

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais-PPG3M

**PRODUÇÃO DE ELETRODOS POR MODIFICAÇÕES SUPERFICIAIS
DE Ti E CARACTERIZAÇÃO DO SEU DESEMPENHO NA
INTERCALAÇÃO DE Li⁺**

Ana Camila Santos dos Santos

Porto Alegre
2013

**Produção de Eletrodos por Modificações Superficiais de Ti e
Caracterização do seu desempenho na Intercalação deLi⁺**

Ana Camila Santos dos Santos
Mestre em Ciência dos Materiais

Trabalho realizado no Laboratório de Processos Eletroquímicos e Corrosão do Departamento de Metalurgia da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais.

Orientador Prof. Dr. Luís Frederico Pinheiro Dick

Porto Alegre
2013

Produção de Eletrodos por Modificações Superficiais de Ti e Caracterização do seu desempenho na Intercalação deLi⁺

Ana Camila Santos dos Santos
Mestre em Ciência dos Materiais

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do título de Doutor em Engenharia, área de concentração em Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Luís Frederico Pinheiro Dick
PPGE3M-UFRGS

Aprovado em 21/11/2013

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Elisabete Inácio Santiago
IPEN – USP

Profa. Dra. Emilse Maria Agostini Martini
Instituto de Química – UFRGS

Prof. Dr. Luciano Vieceli Taveira
UNIPAMPA

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker
Coordenador do PPGE3M-UFRGS

Dedico exclusivamente à Minha Mamãe Vera.

AGRADECIMENTOS

À UFRGS pelo investimento na minha educação e formação e o meu reconhecimento aos professores e funcionários do PPG3M/UFRGS.

Ao meu professor orientador *Dr. Luís Frederico Pinheiro Dick* pela sua dedicação e pelos estímulos acadêmicos durante o desenvolvimento desta Tese.

Ao sempre solícito Prof. *Dr. Thierry Djenizan* pelo auxílio e elucidação dos estudos realizados no Laboratório LP3/Université de La Méditerranée Aix-Marseille II.

Ao Prof. *Dr. Altair Soria Pereira*, do Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados/IF/UFRGS pelo auxílio na interpretação e análise dos dados obtidos.

Aos meus estimados colegas e amigos do Laboratório Eletrocorr, em especial a *Cristina R. Weber*, *Luciano Vieceli Taveira* e *Mauro José Diniz Almeida Jr.* a minha gratidão pela amizade e ajuda recebida durante o doutorado.

Aos meus saudosos ex-colegas *Nareerat Plylahan "Bee"* do Laboratório LP3 e *Nana Amponsah Kyeremateng* do Laboratório MADIREL, ambos da AMU, pela amizade e apoio na realização e avaliação dos resultados deste trabalho.

Aos professores, colegas e funcionários do CME, LAPOL/EE e Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados/IF, todos da UFRGS, pela disponibilização de equipamentos e análises realizadas.

À *Capes* e ao *CNPq-Programa Ciência Sem Fronteiras*, pela concessão de bolsas de estudo.

Aos amigos de longa data *Lili* e família, *Thaís Rosa*, *Sheila* e *Lico Bregão*.

Ao meu querido e essencial amigo *Mame Goumba Faye*.

Aos meus amados avós *Diva* e *Alípio* e tias corujas e amadas *Marli*, *Marlene* e *Vanda* pelos estímulos, incentivos, dedicação e carinho.

Ao meu mimoso e adorável *Augusto Luís* e família pelo carinho.

À minha idolatrada mãe Vera, pelo amor e pelo apoio incondicional.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	XIII
LISTA DE TABELAS.....	XIX
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	XXI
RESUMO.....	XXII
ABSTRACT.....	XXIII
1.0 INTRODUÇÃO	1
2.0 OBJETIVOS	3
3.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 Titânio (Ti) e suas propriedades	4
3.2 Óxido de Titânio (TiO ₂) e sua aplicação	4
3.3 Processo de corrosão eletroquímica por pites em superfícies de titânio	4
3.3.1 Tipos de corrosão por pites	5
3.3.2 Nucleação e crescimento dos pites	5
3.3.3 Fatores que influem na corrosão por pites	6
3.3.3.1 Influência dos ânions agressivos na corrosão por pites	6
3.3.3.2 Efeito da concentração de brometos sobre o potencial de pites	7
3.3.3.3 Efeitos da temperatura sobre a corrosão por pites	7
3.4 Processo de anodização eletroquímica em superfícies de titânio	8
3.4.1 Teorias do processo de formação de óxidos barreira em metais válvula	8

3.4.2	Processo de anodização porosa a plasma de Ti (anodização por centelhamento)	8
3.4.2.1	Modelos para explicar o centelhamento nas anodizações	9
3.4.2.2	Estrutura e espessura dos óxidos	10
3.4.3	Processo de anodização nanotubular de Ti	11
3.4.3.1	Fatores que influenciam na anodização nanotubular do Ti	11
3.4.3.2	Cristalinidade do óxido anódico nanotubular	12
3.4.3.3	Aplicações do óxido anódico nanotubular	13
3.5	Baterias secundárias (recarregáveis) de íons lítio (Li^+)	13
3.5.1	Intercalação dos íons lítio (Li^+) nos eletrodos	13
3.5.2	Eletrodos nanoestruturados	15
3.5.3	Propriedades dos eletrodos de TiO_2	16
3.5.4	Potenciais de intercalação de Li^+ na rede cristalina dos eletrodos de TiO_2	17
3.5.5	Propriedades dos eletrodos de sulfetos de Ti	19
3.5.5.1	Potencial de intercalação de Li^+ na rede cristalina dos eletrodos de sulfetos de Ti	20
3.5.6	Potencial de intercalação de Li^+ na rede cristalina do S	21
3.5.7	Propriedades dos eletrodos dos oxissulfetos de Ti	21
3.5.7.1	Potencial de intercalação de Li^+ na rede cristalina do TiO_yS_z	22
3.6	Estado da Arte	22
4.0	MATERIAIS E MÉTODOS	24
4.1	Materiais	24

4.1.1	Eletrodo de trabalho utilizado na corrosão por pites e na anodização a plasma	24
4.1.2	Eletrodo de trabalho utilizado na anodização nanotubular	25
4.1.3	Eletrólitos utilizados nos processos eletroquímicos	25
4.2	Equipamentos	25
4.3	Métodos	26
4.3.1	Tratamentos superficiais	26
4.3.1.1	Indentações Vickers	26
4.3.2	Procedimentos eletroquímicos	27
4.3.2.1	Polarização potencioestática em 1M NaBr	27
4.3.2.2	Polarização galvanostática em 1M H ₃ PO ₄	28
4.3.2.3	Polarização galvanostática em 1M Na ₂ SO ₄	28
4.3.2.4	Polarização potencioestática em 1M H ₃ PO ₄ + 1M NaOH + 0,4% (peso)	28
4.3.3	Processo de sulfetação nas amostras preparadas eletroquimicamente	29
4.3.3.1	Processo de sulfetação em amostras polarizadas potencioestaticamente	30
4.3.3.2	Processo de sulfetação em amostras anodizadas galvanostaticamente	31
4.4	Técnicas de caracterização e análise dos tratamentos superficiais	32
4.4.1	Microscopia Eletrônica de Varredura	32
4.4.2	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X	32
4.4.3	Espectroscopia Raman	33
4.4.4	Difratometria de Raios-X	33
4.5	Avaliação como baterias de íons de lítio	34

4.5.1	Uso da Câmara seca com atmosfera de Argônio	34
4.5.2	Avaliação galvanostática dos eletrodos propostos em baterias de íons lítio	34
5.0	RESULTADOS E DISCUSSÕES	35
5.1	Padrão de indentações em amostras de titânio	35
5.2	Produção de poros por corrosão por pites localizados em indentações	37
5.2.1	Polarização potencioestática do Ti em NaBr <i>versus</i> força das indentações	37
5.2.1.1	Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura de amostras de Ti polarizadas potencioestaticamente em NaBr	41
5.2.2	Polarização potenciodinâmica do Ti (Corrosão por pites) em NaBr	45
5.2.2.1	Diminuição da temperatura de 25°C para 20°C ou 15°C para avaliar a real influência dos parâmetros testados e a influência da diminuição da concentração de íons brometo no potencial de nucleação de pites	45
5.2.2.2	Influência da diminuição do número de indentações na superfície do Ti no potencial de nucleação de pites	51
5.2.2.3	Influência condição superficial de amostras de Ti sem indentações no potencial de nucleação de pites	53
5.2.3	Polarização potencioestática do Ti em NaBr.	55
5.2.3.1	Influência da condição superficial de Ti na corrosão por pites a 25°C	55
5.2.3.2	Diminuição da temperatura de 25°C para a 20°C para avaliar a real influência dos parâmetros testados na condição superficial de amostras de Ti	57
5.2.3.3	Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura de amostras de Ti polarizadas potencioestaticamente em NaBr.	60
5.2.3.4	Análise por Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X em amostras de Ti polarizadas potencioestaticamente em NaBr	61

5.3	Produção de poros por anodização a plasma (após centelhamento) e por anodização nanotubular	63
5.3.1	Polarização galvanostática do Ti (anodização após centelhamento) em H ₃ PO ₄ e Na ₂ SO ₄	63
5.3.1.1	Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura de amostras de Ti polarizadas galvanostaticamente em 1M H ₃ PO ₄ e 1M Na ₂ SO ₄	65
5.3.2	Polarização potencioestática (anodização nanotubular) do Ti em 1M H ₃ PO ₄ + 1M NaOH + 0,4 % (peso) HF	67
5.3.2.1	Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura de amostras de Ti polarizadas potencioestaticamente em 1M H ₃ PO ₄ + 1M NaOH + 0,4% (peso) HF	67
5.3.2.2	Análise por Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X em amostras de Ti polarizadas potencioestaticamente em 1M H ₃ PO ₄ + 1M NaOH + 0,4% (peso) HF	68
5.4	Processo de sulfetação em amostras de Ti modificadas superficialmente por métodos eletroquímicos	69
5.4.1	Processo de sulfetação, com taxa rápida de aquecimento e resfriamento em amostras de Ti corroídas por pites em NaBr	69
5.4.1.1	Análise por Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS) em amostras de Ti polarizadas potencioestaticamente em NaBr	70
5.4.2.	Processo de sulfetação, com taxa rápida de aquecimento e resfriamento, em amostras de Ti anodizadas a plasma (anodização por centelhamento)	72
5.4.2.1	Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) em Ti anodizado em 1M H ₃ PO ₄ e após sulfetado	72
5.4.2.2	Calcinação de amostras de Ti anodizadas a plasma (anodização por centelhamento) e sulfetadas ao ar	74
5.4.2.3	Processo de sulfetação, com taxa lenta de aquecimento e resfriamento, em amostras de Ti anodizadas após centelhamento	76

