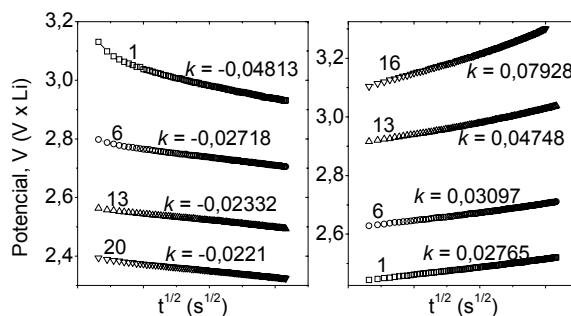
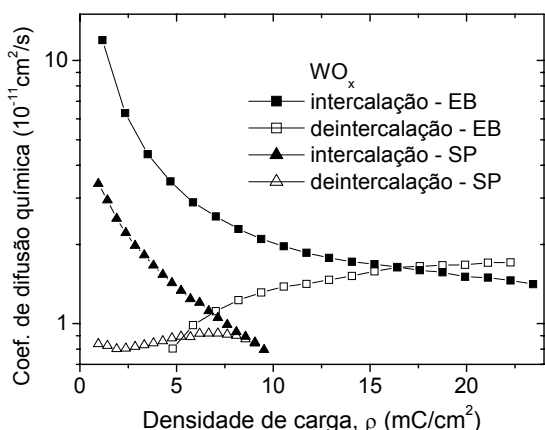


Figura 6 - Transientes do potencial em função da raiz quadrada do tempo durante a aplicação do pulso de corrente, na intercalação e na deintercalação.

Cada transiente de potencial e sua relaxação, Fig. 4, permite calcular um valor de  $\bar{D}$  pela equação (14), de forma que podemos determinar a dependência do coeficiente de difusão com a quantidade de carga presente no interior do filme, analisando todos os pulsos aplicados. O resultado é mostrado na Figura 7, para a intercalação e deintercalação, em ambos os filmes.

Verifica-se por esta figura, que nos dois filmes o coeficiente de difusão decresce conforme aumenta a quantidade de íons e elétrons inseridos no filme, durante a intercalação. Na deintercalação, o coeficiente de difusão é inicialmente um pouco superior ao observado no fim da intercalação, mas decresce à medida que as cargas vão sendo retiradas do interior do filme, gerando uma assimetria entre os dois sentidos da difusão. Estes resultados mostram que o processo de difusão dos íons  $\text{Li}^+$ , no sentido da superfície do eletrodo para seu interior é diferente da difusão do interior eletrodo para a interface eletrodo-eletrólito.



**Figura 7 - Dependência do coeficiente de difusão química, em função da quantidade de carga no interior do filme.**

Observa-se também que os valores de  $\tilde{D}$  para o filme depositado por EB são sempre maiores que os do filme depositado por SP, embora a dependência com a carga seja semelhante em ambos. No filme por EB o coeficiente de difusão variou entre  $1,2 \cdot 10^{-10}$  e  $1,4 \cdot 10^{-11}$   $\text{cm}^2/\text{s}$ , e no filme por SP,  $\tilde{D}$  variou entre  $3,4 \cdot 10^{-11}$  e  $8,0 \cdot 10^{-12}$   $\text{cm}^2/\text{s}$ , ou seja, há uma diferença de cerca de uma ordem entre os valores de  $\tilde{D}$  para os dois tipos de filmes.

Estas diferenças eram esperadas pelos voltamogramas obtidos para os dois filmes, Fig. 3, que indicaram uma maior capacidade de intercalação para o filme depositado por EB. Pode-se supor que isto ocorreu porque filmes evaporados por EB são geralmente menos densos e mais porosos que os depositados por SP [22], facilitando o processo de difusão dos íons  $\text{Li}^+$  no interior do óxido de W.