5.5	Análise de Espectroscopia Raman	79
5.5.1	Análise de Espectroscopia Raman em amostras de Ti anodizadas a plasma e sulfetadas com taxa rápida de aquecimento e resfriamento	80
5.5.2	Análise de Espectroscopia de micro-Raman em amostras de Ti anodizadas a plasma e sulfetadas com baixa taxa de aquecimento e resfriamento	82
5.6.	Análise de Difractometria de Raios-X (DRX)	83
5.6.1	Análise de DRX em amostras de Ti anodizadas a plasma e nanotubular	83
5.6.2	Análise de DRX em amostras de Ti anodizadas a plasma e sulfetadas	85
5.7	Avaliação dos materiais desenvolvidos como eletrodos para baterias de íons lítio	86
5.7.1	Avaliação do TiO ₂ crescido por anodização a plasma (anodização por centelhamento) em H ₃ PO ₄ , ciclado como eletrodo de baterias de íons lítio	86
5.7.2	Avaliação do TiO ₂ crescido por anodização a plasma em H ₃ PO ₄ e sulfetado a 450°C, ciclado como eletrodo de baterias de íons lítio(Li ⁺)	90
5.7.3	Avaliação do TiO ₂ crescido por anodização a plasma em H ₃ PO ₄ e sulfetado a 500°C, ciclado como eletrodo de baterias de íons lítio(Li ⁺)	94
5.7.4.	Avaliação do TiO ₂ crescido por anodização a plasma em H ₃ PO ₄ e sulfetado a 550°C, ciclado como eletrodo de baterias de íons lítio (Li ⁺)	96
5.7.5	Avaliação do TiO ₂ crescido por anodização a plasma em H ₃ PO ₄ e sulfetado a 600°C, ciclado como eletrodo de baterias de íons lítio (Li ⁺)	98
5.7.6	Avaliação do TiO ₂ crescido por anodização a plasma em Na ₂ SO ₄ , ciclado como eletrodo de baterias de íons lítio (Li ⁺)	100
5.7.7	Avaliação do TiO ₂ crescido por anodização a plasma em Na ₂ SO ₄ e sulfetado a 450°C, ciclado como eletrodo de baterias de íons lítio (Li ⁺)	103

5.7.8	Óxidos TiO ₂ crescidos por anodização a plasma em 1M H ₃ PO ₄ e 1M Na ₂ SO ₄ e sulfetados em temperaturas acima de 500°C, que não puderam ser ciclados como eletrodo de baterias de íons lítio (Li ⁺)	104
6.0	CONCLUSÕES	106
7.0	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	110

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 Representação do TiO_2 nas estruturas cristalinas a) Rutilo, b) Anatásio e c) Brookita [48]. As esferas vermelhas representam íons de Ti e as esferas azuis são os íons de oxigênio. 10
- Figura 2 Esquema apresentando o funcionamento de uma bateria de íons de lítio com eletrodo positivo de TiS_2 e eletrólito sólido [101]. 14
- Figura 3: Esquema mostrando a intercalação de íons de lítio entre folhas de TiS_2 [102]. 13
- Figura 4 Ilustração apresentando as curvas de carga/descarga de uma bateria de Li^+ , com o eletrodo de TiO_2 [91]. 18
- Figura 5 Evolução das capacidades das baterias de Li^+ de eletrodos de TiO_2 nanotubulares puro ou modificados por síntese de PEO-PMMA, ciclados a $70 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ e $14 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, entre 2,5V e 0V ($E_{(\text{Li}^+/\text{Li})}$) [90]. 23
- Figura 6 Evolução da capacidade da bateria de Li^+ do eletrodo de TiO_xS_y , ciclados a $70 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, entre 3,3V e 1,6V ($E_{(\text{Li}^+/\text{Li})}$) [59]. 23
- Figura 7 Esquema mostrando a disposição das indentações na superfície das amostras de Ti, realizadas com a) força crescente e b) e c) força única. 26
- Figura 8 Diagrama de equilíbrio das fases de S-Ti [126]. 30
- Figura 9 Fotografias de amostras de Ti corroída por pites e o pó de enxofre, a) antes da sulfetação e b) depois da sulfetação. 31
- Figura 10 Fotografias de amostras de Ti anodizadas após centelhamento e uma pastilha de enxofre a) antes da sulfetação e b) depois da sulfetação. 31

Figura 11	Micrografias das amostras de Ti indentadas com força de (a) 25gf, (b) 50gf, (c) 100gf, (d) 200gf e (e) 300gf.	35
Figura 12	Fotografias das amostras de Ti indentadas a) com força crescente de 50gf, 100gf, 200gf e 300gf e b) com força única de 300gf.	36
Figura 13	Transientes de corrente de amostras de Ti indentadas a) com força crescente, polarizada 30 minutos e b) com força de 300gf, polarizada por 15 minutos.	37
Figura 14	Transientes de corrente de amostras de Ti indentadas com força de a) 100 gf, b) 300 gf, c) 500 gf, polarizadas 15 minutos e d) 500 gf, polarizada 5 por minutos.	38
Figura 15	Tempo de nucleação de pites (tnp) <i>versus</i> força aplicada na indentação.	39
Figura 16	Fotografias das amostras de Ti indentadas com força única a) 100gf, b) 300gf, c) 500gf polarizadas por 15 minutos e d) 500gf, polarizadas por 5 minutos.	39
Figura 17	Micrografias da amostra de Ti indentada com força crescente e corroída por pites, em região de indentação a) e b) 50gf, c) e d) 100gf, e) 200gf e d) 300gf.	41
Figura 18	Micrografias de uma amostra de Ti indentada com força 100gf em regiões de indentação a), c), d) com corrosão por pites e b) sem pites.	42
Figura 19	Micrografias de uma amostra de Ti indentada com força 300gf e corroída por pites a), b) em regiões de indentação e c) em um panorama geral.	43
Figura 20	Micrografias de uma amostra de Ti indentada com força de 500gf e polarizada potenciostaticamente em 1M NaBr, 2,5V ($E_{(Ag/AgBr)}$), por 15 minutos.	44
Figura 21	Voltamogramas de amostras de Ti indentadas com força de a) 50gf, b) 100gf, c) 300gf e d) 500gf, polarizadas em 1M NaBr, a 20°C.	46
Figura 22	Voltamogramas de amostras de Ti indentadas com força de a) 50gf, b) 100gf, c) 300gf e d) 500gf, polarizadas em 0,5M NaBr, a 20°C.	47
Figura 23	Voltamogramas de amostras de Ti indentadas com força de a) 50gf, b) 100gf, c) 300gf e d) 500gf, polarizadas em 0,1M NaBr, a 20°C.	48
Figura 24	Potencial de nucleação de pites ($E_{píte}$) <i>versus</i> força aplicada na indentação.	49

- Figura 25 Voltamogramas de amostras de Ti indentadas com força a) 100gf e polarizada em 1M NaBr e 50gf, polarizadas em a) 0,5M NaBr e b) 0,1M NaBr, a 15°C. 50
- Figura 26 Voltamogramas de amostras de Ti com apenas uma indentação de força 100gf, polarizadas em a) 1M NaBr, b) 0,1M NaBr e c) com apenas uma indentação de força 50gf, polarizada em 0,1M NaBr, a 20°C. 52
- Figura 27 Voltamogramas de amostras de Ti não indentadas, polarizadas em a) 1M NaBr, b) 0,5M NaBr e c) 0,1M NaBr, a 25°C. 54
- Figura 28 Transiente de corrente de uma amostra de Ti a) “como recebida”, polarizada em 1M NaBr, 1,6V ($E_{(Ag/AgBr)}$) e b) polida, tratada termicamente e sem indentação, polarizada em 1M NaBr, 2,2V ($E_{(Ag/AgBr)}$), a 25°C. 55
- Figura 29 Transiente de corrente de amostras de Ti indentadas com força de 500gf e polarizadas em a) 1M NaBr, b) 0,5M NaBr e c) 0,1M NaBr, 2,2V ($E_{(Ag/AgBr)}$), a 25°C. 56
- Figura 30 Transientes de corrente de amostras de Ti indentadas com força de 300gf, e polarizadas em a) 1M NaBr, b) 0,5M NaBr e c) 0,1M NaBr, 2,2V ($E_{(Ag/AgBr)}$), a 20°C. 58
- Figura 31 Tempo de nucleação de pites (tnp) *versus* concentração dos íons brometo. 59
- Figura 32 Micrografias de uma amostra de Ti indentada com força de 300gf e polarizada em 1M NaBr, 2,2V ($E_{(Ag/AgBr)}$), a 25°C. 60
- Figura 33 Micrografias de uma amostra de Ti apresentando a) a corrosão por pites diferente do padrão das indentações, b) a indentação, c) a nucleação de pites. 61
- Figura 34 Micrografias de amostras de Ti indentadas com a) 300gf e polarizada em 0,1M NaBr, 2,2V ($E_{(Ag/AgBr)}$), a 20°C e de b) 500gf e polarizada em 1M NaBr, 2,5V ($E_{(Ag/AgBr)}$), a 25°C. 62
- Figura 35 Transientes de potencial de amostras de Ti polarizadas em a) 1M H₃PO₄ e b) 1M Na₂SO₄, a 40mA.cm⁻², por 102s após início do centelhamento, a 25°C. 63
- Figura 36 Micrografias de amostras de Ti polarizadas em a) e b) 1M H₃PO₄ e em c) e d) 1M Na₂SO₄, com 40mA.cm⁻², a 25°C. 65

- Figura 37 Transiente de corrente de Ti em 1M H₃PO₄ + 1M NaOH + 0,4 %(peso) HF, a 25°C. 67
- Figura 38 Micrografias, em vista de topo, de uma amostra de Ti polarizados em 1M H₃PO₄ + 1M NaOH + 0,4 %(peso) HF, com potencial de 20V, por 2 horas, a 25°C. 68
- Figura 39 Micrografia, em vista de topo, de uma amostra de Ti anodizada em 1M H₃PO₄ + 1M NaOH + 0,4%(peso) HF, com potencial de 20V, por 2 horas, a 25°C. 68
- Figura 40 Micrografias, em vista de topo, de amostras de Ti corroída por pites em 1M NaBr e posteriormente sulfetadas em temperaturas de a) 450°C e b) 650°C. 69
- Figura 41 Micrografias de amostras de Ti indentada com força de 300gf, polarizada em 0,1M NaBr, 2,2V (E_(Ag/AgBr)) e sulfetada com 100mg de enxofre a a) 450°C e b) 650°C e indentada com força de 500gf, polarizada em 1M NaBr, 2,2V(E_(Ag/AgBr)) e sulfetada com 20mg de enxofre a c) 450°C e d) 650°C. 70
- Figura 42: Micrografias em vista de topo, das superfícies de Ti anodizadas em 1M H₃PO₄, sulfetadas em temperaturas de a) 450°C, b) 550°C e c) 650°C, por 1h. 72
- Figura 43 Micrografias em vista de topo, das superfícies de Ti anodizadas em 1M H₃PO₄, sulfetadas em temperaturas de a) 450°C, b) 550°C e c1) e c2) 650°C, por 3h. 73
- Figura 44 Micrografia da amostra de Ti anodizada por centelhamento em 1M H₃PO₄, sulfetada a 650°C e calcinada a 550°C, ao ar, por 1h. 75
- Figura 45 Micrografias de amostras de Ti anodizadas por centelhamento em 1M H₃PO₄, sulfetadas a 450°C e calcinadas a 250°C, ao ar, por a) 1h, b) 3h e c1) e c2) 7h. 75
- Figura 46 Micrografias de amostras de Ti anodizadas a plasma em 1M H₃PO₄ e sulfetadas a a) 450°C, b) 500°C, c) 550°C, d) 600°C e e) 650°C, por 1h. 77
- Figura 47 Micrografias de amostras de Ti anodizadas a plasma em 1M Na₂SO₄ e sulfetadas a a) 450°C, b) 500°C, c) 550°C, d) 600°C e e) 650°C, por 1h. 78
- Figura 48 Intensidades relativas dos picos de deslocamento Raman das fases TiO₂ (anatásio e rutilo), TiS₂, TiS₃ e enxofre [127,128, 111, 112 e 129]. 79

- Figura 49 Espectros Raman de amostras de Ti anodizadas a plasma em 1M H₃PO₄ e 1M Na₂SO₄ e anodizada nanotubular em 1M H₃PO₄+1M NaOH+0,4%(peso) HF. 79
- Figura 50 Espectros Raman de amostras de Ti anodizadas a plasma em 1M H₃PO₄ e sulfetadas a 450°C, 550°C e 650°C, por a) 1h e b) 3h. 80
- Figura 51 Espectros Raman de amostras de Ti anodizadas a plasma em a) 1M H₃PO₄ e b) 1M Na₂SO₄ e após sulfetadas a 450°C, 500°C, 550°C, 600°C e 650°C, por 1h. 82
- Figura 52 Intensidade relativa dos picos de Difrações de Raios-X das fases anatásio e rutilo [127, 128]. 84
- Figura 53 Difrações de Raios-X dos óxidos de Ti formados em 1M H₃PO₄, 1M Na₂SO₄ e em 1M H₃PO₄+ 1M NaOH + 0,4 %(peso) HF e tratado termicamente a 450°C. 84
- Figura 54 Difrações de Raios- X dos TiO₂ formados em a) 1M H₃PO₄ e b) 1M Na₂SO₄ e sulfetados por 1h. 85
- Figura 55 Ciclagem do TiO₂ formado por anodização a plasma em H₃PO₄, em densidades de corrente de a) 5μA/cm², b) 20μA/cm², c) 25μA/cm² e d) 260μA/cm². 87
- Figura 56 a) Primeiras curvas de descarga na ciclagem do TiO₂ formado em H₃PO₄, em densidades de corrente de 5μA/cm², 20μA/cm², 25μA/cm² e 260μA/cm², entre 2,6V e 0,5V (E_(Li+/Li)) e b) as respectivas evoluções das capacidades da bateria. 89
- Figura 57 Ciclagem do TiO₂ sulfetado a 450°C, em densidades de corrente de a) 10μA/cm² e b) 70μA/cm², num intervalo de potencial de 3,3V a 0,5V (E_(Li+/Li)). 91
- Figura 58 Ciclagem do TiO₂ sulfetado a 450°C, em densidades de corrente de a) 10μA/cm² e b) 70μA/cm², num intervalo de potencial de 3,3V a 1,6V (E_(Li+/Li)). 92
- Figura 59 Evolução das capacidades das baterias de Li⁺, cicladas com eletrodo de TiO₂ sulfetados a 450°C, em densidades de corrente de 10μA/cm² e 70μA/cm², no intervalo de potencial de a) 3,3 a 0,5V e b) 3,3 a 1,6V (E_(Li+/Li)). 93

- Figura 60 Ciclagem do TiO₂ sulfetado a 500°C, ciclado em densidades de corrente de a) 10µA/cm² e b) 70µA/cm², num intervalo de potencial de 3,3V a 1,6V (E_(Li+/Li)) e c) e as respectivas evoluções da capacidade das baterias. 95
- Figura 61 Ciclagem do TiO₂ formado em H₃PO₄ e sulfetadas a 550°C, em cinética de a) 10, b) 70µA/cm², no intervalo de potencial de 3,3-1,6V (E_(Li+/Li)) e c) a evolução das capacidades das baterias nas cinéticas aplicadas 97
- Figura 62 Ciclagem do TiO₂ sulfetado a 600°C, e ciclado a a) 10 µA/cm², b) 70µA/cm², entre 3,3V e 1,6V (E_(Li+/Li)) e c) a evolução das capacidades das baterias 99
- Figura 63 Ciclagem galvanostática do TiO₂ sulfetado a 600°C, destacando o potencial alcançado durante a ciclagem, em relação ao limite de 1,6V (E_(Li+/Li)) setado. 100
- Figura 64 Ciclagem do TiO₂ formado em Na₂SO₄, em densidade de corrente de a) 5µA/cm², b) 20µA/cm², c) 25µA/cm² e d) 260µA/cm², em um intervalo de potencial 2,6V a 0,5V (E_(Li+/Li)). 101
- Figura 65 a) Transiente de potencial *versus* tempo e b) evolução das capacidades em curvas de ciclagem do TiO₂ formado em Na₂SO₄, em densidades de corrente de 5µA/cm², 20µA/cm², 25µA/cm² e 260µA/cm². 102
- Figura 66 a) Transiente de potencial *versus* tempo e b) curva de ciclagem do TiO₂ formado em Na₂SO₄ e sulfetado a 450°C, em densidade de corrente de 5µA/cm², no intervalo de potencial de 2,6V a 0,5V (E_(Li+/Li)). 104
- Figura 67 Fotografias apresentando o descolamento dos produtos de sulfetação em amostras de Ti anodizadas em a) 1M H₃PO₄ e b) Na₂SO₄. 105

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Composição química (% em peso) da chapa de Ti (ASTM F67, grau 2).	24
Tabela 2	Eletrólitos utilizados nos processos eletroquímicos.	25
Tabela 3	Influência da força aplicada na indentação no potencial de nucleação do pite.	49
Tabela 4	Influência da força aplicada na indentação no potencial de repassivação.	49
Tabela 5	Influência da temperatura na condição final de amostras de Ti indentadas e polarizadas em 1M NaBr, 0,5M NaBr e 0,1M NaBr, $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, a 15°C .	51
Tabela 6	Influência da força aplicada na indentação no potencial de nucleação do pite, em diferentes concentrações NaBr.	52
Tabela 7	Influência da força aplicada na indentação no potencial de repassivação, em diferentes concentrações NaBr.	53
Tabela 8	Influência da concentração de íons brometo no potencial de nucleação dos pites.	54
Tabela 9	Influência do tratamento superficial em amostras de Ti e da concentração dos íons brometos na condição final da corrosão por pites, a 25°C .	57
Tabela 10	Influência da diminuição da temperatura para 20°C na condição final da corrosão por pites em amostras de Ti indentadas.	58
Tabela 11	Análise de EDS mostrando a composição da superfície de Ti indentada com força de 300gf e polarizada em 0,1M NaBr, 2,2V ($E_{(\text{Ag}/\text{AgBr})}$), a 20°C .	62
Tabela 12	Análise de EDS mostrando a composição da superfície de Ti indentada com força de 500gf e polarizada em 1M NaBr, 2,5V ($E_{(\text{Ag}/\text{AgBr})}$), a 25°C .	62

Tabela 13	Relação fósforo/oxigênio e enxofre/oxigênio mostrando a incorporação PO_4^{3-} e SO_4^{2-} , durante a anodização de titânio em 1M de H_3PO_4 e 1M Na_2SO_4 .	66
Tabela 14	Análise de EDS mostrando a concentração (% atômica) de flúor, sódio e fósforo em regiões da superfície do óxido de Ti formado por anodização nanotubular.	69
Tabela 15	Elementos na superfície de Ti indentada com 300gf, polarizada em 2,2V ($E_{(\text{Ag}/\text{AgBr})}$), 0,1M NaBr e sulfetada com 100mg de enxofre a 450°C.	71
Tabela 16	Elementos na superfície de Ti indentada com 300gf, polarizada em 2,2V ($E_{(\text{Ag}/\text{AgBr})}$), 0,1M NaBr e sulfetada com 100mg de enxofre a 650°C.	71
Tabela 17	Elementos na superfície de Ti indentada com 500gf, polarizada em 2,5V ($E_{(\text{Ag}/\text{AgBr})}$), 1M NaBr e sulfetada com pastilha 20mg de enxofre a 450°C.	71
Tabela 18	Elementos na superfície de Ti indentada com 500gf, polarizada em 2,5V ($E_{(\text{Ag}/\text{AgBr})}$), 1M NaBr e sulfetada com pastilha 20mg de enxofre a 650°C.	71
Tabela 19	Capacidade irreversível e eficiência de eletrodos de TiO_2 , ciclados em corrente de $5\mu\text{A}/\text{cm}^2$, $20\mu\text{A}/\text{cm}^2$, $25\mu\text{A}/\text{cm}^2$ e $260\mu\text{A}/\text{cm}^2$, entre 2,6V e 0,5V ($E_{(\text{Li}^+/\text{Li})}$).	89
Tabela 20	Capacidade e eficiência do TiO_2 sulfetado a 450°C, ciclados em densidades de corrente de $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ e $70\mu\text{A}/\text{cm}^2$, em intervalos de potencial de 3,3V a 0,5V e 3,3 a 1,6V ($E_{(\text{Li}^+/\text{Li})}$).	93
Tabela 21	Capacidade e eficiência do TiO_2 sulfetado a 500°C, ciclado em densidade de corrente de $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ e $70\mu\text{A}/\text{cm}^2$, entre os potenciais 3,3V e 1,6V ($E_{(\text{Li}^+/\text{Li})}$).	95
Tabela 22	Capacidade e eficiência dos eletrodos de TiO_2 sulfetados a 550°C, ciclados em cinéticas de 10 e $70\mu\text{A}/\text{cm}^2$, entre 3,3-1,6V ($E_{(\text{Li}^+/\text{Li})}$).	97
Tabela 23	Capacidade e eficiência do TiO_2 sulfetado a 600°C, ciclados em densidades de corrente de $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ e $70\mu\text{A}/\text{cm}^2$, entre 3,3V e 1,6V ($E_{(\text{Li}^+/\text{Li})}$).	100
Tabela 24	Capacidade e eficiência dos eletrodos de TiO_2 formado em Na_2SO_4 , ciclados a $5\mu\text{A}/\text{cm}^2$, $20\mu\text{A}/\text{cm}^2$, $25\mu\text{A}/\text{cm}^2$ e $260\mu\text{A}/\text{cm}^2$, entre 2,6V e 0,5V ($E_{(\text{Li}^+/\text{Li})}$).	103

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ε	constante dielétrica
λ	comprimento de onda
1D	1 dimensão
3D	3 dimensões
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
Cp	comercialmente puro
DRX	Difratometria de Raios-X
E	potencial elétrico
E_{corr}	potencial de corrosão
E_{metal}	potencial do metal
E_{rep}	potencial de repassivação
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X
EC:DEC	Etileno Carbonato:Dietil Carbonato
ENH	Eletrodo Normal de Hidrogênio
F 67	especificação de titânio puro para aplicações em implantes cirúrgicos
i	densidade de corrente
i_{pite}	densidade de corrente de pite
LiPF_6	hexafluorofosfato de lítio
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
n	índice de refração
PA	alto grau de pureza
ppm	partes por milhão
SEI	interface sólido-eletrólito
SiC	Carbeto de silício
T_c	Temperatura de ponto crítico
t_{np}	tempo de nucleação do pite
PVD	Deposição Física à Vapor
UV	Ultra-violeta

RESUMO

Neste trabalho foram estudadas diferentes modificações superficiais do titânio (Ti) como método de preparação de superfícies de eletrodos para baterias de íons lítio (Li^+). Inicialmente, as modificações foram produzidas pelas micro-indentações, com posterior corrosão eletroquímica por pites em soluções de brometo. As superfícies polidas, tratadas termicamente e modificadas através de micro-indentações foram avaliadas em diferentes parâmetros, tais como o potencial aplicado, concentração dos íons agressivos no eletrólito, temperatura, tempo dos testes e principalmente, sobre o impacto das deformações causadas pela força indentações para localização de orifícios produzidos por pites. Filmes porosos de titânia (TiO_2) crescidos sobre o Ti puro, foram produzidos por anodização a plasma (anodização por centelhamento ou *sparking*) em 1M H_3PO_4 e em 1M Na_2SO_4 e por anodização nanotubular em 1M H_3PO_4 + 1M NaOH + 0,4 %(peso) HF. Os resultados mostraram, em óxidos tipo “esponja” formados na anodização a plasma em 1M H_3PO_4 e 1M Na_2SO_4 , a incorporação de elementos do eletrólito contendo, respectivamente, P e S, numa relação de $\text{P/O} > \text{S/O}$ e em óxidos nanotulares, a predominante incorporação de elemento de F. Posteriormente, as superfícies corroídas por pites e as superfícies de óxidos crescidos por anodização a plasma foram convertidas por sulfetação em diferentes materiais micro e nanoestruturados compostos por sulfetos e oxissulfetos de titânio, ajustando-se as condições de processo. O desenvolvimento proposto mostrou que é possível modificar a composição química do óxido formado por anodização a plasma para nanocristais de TiS_2 , nanofitas de TiS_3 e TiO_xS_y , sem danificar a morfologia original dos nanoporos de TiO_2 . Os compostos formados podem ser usados como eletrodos nanoarquiteturados tridimensionais (3D) para microbaterias de íons lítio (Li^+) com alta densidade de potência. A síntese desses compostos é realmente promissora, porque eles têm a capacidade de inserir mais íons lítio do que TiO_2 puro, resultando em uma melhoria na capacidade das microbaterias.