Na literatura, vários trabalhos descrevem medidas do coeficiente de difusão de íons  $\text{Li}^+$  em filmes de óxido de W pela técnica GITT [23-25]. Entre eles, podemos destacar o de Papaefthimiou [23], que usando uma expressão aproximada, obteve na intercalação valores para  $\tilde{D}$  variando entre  $10^{-10}$  e  $10^{-11}$   $\text{cm}^2/\text{s}$  e, na deintercalação, valores entre  $10^{-11}$  e  $10^{-12}$   $\text{cm}^2/\text{s}$ , resultados que concordam bastante bem com os aqui obtidos para o filme depositado por EB. No trabalho de Xu e Chen [24], durante o processo de intercalação os valores variaram entre  $10^{-11}$  e  $10^{-12}$   $\text{cm}^2/\text{s}$ . Citamos ainda as medidas do coeficiente de difusão realizadas por Masetti [25], pela técnica GITT, para intercalação de baixas concentrações de

$\text{Li}$  em filmes de  $\text{WO}_3$  depositados por evaporação, com o coeficiente decrescendo de  $10^{-9}$  a  $10^{-10}$   $\text{cm}^2/\text{s}$  com o aumento da carga inserida.

O decréscimo de  $\tilde{D}$  observado na intercalação com o aumento da carga, tem sido já observado e descrito na literatura [24, 26-30]. Todavia, até onde sabemos, existe apenas uma medida da dependência de  $\tilde{D}$  com a deintercalação de íons  $\text{Li}^+$  em filmes de  $\text{WO}_3$ , mostrando que neste processo o coeficiente decresce com o aumento da carga retirada do filme [31], como também obtido por nós neste trabalho. Os modelos usados para explicar os resultados obtidos até então são: o de gás de rede [32], o da existência de mecanismos geradores de dois processos de difusão, um rápido e um lento, atuando em conjunto mas em diferentes etapas da difusão [27-29] e um modelo de saturação progressiva dos sítios para as reações de redução (na intercalação) e de oxidação (na deintercalação) [33]. Todavia, embora eles possam explicar razoavelmente os resultados experimentais obtidos, até agora nenhum deles tem sido efetivamente comprovado.

### 5. CONCLUSÃO

Mostramos neste trabalho uma formulação teórica para a obtenção de uma expressão do coeficiente de difusão de íons em filmes finos, a partir da solução da segunda lei de Fick, sob a condição de contorno de fluxo iônico constante através de uma interface do filme. Mostramos também como esta situação de difusão corresponde ao processo eletroquímico que ocorre em eletrodos de intercalação iônica e, como consequência, reescrevemos a expressão do coeficiente de difusão, empregando apenas as variáveis macroscópicas, corrente e tensão, facilmente mensuráveis em uma cela eletroquímica. Apresentamos então, uma descrição dos procedimentos experimentais para a medida deste coeficiente de difusão por esta expressão, conhecidos como técnica GITT, que permite a obtenção da dependência deste coeficiente com a quantidade de íons eletroquimicamente inseridos e retirados do interior do filme, e a aplicamos para a intercalação de íons  $\text{Li}^+$  em eletrodos de filmes de óxidos de tungstênio, depositados por *sputtering* reativo (SP) e evaporados por feixe eletrônico (EB).

Os resultados mostraram que, em ambos os filmes, o coeficiente de difusão diminui à medida que aumenta a quantidade de carga inserida durante a intercalação. Na deintercalação, o coeficiente diminui ainda mais, conforme aumenta a quantidade de carga extraída do filme, mostrando que o processo de difusão depende do sentido de movimento dos íons entre superfície do eletrodo-interior e vice-versa.

Observou-se que os valores do coeficiente de difusão são maiores nos filmes depositados por EB do que por SP, tanto na intercalação quanto na deintercalação. De uma forma geral, os valores do coeficiente de difusão de íons  $\text{Li}^+$  variaram entre  $10^{-10}$  a  $10^{-11}$   $\text{cm}^2/\text{s}$ , para ambos os filmes; resultado que concorda com medidas indicadas na literatura.