Palavras-chave: Titânio, Corrosão por Pites, Anodização a Plasma, TiO_2 , TiS_2 , TiS_3 e TiO_xS_y , Baterias de Íons Lítio

ABSTRACT

In this study, different surface modifications of titanium (Ti) were studied as a method of surface preparation of electrodes for ion lithium batteries (Li^+). Initially, the modifications were produced by micro-indentation with subsequent electrochemical pitting corrosion in solutions of bromide. The polished surfaces, heat treated and modified through micro indentations were evaluated for different values of parameters, such as applied potential, concentration of aggressive ions in the electrolyte, temperature, polarization time, and mainly intensity of the deformation caused by indentations for localizing holes produced by pitting. It was expected the adjust of location of these parameter settings promotes nucleation of pits, according to the pattern of indentations and growth of pitting depth for increased surface area. Porous films of titania (TiO_2) were produced on pure Ti by plasma anodization (or sparking) in 1M H_3PO_4 and 1M Na_2SO_4 . Nanotubes were synthesized by porous anodization in 1M NaOH + 1M H_3PO_4 + 0.4 (wt%) HF. The results showed oxide "sponge" like formed by plasma anodization, incorporating elements of the electrolyte containing respectively, P and S in a ratio $\text{P/O} > \text{S/O}$ and, in nanotubular oxides, with predominant incorporation of F. Subsequently, the pitted surfaces and the surfaces of oxides grown by plasma anodization were converted by sulfidation into different micro and nanostructured materials consisting of titanium sulfide and oxisulfides by adjusting the process conditions. The proposed development has shown that it is possible to modify the chemical composition of the oxide formed by plasma anodizing to nanocrystals of TiS_2 and nanobelts of TiS_3 and TiO_xS_y without damaging the original morphology of the nanoporous TiO_2 . The formed compounds can be used as three-dimensional (3D) nanoarchitected electrodes for ion lithium batteries (Li^+) with high power density. The synthesis of these compounds is promising due to a higher ability to intercalate more ions lithium than pure TiO_2 , resulting in an improvement in the capacity of microbatteries.

Keywords: Titanium, Pitting Corrosion, Plasma Anodization, TiO_2 , TiS_2 , TiS_3 and TiO_xS_y ,
Ion Lithium Batteries

1.0 INTRODUÇÃO

Em geral, o titânio apresenta excelente resistência à corrosão devido ao filme passivo, insolúvel e fortemente aderida, formada espontaneamente sobre a superfície do metal. É amplamente aceito que o filme passivo consiste em uma camada externa de hidróxido e uma camada interna de óxido, sendo este óxido o principal responsável pela resistência à corrosão [1]. No entanto, alguns íons agressivos, como F^- , Br^- e I^- podem induzir à corrosão localizada relacionada não apenas ao tipo de ânion agressivo, mas também ao grau de deformação da superfície, potencial aplicado, concentração do eletrólito, temperatura e tempo do teste. Além destes fatores externos, outros fatores internos, tais como a impureza e defeitos do óxido, são prioritariamente responsáveis pela condição de nucleação e crescimento dos pites.

Os modelos propostos para explicar a nucleação de pites descrevem os mecanismos de adsorção e penetração dos halogenetos agressivos através do filme, causando a sua quebra. O afinamento localizado do filme eventualmente expõe o metal, deixando-o desprotegido e suscetível à corrosão. Esses modelos, de modo geral, conferem o crescimento de um filme com defeitos ou descrevem os mecanismos de transporte de íons através das imperfeições da estrutura, tais como contornos de grão, tensões e microfissuras, como o fator inicial para a corrosão.

Um estudo de 2006 [2], relacionado à corrosão do titânio, atribui a nucleação e crescimento da corrosão localizada ao transporte de íons em razão do movimento de defeitos pontuais provenientes do óxido. No entanto, modelos focados em defeitos mecânicos, externos e previamente localizados na superfície do óxido tem sido poucos sugeridos.

A localização da corrosão por pites, seguindo um padrão previamente ordenado e o crescimento prioritário do pite em profundidade, garante o aumento da área superficial do titânio. Uma área superficial tridimensional (3D) significa maior superfície real e quantidade de material exposto em uma mesma área de base.

Filmes de dióxido de titânio (TiO_2) possuem várias propriedades físicas e químicas propícias do ponto de vista científico e tecnológico [3]. O TiO_2 é um dos mais populares semicondutores, possui alto ponto de fusão, alta resistência à corrosão e boa estabilidade química e termodinâmica devida à passividade do óxido. O filme de óxido tem baixo módulo de elasticidade, alta resistência mecânica e baixa densidade [3], além de ser biocompatível e não tóxico.

Devido as suas propriedades e versatilidade tem sido usados em dispositivos eletrônicos, eletrocromicos, ópticos, sensores de gás e de armazenamento de energia. Tem aplicações potenciais em fotocatalise, células solares, conversão de energia [4, 5], em superfícies autolimpantes [6] e estruturas nanométricas de TiO₂ aumentam a molhabilidade das superfícies [6]. Além disso, por ser considerado fisiologicamente inerte são usados nas áreas da biologia, biomedicina, odontologia e farmácia.

Filmes de TiO₂ podem ser fabricados sobre vários substratos, com diferentes formas geométricas e microestruturas, pelas mais diversas técnicas, como síntese por sol-gel, deposição física à vapor (PVD), sputtering, eletrodeposição, etc [3,5].

Dentre essas técnicas, a anodização, um processo simples e fácil, permite formar estruturas nanoporosas e nanotubos de TiO₂, com grande área superficial, que oferecem novas perspectivas para o desenvolvimento de microbaterias de íons lítio. O aumento da área superficial [3], como sulcos, buracos ou pites [6], ou através de superfícies nanorugosas [6] ou nanoporosas [7] proporciona interfaces de contato altamente ativas, com grande área de superfície de TiO₂ em relação ao volume.

O desenvolvimento de materiais nanoestruturados compostos por óxidos, com aplicação em dispositivos de armazenamento de energia, em especial microbaterias de íons lítio (Li⁺), tem sido investigado extensivamente [4, 6, 8]. Espera-se que a maior área superficial desses materiais favoreça uma maior capacidade específica e estabilidade cíclica em comparação com eletrodos convencionais e garanta um melhor desempenho em termos de energia, potência, recarregamento e vida útil da bateria. Nesse contexto, a fabricação de eletrodos baseados em nanomateriais tem atraído atenção no campo de armazenamento de energia eletroquímica.

Na literatura [9] é descrito o desenvolvimento de materiais e suas propriedades, tais como óxidos modificados com enxofre, com aplicações em diferentes dispositivos, por exemplo: sensores de gás, células a combustíveis e armazenadores de energia e em fotocatalise. Em relação à ciência de materiais, muitas propriedades desses dispositivos são controladas pelas interfaces e contato entre diferentes materiais [10].

2.0 OBJETIVOS

Este estudo foi desenvolvido com o intuito de obter diferentes superfícies em chapas de titânio comercialmente puro (Ti Cp), planas ou com profundos orifícios distribuídos de forma previamente definida, recobertas com um filme de TiO_2 nanoporoso, com grande área superficial e modificadas, ou não por deposição química à vapor de enxofre. O estudo proposto teve o intuito de produzir diferentes eletrodos para a intercalação de íons Li^+ em suas estruturas cristalinas. Os compostos formados foram testados como eletrodos tridimensionais para microbaterias de íons Li^+ , com alta taxa de potência. O desenvolvimento dessas estruturas trará uma nova expectativa devido a propriedades químicas e físicas relacionadas, que conferem uma capacidade de inserir maior quantidade de íons Li^+ , de forma reversível, melhorando a eficiência da bateria ao longo dos ciclos. As técnicas de modificação superficial aplicadas proporcionaram o desenvolvimento de novos dispositivos de armazenamento de energia, baseados em materiais nanoestruturados.

O objetivo das modificações químicas e eletroquímicas e posterior avaliação por curvas de intercalação de íons de lítio são:

- Produzir superfícies de Ti tridimensionais (3D), com orifícios macrométricos dispostos de acordo com padrão escolhido previamente.
- Produzir recobrimentos nanoporosos de TiO_2 com grande área superficial, apresentando uma grande área ativa para os eletrodos.
- Proporcionar a conversão das superfícies de TiO_2 em TiS_2 , TiS_3 e, principalmente, em TiO_xS_y .
- Caracterizar morfologicamente as modificações superficiais propostas.
- Caracterizar quimicamente as estruturas de TiO_2 , TiS_2 , TiS_3 e TiO_xS_y , formadas.
- Avaliar o comportamento eletroquímico de TiO_2 , TiS_2 , TiS_3 e TiO_xS_y , como eletrodos para baterias de íons de lítio Li^+ .

3.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Titânio (Ti) e suas propriedades

O titânio (Ti) é um material extremamente promissor, pois possui utilidade nos diversos ramos das engenharias e das indústrias. Este metal possui uma alta resistência à fadiga devido a grande resistência mecânica, um ponto de fusão relativamente alto, além de possuir baixa condutividade térmica e alta condutividade elétrica [11].

3.2 Óxido de Titânio (TiO₂) e sua aplicação

O desenvolvimento de superfícies nanoestruturadas de óxidos de Ti (TiO₂) e oxissulfetos (TiO_xS_y) tem atraído grande interesse, devido ao potencial de novas aplicações científicas e tecnológicas. O aproveitamento desses materiais, em eletrodos de baterias de Li⁺, assume enorme importância no ramo de geração e armazenamento de energia devido à alta capacidade específica, densidade de energia, estabilidade cíclica e longa vida útil.

Materiais nanométricos para dispositivos de estocagem de íons lítio (Li⁺) têm emergido como uma solução bem sucedida para aumentar a capacidade específica e melhorar a cinética de carregamento e potência de descarga, permitindo a miniaturização e diminuição do peso das baterias. O sucesso do eletrodo dependerá da geometria capaz de proporcionar uma grande área interfacial eletrodo-eletrólito e pequena distância de difusão dos íons lítio.

3.3 Processo de corrosão eletroquímica por pites em superfícies de titânio

A corrosão por pites é uma forma de corrosão localizada que incide em superfícies expostas, principalmente de metais recobertos por óxidos protetores, como os metais “válvula”. O ataque por pites ocorre tanto em soluções neutras, quanto em soluções alcalinas contendo ânions agressivos [12] e se inicia nas imperfeições ou inclusões de outros metais no óxido.

As primeiras pesquisas [13,14] garantem que a adsorção de ânions agressivos é o primeiro estágio da nucleação e crescimento dos pites e que a concentração desses ânions na superfície do eletrodo aumenta com o aumento do potencial aplicado. Dentre os íons chamados agressivos para o Ti estão os brometos [15-17], iodetos, fluoretos e cloretos [13].

3.3.1 Tipos de corrosão por pites

Um estudo de revisão [18] reportou três tipos fundamentais de início da corrosão por pites, sendo estes: depassivação química, ataque químico metalográfico de alguns metais e depassivação eletroquímica. Segundo o estudo, a depassivação eletroquímica geralmente acontece em metais passivos, devido à acidificação localizada na interface metal-solução.

3.3.2 Nucleação e crescimento dos pites

A depassivação eletroquímica tem como importante característica a existência de um potencial chamado potencial de pite (E_{pite}) que representa a medida da resistência à corrosão por pites. A corrosão por pites pode ocorrer quando o potencial do metal (E_{metal}) superar o E_{pite} . Neste caso, o potencial aplicado deverá se encontrar na região passiva, de modo que a maior parte do metal permaneça passiva.

Em potenciais abaixo do E_{pite} é observado um rápido aumento da corrente, indicando a nucleação dos pites metaestáveis. Forma-se, então, uma camada de produtos de corrosão dentro do pite, repassivando o fundo do pite e reduzindo a corrente [19]. A diferença entre o pite estável e o metaestável ocorre logo no primeiro estágio de desenvolvimento [20]. O pite mostrará um crescimento estável apenas se a camada de produtos de corrosão permanecer intacta durante tempo suficiente para permitir que se precipite um filme de sal na sua superfície [19], enquanto que no pite metaestável, apenas o primeiro estágio de crescimento do pite ocorre, estando ausente o filme de sal.

O E_{pite} está ligado à condição superficial da amostra e à composição da solução [21]. A presença de um óxido protetor na superfície do Ti acarreta um E_{pite} muito elevado ($E_{\text{pite}} \gg 1V$). Em potenciais acima do E_{pite} acontece um aumento da corrente devido à nucleação de pites sobre a superfície passiva.

O potencial de repassivação (E_{rep}) é o potencial mínimo no qual os pites já nucleados podem ser mantidos [21]. Os pites nucleiam em um potencial E_{pite} e crescem até potenciais maiores que esse, ou mesmo que o potencial diminua até valores menores que o E_{pite} , e param de crescer somente quando o potencial for menor que o E_{rep} . O potencial de repassivação, ou de proteção, depende da propagação dos pites, da sua profundidade, e ainda, do valor da velocidade de varredura do potencial a que o Ti foi submetido, quanto mais lento a varredura, mais negativo será o potencial de repassivação [18]. Os valores do E_{rep} do Ti são também muito elevados, aumentando a resistência à corrosão localizada deste metal.

3.3.3 Fatores que influem na corrosão por pites

As características estruturais que dão início à corrosão localizada são: composição do material, presença e distribuição de micro e macro-defeitos, estrutura cristalina e grau de não-cristalinidade do filme passivo. Outros fatores externos que influenciam na corrosão são: composição, concentração e pH do eletrólito, potencial aplicado e a temperatura do teste.

3.3.3.1 Influência dos ânions agressivos na corrosão por pites

Existem diferentes modelos para explicar o início da corrosão por pites. Um modelo propõe que antes da nucleação haja a penetração de íons agressivos no filme passivo, outro modelo sugere a diminuição da espessura do filme até que o metal fique exposto à solução de íons agressivos e um terceiro modelo sugere a ruptura mecânica do filme passivo [18].

Casillas *et al.* [22] relataram uma relação direta entre a localização dos sítios ativos e a corrosão por pites em óxidos nativos de Ti ou crescidos por anodização, indicando que a ruptura do óxido está associada com sítios de alta condutividade elétrica. Garfia-Mesias *et al.* [23] mostraram que, na corrosão do Ti policristalino em soluções de brometos, a maioria dos pites nucleia e cresce em locais pré-identificados, como impurezas no óxido nativo, com produtos de corrosão dentro dos pites. Huo e Meng [24] apontaram que, em potenciais aplicados acima do E_{pite} , a quantidade de brometos acumulados na superfície do eletrodo atinge o valor mínimo e necessário para formar TiBr_4 . Dessa forma, foi constatado que a nucleação dos pites se deve aos íons brometos adsorvidos na superfície do filme de TiO_2 , que reagem com o filme formando TiBr_4 e destroem o filme passivo devido à hidrólise do TiBr_4 .

Rabboh e Boden [25] obtiveram valores de E_{pite} ($E_{(\text{ENH})}$) para o Ti em soluções com ordem de agressividade: $\text{Br}^- (1,4\text{V}) > \text{I}^- (1,8\text{V}) > \text{Cl}^- (9,6\text{V})$, sendo que o menor E_{pite} em soluções de Br^- sugere uma forte interação química entre o TiO_2 e os Br^- . Dudagle & Cotton [26] encontraram valores de E_{pite} ($E_{(\text{ENH})}$), na seguinte ordem: $\text{Br}^- (2,24\text{V}) < \text{I}^- (3,74\text{V}) < \text{Cl}^- (10,44\text{V}) < \text{F}^- (50,24\text{V})$ e as respectivas densidades de corrente na qual o pite nucleia (i_{pite}): $0,017 < 0,1 < 1,67 < 8\text{mA/cm}^2$. O alto E_{pite} e a alta densidade de corrente obtida para o F^- indica que a corrosão localizada é acompanhada pela dissolução e centelhamento do óxido.

Okada [27] reportaram que a diminuição da concentração de Cl^- tem influência no aumento do E_{pite} , mas não tem efeito sobre a localização da nucleação de pites no Ti. Em um estudo posterior, Zonglin *et al.* [15] determinaram uma relação exponencial entre o aumento da concentração dos Br^- e a profundidade dos pites formados no Ti após a corrosão por pites.

Raja *et al.* [28] reportaram que a adição de Br⁻ ou Cl⁻ em solução 0,5M H₃PO₄ resultou em pites micrométricos, enquanto que a adição de F⁻ resultou em um óxido TiO₂ de estrutura nanotubular auto-ordenada. Diamantini *et al.* [29] avaliaram a perda de massa após a corrosão por pites no Ti em soluções de Br⁻ ou Cl⁻, nos potenciais de 5V e 7V (E_(ENH)). Como resultado da comparação foi apresentada uma maior perda de massa em soluções de Br⁻ e em potenciais de 7V (E_(ENH)).

3.3.3.2 Efeito da concentração de brometos sobre o potencial de pite

Define-se como concentração mínima de íons agressivos no eletrólito aquela que não afeta a curva de polarização do metal [26]. Por outro lado, é observado comumente que o aumento da concentração dos íons agressivos na solução resulta na diminuição do E_{pite}.

Em um estudo [26] sobre a corrosão do Ti no potencial de 1,64V (E_(ENH)) foi observada uma relação linear entre a diminuição da concentração de 4M até 0,06M Br⁻, a diminuição da densidade de corrente final e em concentrações menores que 0,02M foi observado somente o crescimento do filme anódico. Guiñon *et al.* [30] apresentaram uma relação direta entre o aumento da concentração dos Br⁻ e densidade de corrente na corrosão da liga de Ti-6Al-4V.

3.3.3.3 Efeitos da temperatura sobre a corrosão por pites

Ainda não há consenso geral nas teorias que tentam explicar o comportamento eletroquímico dos pites em relação à temperatura. Beck [31] estudou o E_{pite} para o Ti em soluções de Br⁻, Cl⁻ e I⁻ em função da temperatura. Em soluções de Br⁻, o E_{pite} apresentou um valor de 1,14V(E_(ENH)), entre 25°C e 180°C e um aumento para 2,04V, em temperaturas abaixo de 25°C. Em soluções de Cl⁻, foi observada uma diminuição do E_{pite}, com o aumento da temperatura, tendendo a um valor de 1,24V (E_(ENH)) a 200°C. A solução de I⁻ apresentou um aumento do E_{pite} de 1,48V(E_(ENH)) até 2,24V, com o aumento da temperatura de 0°C para 30°C.

Blasco-Tamarit *et al.* [32] estudaram a corrosão do Ti em soluções de LiBr. Como resultado foi apontando um baixo E_{pite} de 1V (E_(ENH)). Em outro estudo [33], deste mesmo grupo, foi realizada a corrosão do Ti em LiBr em temperaturas de 25°C, 50°C e 100°C. Os resultados mostraram uma redução da resistência à corrosão, relacionada com o aumento da temperatura das polarizações.

3.4 Processo de anodização eletroquímica em superfícies de titânio

3.4.1 Teorias do processo de formação de óxidos barreira em metais válvula

Os metais válvula são muito reativos ao ar e, geralmente, são cobertos por um filme de óxido passivo que protege o metal contra corrosão. Quando imersos em um eletrólito, o óxido funciona como uma barreira para o fluxo de íons e elétrons, reduzindo a taxa de oxidação.

Na anodização do Ti é observada a formação de uma camada de óxido barreira uniforme, que varia pouco com a temperatura e com a composição do eletrólito [34]. A camada crescida sobre o óxido nativo é inicialmente amorfa, compacta, não porosa, e de espessura reduzida e proporcional à tensão aplicada, sendo formada em eletrólito que não ataca quimicamente o óxido nativo ou metal base. No crescimento da camada é observado um aumento da resistência elétrica devido ao crescimento de uma camada de óxido barreira de característica isolante, que impede a passagem da corrente elétrica [35].

3.4.2 Processo de anodização porosa a plasma de Ti (anodização por centelhamento)

Na polarização galvanostática de um metal, em eletrólitos adequados, existe uma voltagem máxima que limita o crescimento normal do óxido. Quando o potencial de formação do óxido barreira supera um determinado valor, um colapso elétrico ocorre e se observa algumas pequenas centelhas (*sparks*) em toda a superfície do ânodo [36]. Este fenômeno de ruptura do óxido anódico é conhecido como quebra do dielétrico (*electrical breakdown*).

O centelhamento (*sparkling*) ocorre quando o óxido é submetido a gradientes de potencial muito altos, deixa de ser barreira e se torna poroso. Durante a porosificação, as reações permitem o desprendimento de oxigênio e a incorporação de espécies do eletrólito no óxido [37]. A anodização de metais válvula acima do potencial de quebra do dielétrico pode produzir recobrimentos com microns de espessura, dependendo das condições de anodização. Durante a anodização, numerosos e pequenos transientes de potencial são produzidos até alcançar altas voltagens. Nesse processo, há o espessamento da camada, garantindo o crescimento de um novo recobrimento e alterando os sítios do centelhamento.

A camada anodizada é constituída inicialmente por óxidos amorfos e tem sua cristalinidade gradativamente aumentada no decorrer da anodização. A camada formada não é uniforme e sim estratificada e pode ser modificada por tratamento térmico, por deposição química a vapor, etc.

3.4.2.1 Modelos para explicar o centelhamento nas anodizações

O centelhamento pode estar relacionado à falta de homogeneidade no filme, tal como fissuras e poros, ou ao alto potencial alcançado, provocando a injeção de elétrons dos centros de impurezas, ou, ainda à falhas do óxido até as bandas de condução, gerando uma avalanche de elétrons [36]. Outra interpretação propõe que os elétrons que produzem a avalanche provêm das espécies incorporadas no óxido durante a anodização [37].

Durante a anodização galvanostática, a camada de óxido, recém-formada no ânodo, funciona como uma barreira dielétrica para o fluxo de corrente. Geralmente, a camada anodizada tem espessura não uniforme, com óxido não homogêneo, devido à existência de falhas e defeitos de tensão locais. A camada anódica cresce até que o óxido não oferece resistência para continuar evitando o fluxo de corrente, o que levará a um maior desprendimento do gás oxigênio para o substrato de Ti. A temperatura local nestes pontos de defeitos do óxido pode atingir algumas centenas de graus Celsius e ocasionar um processo de fusão local. O aumento do potencial atinge o limite de ruptura dielétrica e centelhas (faíscas) podem ser observadas na superfície do óxido [38].

O processo de centelhamento resulta em um filme cristalino, com elementos incorporados do eletrólito, devido à fusão localizada [39]. Delplancke e Winand [40] relataram que os íons incorporados no óxido de Ti, tem relação direta com o centelhamento em eletrólito de H_2SO_4 . Maffia [41] avaliou a incorporação de elementos do eletrólito durante o crescimento do óxido de Ti, em eletrólito de H_3PO_4 , desde o início até o intenso centelhamento. Como resultado foi apresentado um aumento da relação P/O, indicando uma maior incorporação, relacionada ao aumento de potencial na polarização galvanostática.