### AGRADECIMENTOS:

Os autores agradecem à Capes, à Fundação Araucária, à Sercomtel Celular S.A. e à Universidade Estadual de Londrina pelos financiamentos e facilidades oferecidas na execução deste trabalho.

## REFERÊNCIAS

1. LINDEN, D.; REDDY, T.B., *Handbook of Batteries*, New York, McGraw-Hill, 2002.
2. LEE, Jin-Ho et al., *Electrochimica Acta* 50 (2004) 467.
3. SOUZA, E.A. et al., *Electrochimica Acta* 51 (2006) 5885.
4. GRANQVIST, C.G. *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*, Amsterdam, Elsevier, 1995.
5. WEST, K., *Intercalation materials: EMF and kinetic properties related to structure and chemistry*. Proceeding of The Technical University of Denmark: Ionic Conductors and Intercalation Compounds, Lyngby, Denmark, 1989.
6. LANTELME, F. et al., *Electrochimica Acta* 47 (2002) 3927.
7. THOMAS, M.G.S.R. et al., *Solid State Ionics*, 18-19 (1986) 794.
8. MONTORO, L.A.; ROSOLEN, J.M., *Electrochimica Acta* 49 (2004) 3243.
9. LEE, J.-W.; PYUN, S.-I., *Electrochimica Acta* 49 (2004) 753.
10. BOHNKE, O.; ROBERT, G., *Solid State Ionics* 6 (1982) 115.
11. SIVAKUMAR, R. et al., *Current Applied Physics* 7 (2007) 51.
12. KIM, D., *Vacuum* 81 (2006) 279.
13. RAMANA, C. V. et al., *Journal of Physics D: Applied Physics* 34 (2001) L35.
14. BOHNKE, O. et al., *Solar Energy Materials and Solar Cells* 25 (1992) 361.
15. VUILLEMIN, B.; BOHNKE, O., *Solid State Ionics* 68 (1994) 257.
16. WEPPNER, W.; HUGGINS, R.A., *Journal of the Electrochemical Society* 124 (1977) 1569.
17. ATKINS, P.W., *Physical Chemistry*, Ed. Oxford University Press, Oxford, 1994.
18. SILVA, P.R.C. da, *Estudo da difusão química de íons  $\text{Li}^+$  em filmes finos de materiais de intercalação*. Dissertação de Mestrado (2006). Universidade Estadual de Londrina, Londrina (PR).
19. WAGNER, C., *Z. Phys. Chem. Abstract* B 21 (1933) 25.
20. HITCHMAN, M.L., *Journal of Electroanalytical Chemistry* 85 (1977) 135.
21. MONTELLA, C., *Journal of Electroanalytical Chemistry* 518 (2002) 61.
22. OHRING, M., *The Materials Science of Thin Films*, Academic Press, San Diego, 1992.
23. PAPAETHIMIOU, S.; LEFTHERIOTIS, G.; YIANOULIS, P., *Solid State Ionics* 139 (2001) 135.
24. XU, G.; CHEN, L., *Solid State Ionics* 28-30 (1988) 1726.
25. MASETTI, E.; DINI, D.; DECKER, F., *Solar Energy Materials and Solar Cells* 39 (2005) 301.
26. DINI, D.; DECKER, F., *Journal of Applied Electrochemistry* 26 (1996) 647.
27. VÉRTES, A.; SCHILER, R., *Journal of Applied Physics* 54 (1983) 199.
28. ZHANG, J.G. et al., *Journal of Material Research* 8 (1993) 2649.
29. ZHANG, J.G. et al., *Journal of Material Research* 8 (1993) 2657.
30. LEE, S.-H. et al., *Applied Physics Letters* 76 (2000) 3908.
31. DRIEL, F. et al., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 537 (2002) 125-134.
32. MCKINNOM, W. R., in: P. G. Bruce (Ed.) *Solid State Electrochemistry*, Cambridge University Press, Cambridge, 1995.
33. DENESUK, M.; UHLMANN, D.R., *Journal of the Electrochemical Society* 143 (1996) L186.