Alguns modelos tentam explicar a relação entre o centelhamento e a incorporação de elementos do eletrólito no TiO_2 . Uma possibilidade é que as propriedades de ruptura do óxido seriam controladas pela habilidade das espécies do eletrólito de se incorporarem no óxido durante a anodização [42]. Durante a ruptura do dielétrico, na anodização do Ti em H_3PO_4 , há um aumento percentual de fosfato, proveniente do eletrólito, incorporado no óxido [43].

O único consenso entre os modelos é que durante a anodização é observada a incorporação de ânions no filme formado. O óxido anódico é composto por uma mistura de: óxidos, fosfatos e fosfetos de titânio. Alguns estudos mostram que a incorporação pode ser transformada em fases do tipo TiP_xO_y [44-46]. Medidas de difração de raios-X identificaram a fase cristalina TiP_2O_7 [47], quando TiO_2 fosfatado é tratado termicamente em temperaturas entre $500^\circ C$ e $700^\circ C$.

3.4.2.2 Estrutura e espessura dos óxidos

Em uma atmosfera natural o óxido termodinamicamente estável é o TiO_2 , que pode existir em três estruturas cristalinas: anatásio e rutilo, com estruturas tetragonais e a brookita, com estrutura ortorrômbica, na Figura 1. A estrutura cristalina e estequiometria dos óxidos são influenciadas pelas condições de sua formação. O fenômeno de ruptura está associado à cristalização do óxido devido ao aumento do potencial na anodização do Ti. O estado tipo plasma produz gases, particularmente O_2 , que seriam os responsáveis pelos nanoporos [39].

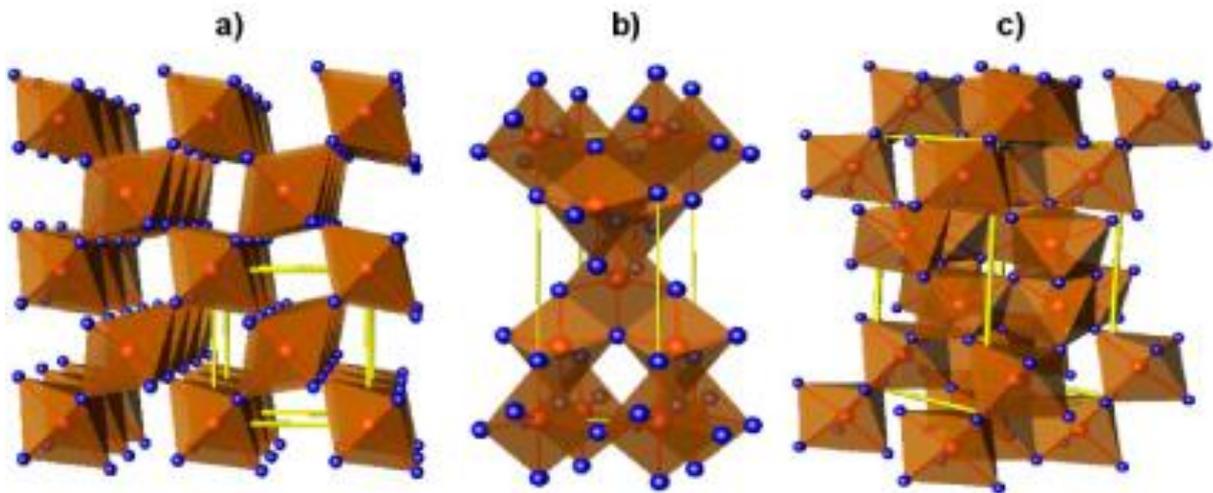


Figura 1 Representação do TiO_2 nas estruturas cristalinas a) Rutilo, b) Anatásio e c) Brookita [48]. As esferas vermelhas representam íons de Ti e as esferas azuis são os íons de oxigênio.

Medidas de Espectroscopia Raman avaliaram as fases formadas em TiO_2 produzido. Como resultado, foi mostrado que os óxidos anódicos mudam de uma estrutura amorfa para uma cristalina na fase rutilo, com o aumento de potencial de 25 para 75V. Em potencial de 100V foi verificado o aumento da fase anatásio, que pode estar ligado ao intenso centelhamento [41].

Além do TiO_2 (rutilo e anatásio), o mais estável e o principal constituinte do filme, outros sub-óxidos TiO , Ti_2O_3 e $\text{Ti}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (ortorrômbico) e Ti_3O_5 (monoclínico) também podem estar presentes no filme anódico [49]. Em geral, a fase anatásio é obtida através da anodização e a fase rutilo é obtida através da anodização, seguida de tratamento térmico [50].

Kuromoto [50] relatou que a velocidade de formação do TiO_2 é maior em eletrólitos ácidos, em comparação com eletrólitos alcalinos. Isso se deve ao fato de que, em eletrólitos ácidos, a velocidade de formação excede à velocidade de dissolução do óxido.

3.4.3 Processo de anodização nanotubular de Ti

Na oxidação potencioestática de Ti em eletrólito que dissolve a camada de óxido, é observada inicialmente uma rápida diminuição da corrente, indicando a formação de uma camada de óxido barreira. A camada barreira é composta por células hexagonais sobrepostas, onde o centro de cada hexágono é formado por um óxido amorfo pouco resistente aos ácidos enquanto que a parte externa do hexágono é formada por um de óxido cristalino, muito resistente aos ácidos. Formam-se na superfície desta camada muitos pontos de ataque, como consequência da sua dissolução pelo eletrólito. Esta formação dos pontos de ataque no centro das células do TiO₂ representa a nucleação de poros e a formação da camada porosa.

Cada poro funciona como uma fonte de corrente, favorecendo o desenvolvimento de um campo de potencial. Os íons presentes na interface óxido-eletrólito fornecem o oxigênio, que transforma a porção reatacada em óxido. Simultaneamente o eletrólito continua agindo na base dos poros, dissolvendo e diminuindo a espessura da camada barreira. Os poros formados se alongam, fazendo com que os íons penetrem mais facilmente. A separação dos nanoporos em nanotubos pode ser o resultado de tensões mecânicas na interface metal-óxido devido à expansão do volume do metal para o volume do óxido [51], explicando a pouca aderência entre o óxido anódico nanotubular e o metal.

O aumento da espessura resulta em uma maior área exposta à solução e uma maior dissolução da camada. Beranek *et al.* [52] estudaram o efeito de pequenas adições de HF em H₂SO₄ na formação da camada nanotubular de TiO₂. Os resultados mostraram um óxido com morfologia irregular, indicando que há competição entre a formação da estrutura tubular e sua dissolução. Esse equilíbrio dinâmico controla o desenvolvimento da porosidade e a espessura da camada formada. A espessura final é limitada, porque enquanto a camada está sendo formada eletroquimicamente ocorre, ao mesmo tempo, sua dissolução química parcial.

3.4.3.1 Fatores que influenciam na anodização nanotubular do Ti

Um dos parâmetros importantes na anodização é a tensão aplicada durante o processo. A tensão aplicada determina a porosidade das camadas anódicas, sendo que baixas voltagens propiciam grande número de poros de tamanhos pequenos, enquanto que voltagens mais altas resultam em um número pequeno de poros de tamanhos maiores.

Sul *et al.* [53] analisaram as superfícies dos óxidos de alumínio formados em ácidos sulfúrico, fosfórico e oxálico. As imagens feitas em Microscopia Eletrônica de Varredura mostraram que as superfícies nanotubulares possuem poros simétricos no topo. A partir desta simetria, foi relatado um modelo apontando que o raio do poro e a espessura da camada barreira são proporcionais à voltagem aplicada.

Kaneco *et al.* [54] relataram que a diminuição na concentração de íons F^- em solução $HF+$ metanol, resulta em um óxido de TiO_2 com nanotubos mais espaçados entre si e em menor quantidade e poros menos desenvolvidos, com diâmetros internos e externos menores.

A densidade de corrente influencia o crescimento da camada nanotubular. Se esta for mantida constante durante a anodização, a espessura produzida será diretamente proporcional ao tempo, porém se a densidade de corrente diminuir, em virtude da voltagem constante, o tempo de anodização aumentará e a espessura da camada anódica será reduzida.

3.4.3.2 Cristalinidade do óxido anódico nanotubular

A camada nanotubular é geralmente amorfa, porém tratamentos térmicos podem converter o óxido formado em cristalino [5, 55-57]. Além disso, outras propriedades que conferem funcionalidade a estes materiais dependem de tratamentos adicionais, tais como *dopping* da fase gasosa, sensitização, deposição química a vapor e outras [5, 55-59].

Óxidos nanotubulares na fase anatásio são obtidos por tratamento térmico ao ar em temperaturas superiores a $280^\circ C$, enquanto que a relação rutilo/anatásio aumenta entre $450^\circ C$ e $650^\circ C$ e após esta temperatura é observado o coalescimento da nanoestrutura [55-57].

Um estudo [60] apontou a estrutura nanotubular na fase anatásio, em tratamentos térmicos entre $250^\circ C$ e $400^\circ C$. Em $450^\circ C$ se inicia a cristalização da fase rutilo e com o aumento da temperatura até $600^\circ C$ é verificado o aumento do percentual da fase. A total conversão do óxido em rutilo é observada acima de $700^\circ C$ [59]. Outro estudo [55] observou as transformações de fases após tratamentos térmicos em meios seco e de atmosfera úmida de argônio. Os resultados mostraram que as regiões dentro dos nanotubos cristalizados em atmosfera de argônio permanecem na fase anatásio até $280^\circ C$. Os cristalitos apresentaram a completa transformação para rutilo em $620^\circ C$ em meio seco e em $570^\circ C$ em meio úmido.

Balakrishnan [61] estudou a composição do óxido nanotubular formado em H_2SO_4 com adição de HF . Medidas de EDS mostraram uma pequena porcentagem de S no óxido e uma maior incorporação de F, indicando que o F^- é primordial para a formação dos nanotubos.

3.4.3.3 Aplicações do óxido anódico nanotubular

Óxido nanotubular na fase anatásio exibe melhor eficiência de fotocorrente em comparação com óxido amorfo e compacto [56]. O *bandgap* do anatásio (3,2eV [5]) está na faixa de energias do ultravioleta (UV), o que corresponde a menos de 10% da absorção solar. Para melhorar o desempenho, o início deste intervalo deve ser deslocado da região UV para a região visível, e pode ser obtido pela dopagem das camadas com elementos, que estreitam o *bandgap* da fase anatásio [62]. Segundo a literatura, metais (W, Cr, V, Fe e Co [5, 58]) e não-metais (B, C, N e S [5, 58]) tem sido usados na dopagem de óxidos de TiO₂ nanoestruturados.

3.5 Baterias secundárias (recarregáveis) de íons lítio (Li⁺)

Baterias de íons lítio (Li⁺) são dispositivos eletroquímicos [63], cuja configuração mínima é um eletrodo positivo (cátodo na descarga, Li⁺ + e⁻ → Li), um eletrodo negativo (ânodo na descarga, Li_{metálico} → Li⁺ + e⁻) e um eletrólito (sólido, líquido ou material polimérico). As baterias de Li⁺ atuam como sistemas de conversão de energia e suas principais vantagens são a longa vida útil e baixo peso [64].

A bateria é projetada com um ânodo conveniente, por exemplo: lítio metálico, carbono grafite [65] ou óxidos metálicos, como o TiO₂ atuando como suporte de elétrons [66-84], porém o mais comum é usar o lítio metálico como ânodo devido ao potencial de redução mais negativo. Como material catódico, temos o TiO₂ [85-91], sulfetos e oxissulfetos de Ti.

3.5.1 Intercalação dos íons lítio (Li⁺) nos eletrodos

O princípio de funcionamento das baterias recarregáveis de íons Li⁺ é descrito pela difusão do Li⁺ através da rede cristalina, com intercalação e desintercalação simultâneas, no cátodo e no ânodo. A bateria é recarregada quando a corrente empurra os Li⁺ para fora da rede e é descarregada quando os íons voltam para a rede cristalina [92-95], gerando corrente elétrica no dispositivo [96].

O mecanismo de intercalação e desintercalação de Li⁺ é regido pelo acúmulo de elétrons em eletrodos de TiO₂, (cátodos de TiO₂) em contato com eletrólitos que contenham Li⁺, sendo a reação total da célula descrita como [73]:



Tricalcogênios de um metal de transição, como por exemplo, o TiS_3 também são compostos capazes de intercalar íons lítio [97-99] da seguinte forma:



Um exemplo de material “tipo cátodo” para a inserção de Li^+ é o TiS_2 . Neste caso o ânodo proposto é o lítio metálico. O princípio de funcionamento de uma bateria de Li^+ com eletrodo positivo de TiS_2 pode ser descrito pela reação total da célula, expressa a seguir [100].



A Figura 2 representa o esquema de funcionamento da bateria de Li^+ , com eletrodo de TiS_2 . A estrutura em camadas de LiTiS_2 é apresentada na Figura 3, onde se observam folhas de TiS_2 litiadas [100].

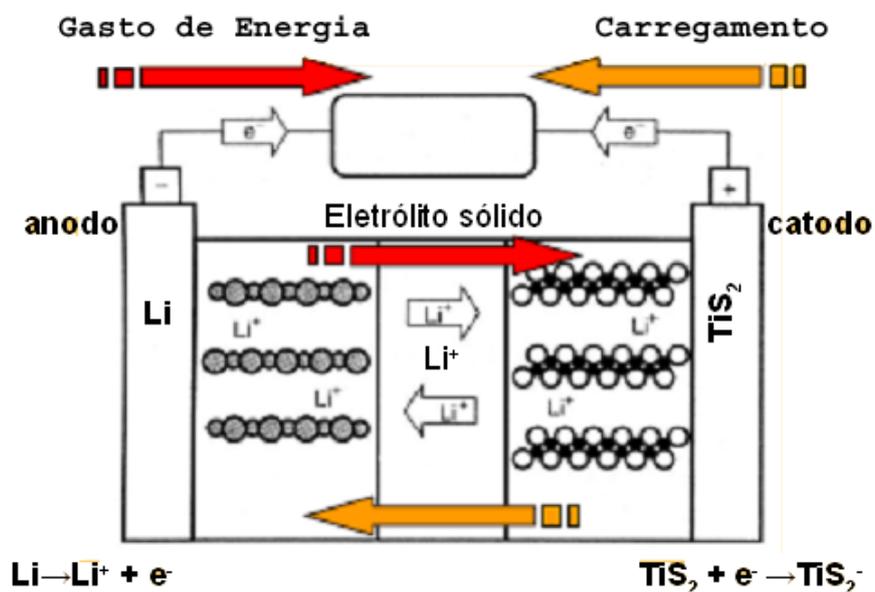


Figura 2: Esquema apresentando o funcionamento de uma bateria de íons de lítio com eletrodo positivo de TiS_2 e eletrólito sólido [101].

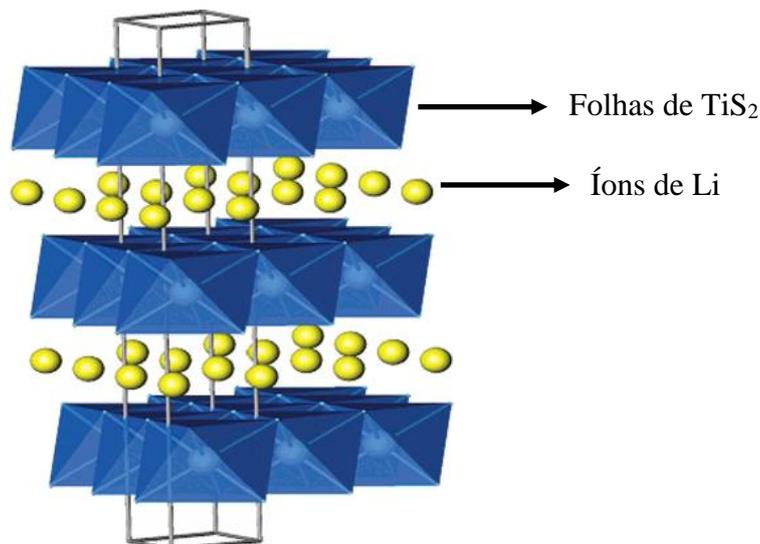


Figura 3: Esquema mostrando a intercalação de íons de lítio entre folhas de TiS_2 [102].

As aplicações do TiO_2 são definidas pela necessidade, no uso dos equipamentos. O funcionamento da bateria é determinado pelas propriedades do TiO_2 como eletrodo anódico ou catódico [103]. A mesma interpretação é dada aos compostos derivados da reação química entre o TiO_2 e o enxofre, como por exemplo, o TiS_2 , TiS_3 e tipos de TiO_xS_y [104].

Os materiais dos eletrodos desenvolvidos para o uso em baterias devem ser condutores mistos iônicos e eletrônicos. Além disso, deve ser considerado que o processo de intercalação pode acarretar na variação dos parâmetros de rede dos materiais, ocasionando em tensões mecânicas que implicam na limitação da vida útil dos dispositivos. Desta forma, a integridade estrutural é condição necessária à reversibilidade do processo.

3.5.2 Eletrodos nanoestruturados

As baterias de íons Li^+ tem uma ampla gama de aplicações tais como eletrônicos portáteis, dispositivos médicos e protótipos de veículos elétricos híbridos. O ajuste da bateria em cada equipamento depende do desempenho requisitado nas diferentes aplicações. Por exemplo, a composição química e o tamanho de uma bateria de veículos elétricos híbridos não são os mesmos de uma bateria de telefone celular.

Bae *et al.* [105] destacaram o uso de nanoestruturas unidimensionais (1D) semicondutoras como coletores de carga, com aplicações em fontes de energia renováveis, armazenamento e conversão de energia. Apesar da grande capacidade observada na nanoestrutura (1D), foi demonstrado que o valor absoluto total das capacidades individuais (em 1D) ainda é insatisfatório. Em muitos casos, isto se deve, principalmente, a baixa rugosidade da superfície quando comparado aos homólogos em estruturas nanoporosas [105].

Uma maneira de aumentar a condutividade eletrônica do TiO₂ é modificar o *bandgap* da fase anatásio, melhorando o desempenho de células fotovoltaicas e de baterias [82]. Outra maneira eficaz é a utilização de TiO₂ (1D), nanoestruturados, tais como nanobastões, nanofibras e nanofios, que não só apresentam grande área de superfície específica, mas também um reduzido comprimento de difusão, que melhora a condutividade eletrônica [82].

A atual miniaturização dos equipamentos exige fontes e dispositivos de armazenamento de energia em escalas menores. No entanto, para conseguir uma alta energia em uma pequena área de base é exigido o uso de nanoestruturas tridimensionais (3D) nos eletrodos das microbaterias. Cheah *et al.* [106] relataram a maior capacidade de intercalação de Li⁺ em uma microbateria composta por material nanoestruturado (3D), em comparação com uma bateria composta pela mesma estrutura (1D) depositada sobre um material catódico.

3.5.3 Propriedades dos eletrodos de TiO₂

Óxidos de Ti, assim como os óxidos de metais de transição são capazes de intercalar mais íons Li⁺ e H⁺ [107]. A fase anatásio de TiO₂ apresenta maior atividade de catálise [108] e maior eficiência de conversão de energia solar [109]. O anatásio é apontado como eletrodo “tipo ânodo” em baterias de Li⁺, pois suas propriedades atribuem ao TiO₂ alta reversibilidade e estabilidade na taxa de intercalação de Li⁺ [107], por dependerem da estrutura do material receptor iônico. Já a fase rutilo é sugerida para o uso em dispositivos eletrônicos e cristais fotônicos devido a sua maior constante dielétrica ($\epsilon_{\text{rutilo}} \sim 90-100 > \epsilon_{\text{anatásio}} \sim 30-40$ [110]) e maior índice de refração ($n_{\text{rutilo}} = 2,9 > n_{\text{anatásio}} = 2,4$ [111]).

O bom desempenho dos eletrodos de TiO₂, que incluem Ti tetravalente (Ti⁴⁺), se deve à transição entre os estados tetra e trivalentes induzidos pela intercalação e desintercalação de Li⁺. O potencial observado para esta reação eletroquímica de intercalação de íons Li⁺ na fase anatásio está abaixo de 2,0V ($E_{(\text{Li}^+/\text{Li})}$) [67].

A fase rutilo é caracterizada por uma estrutura cristalina mais compacta, dentre as estruturas polimórficas do TiO₂, fazendo com que esta fase possa intercalar mais facilmente Li⁺ [107], em razão da condutividade eletrônica no óxido. Dzewonski *et al.* [107] relataram, em Li_xTiO₂, valores de “x” igual a 0,5, na fase anatásio e uma maior capacidade de intercalação [85], com “x” igual a 1,3, na fase rutilo. No entanto, devido à forte ligação entre a fase rutilo e os Li⁺ [77] a reação 1 apresenta uma alta capacidade de aprisionamento dos íons na rede cristalina de TiO₂, que influencia diretamente na instabilidade [73], reversibilidade da bateria ao longo dos ciclos [107] e no aumento da capacidade irreversível [77].

Dziewonski *et al.* [107] propuseram um eletrodo de TiO₂ amorfo, em razão de reduzir o efeito dos defeitos mecânicos que a intercalação de Li⁺ provoca na rede cristalina. Porém, eletrodos de TiO₂ totalmente amorfos mostram curvas de ciclagens sem platôs de potenciais característicos da máxima intercalação e desintercalação de Li⁺ [67]. Além disso, Ortiz *et al.* [87] reportaram uma menor capacidade em baterias com eletrodos de TiO₂ amorfo, em comparação com TiO₂ tratado termicamente a 450°C por 3h, portanto, na fase anatásio.

Ortiz *et al.* [70] avaliaram a influência das topografias nanotubulares ou compacta e a influência da cristalinidade em amorfo ou cristalino na fase anatásio nos eletrodos de TiO₂, em baterias de Li⁺. Os autores estudaram curvas de ciclagem realizadas com densidade de corrente pequena e, como conclusões apontaram, em óxidos nanotubulares, uma capacidade irreversível de 63% em TiO₂ amorfo e de 57% na fase anatásio e uma capacidade efetiva ao longo dos ciclos, ligeiramente maior no TiO₂ amorfo. Além disso, foi apontada uma capacidade irreversível do TiO₂ compacto e amorfo de 47% e a eficiência no final do 50º ciclo de 67%, porém a capacidade efetiva ao longo dos ciclos foi menor que no TiO₂ amorfo. Isso sugere que os TiO₂ nanotubulares podem ser ótimos eletrodos em baterias de íons Li⁺, em virtude de sua estrutura organizada e grande área superficial. Foi observado também que, em correntes altas, a transformação dos TiO₂ nanotubulares de amorfo para fase anatásio implica no aumento na eficiência de 75% para 90% [70].

A organização da rede cristalina pode favorecer a mobilidade dos íons lítio (Li⁺) na intercalação e desintercalação e com isso diminuir a capacidade de retenção ao longo dos ciclos, aumentando a capacidade e eficiência da bateria [68].

3.5.4 Potenciais de intercalação de Li⁺ na rede cristalina dos eletrodos de TiO₂

O processo eletroquímico que ocorre na bateria de íons Li⁺ pode ser descrito pela interpretação as curvas de carga e descarga durante as ciclagens. Estes processos envolvem reações dos íons Li⁺ com o material, representadas pelos seus potenciais característicos.

Na curva de descarregamento ocorre a diminuição do potencial até certo valor (do ponto F até G da Figura 2), com um aumento pequeno da capacidade da bateria. Na sequência pode ser observada a condição em que o potencial diminui lentamente, com grande aumento da capacidade da bateria, indicando que os íons Li⁺ começam a ser intercalados na rede cristalina do eletrodo anódico (ponto G). A curva apresenta certa inclinação, que remete a um processo de transferência de carga ao longo da superfície do material (chamado de pseudo-armazenamento de energia) e pode ser resultado de uma transição de duas fases durante a intercalação dos Li⁺. O potencial segue diminuindo até atingir um determinado valor [91].

O valor alcançado representa o potencial de máxima intercalação de Li^+ no eletrodo e é definido pelo potencial da reação 1. Neste potencial toda a corrente da bateria é usada para intercalar os Li^+ no eletrodo. A intercalação pode ser na forma de um platô definido (até H) ou na forma de um semi-platô (num intervalo de potencial) (ou de H até I), que são determinados quando o material é extremamente cristalino ou pouco cristalino, respectivamente [91]. Quando a intercalação dos íons Li^+ atinge o máximo da capacidade, a voltagem da bateria diminui rapidamente, com a diminuição drástica da intercalação dos íons Li^+ no eletrodo (até J). Nessa última fase de carregamento, não se observa um aumento da capacidade efetiva da bateria [91]. A Figura 4 apresenta o mecanismo descrito anteriormente.

A curva de aumento de potencial representa o carregamento da bateria, quando ocorre, então, a desintercalação dos íons Li^+ da rede cristalina do ânodo (o inverso da reação 1) [91].

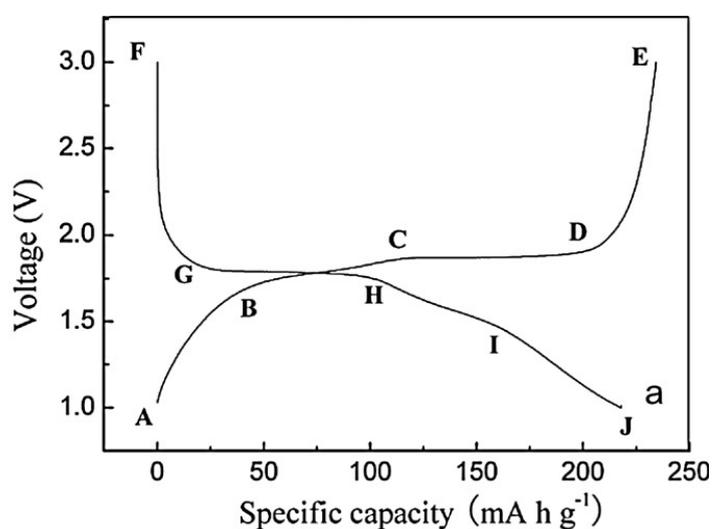


Figura 4 Ilustração apresentando as curvas de carga/descarga de uma bateria de Li^+ , com o eletrodo de TiO_2 [91].

O intervalo de potencial de ciclagem de uma bateria de Li^+ , com o ânodo TiO_2 , é determinado pelos potenciais em que ocorrem as reações de intercalação e desintercalação dos Li^+ no material. Na literatura são mostrados os intervalos de: 2,6V a 1V ($E_{(\text{Li}^+/\text{Li})}$) [69, 71, 82, 83], ou 2,7V a 0V ($E_{(\text{Li}^+/\text{Li})}$) [71], 2,8V a 1V ($E_{(\text{Li}^+/\text{Li})}$) [87], 3V a 1V ($E_{(\text{Li}^+/\text{Li})}$) [73,84].

A máxima intercalação de Li^+ no TiO_2 ocorre em dois potenciais distintos, para as fases anatásio e rutilo. O platô de intercalação de Li^+ na fase anatásio pode ser encontrado em 1,7V ($E_{(\text{Li}^+/\text{Li})}$) (e a respectiva desintercalação em 2V) [69, 75, 78, 84] ou, 1,72V (1,8V ou 1,9V) [75, 70], 1,75V [71, 81], 1,77V (1,88V ou 1,9V) [74, 100], 1,79V (1,9V) [68]. Os valores mais altos de potencial são observados na intercalação de Li^+ na fase anatásio altamente cristalina. O semi-platô de intercalação de Li^+ na fase rutilo ocorre entre 1,4V e 1V ($E_{(\text{Li}^+/\text{Li})}$) [69, 72, 78, 84] (desintercalação em 2,2V) ou de 1,5V a 1V [71].

Na literatura é mostrado um degrau na curva em 0,8V ($E_{(Li+/Li)}$) [72, 73] ou 1,5V/1,6V [75, 103], 1,57V [74], devido ao processo de transformação de fase durante a formação da camada *SEI* (interface sólido-eletrólito) [75]. Esta reação de carga e descarga na superfície do ânodo é responsável por parte da capacidade irreversível no primeiro ciclo [110].

Shi *et al.* [86] avaliaram o TiO_2 preparado por anodização a plasma em H_3PO_4 , com a incorporação de fosfato, como eletrodo para baterias de Li^+ . Com resultado foi relatado que o platô de máxima intercalação de Li^+ na rede cristalina do $TiPO_x$ ocorre em 2,4V ($E_{(Li+/Li)}$). A intercalação em TiP_2O_7 é dividida em duas fases em 2,63V e 2,55V ($E_{(Li+/Li)}$), sendo usualmente descrita pelo semi-platô em 2,6V ($E_{(Li+/Li)}$) e, mais especificamente, a intercalação em TiP_2O_7 cristalino ocorre em 2,7V ($E_{(Li+/Li)}$) e em mesoporos de TiP_2O_7 ocorre em 3V ($E_{(Li+/Li)}$) [86].

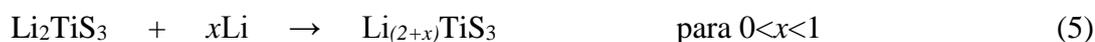
3.5.5 Propriedades dos eletrodos de sulfetos de Ti

As inúmeras aplicações dos materiais nanoestruturados (1D), tais como o TiS_2 lamelar e o TiS_3 se deve as propriedades físicas e ao grande potencial de emprego em dispositivos elétricos [43]. Os compostos TiS_2 e TiS_3 são materiais semicondutores do tipo-*n*, com boa condutividade iônica [104].

O TiS_2 , usado como eletrodo catódico [113-115] possui uma alta energia livre de reação de intercalação de Li^+ e apresenta um ótimo desempenho em até 1000 intercalações e desintercalações [102, 112]. Devido a estrutura em camadas, o TiS_2 possui grande habilidade de intercalar íons Li^+ [102, 114, 115], de acordo com a reação 3. A formação de TiS_2 , em nanoestruturas, pode maximizar a difusão de Li^+ na rede cristalina do eletrodo e aumentar a reversibilidade da bateria em função da redução da resistência interna [102, 112].

Algumas investigações [116, 117] foram realizadas em relação ao TiS_3 , devido a maior capacidade de intercalar Li^+ , em comparação com o TiS_2 . A molécula de TiS_3 pode reagir com até três lítios, porém dois lítios ficam aprisionados na estrutura cristalina, enquanto que o TiS_2 pode reagir com no máximo um lítio [118, 119].

Os estudos citados anteriormente [116, 117] concluíram que a reação de intercalação de Li^+ em TiS_3 ocorre em duas etapas:



Na reação 4, a ligação dissulfeto S_2^{2-} , em TiS_3 é quebrada e os Li^+ são incorporados na estrutura cristalina. Assim o TiS_3 reage primeiro com dois lítios, quebrando o vínculo $(S-S)^{2-}$, de forma irreversível, para formar Li_2TiS_3 [96, 102]. A reação 5 é seguida pela redução do Ti a partir de Ti^{4+} para Ti^{3+} em uma única fase. O terceiro lítio é, então, reversivelmente inserido na estrutura cristalina da mesma forma que no TiS_2 [118]. Esse mecanismo de duas etapas foi proposto para explicar a intercalação dos Li^+ na estrutura cristalina do TiS_3 [120]. Tais reações causam mínimas mudanças estruturais e uma pequena expansão na rede. O mecanismo proposto mostra que partes dos átomos do enxofre (calcogênio) formam pares, desta forma, o composto pode ser registrado como um polissulfureto $Ti^{4+} S^{2-}(S_2)^{2-}$ [120].

Endo *et al.* [121] relataram que a reação de intercalação e desintercalação de Li^+ em Li_xTiS_3 é reversível apenas para $2 < x < 3$. O comportamento irreversível para $0 < x < 2$ se deve às mudanças estruturais de coordenação prismática para octaédrica do metal titânio.

Wu *et al.* [104] propuseram a preparação de sulfetos de titânio pelo método de transformação química a vapor. As amostras de Ti foram colocadas junto com 10 mg de pó de enxofre em uma ampola de quartzo fechada a vácuo, sob pressão de 10^{-2} Pa e foram recozidas em temperaturas de 350 °C, 450 °C, 550°C e 650°C por 8h. Resultados de difratometria de raios-X, juntamente com análises de Microscopia Eletrônica de Varredura mostraram um composto de TiS_3 em forma de *nanobelts* (nanofitas) formado em temperaturas de 450°C e 550°C, com largura dos *nanobelts* maior em temperatura de 550°C. Em temperaturas de 650°C foram observadas nanopartículas de TiS_2 . Um tratamento de calcinação a 600°C, por 2h, na amostra sulfetada a 450°C converteu a fase TiS_3 em uma fase não estequiométrica de $TiS_{1,71}$.

3.5.5.1 Potencial de intercalação de Li^+ na rede cristalina dos eletrodos de sulfetos de Ti

Usando a mesma técnica de deposição química a vapor, foram preparadas fases TiS_2 em forma de micropartículas, em temperaturas acima de 600°C [115]. Os resultados mostraram curvas de descarga dos materiais, quando ciclados entre 2,7V a 1,5V ($E_{(Li+/Li)}$). Na primeira curva de descarga foi observado um platô bem definido em 2,2V ($E_{(Li+/Li)}$) que diz respeito à intercalação de Li^+ no composto TiS_2 cristalino. Um tratamento de calcinação a 450°C favoreceu a transformação de um pó fino nas fases TiS_2 e $Ti_{1,19}S_2$. O mesmo platô foi observado no composto formado por um pó nanométrico de TiS_2 e um semi-platô observado no material $Ti_{1,19}S_2$. Em ambos os casos, a capacidade foi maior que a capacidade efetiva observada na ciclagem do eletrodo na fase TiS_2 .

Alguns autores apontam intervalos de potencial para ciclagens de TiS_2 , como, por exemplo: 2,5V a 1,7V ($E_{(\text{Li}^+/\text{Li})}$) [112] e 2,5V a 1,5V ($E_{(\text{Li}^+/\text{Li})}$) [119]. O potencial previsto para máxima intercalação de Li^+ em TiS_2 é 1,87V ($E_{(\text{Li}^+/\text{Li})}$) [112] ou 2,2V no caso de um pó fino de TiS_2 [115] (e desintercalação em 2,5V), dependendo do plano cristalino. O potencial de 2V ($E_{(\text{Li}^+/\text{Li})}$) (desintercalação em 2,7V) previsto para TiS_3 [119] faz com que o intervalo de potencial para ciclagem seja maior, assim como o intervalo dos materiais anódicos.

3.5.6 Potencial de intercalação de Li^+ na rede cristalina do S

A literatura sugere o uso de material do tipo Li-S como um eletrodo catódico [122, 123]. Dentre as reações 2 e 3, já citadas anteriormente, deve ser considerada, também, a reação de intercalação dos Li^+ no enxofre, com ciclagem em um intervalo de potencial de 2,5V a 1,6V ($E_{(\text{Li}^+/\text{Li})}$) [122]. O potencial de máxima intercalação da reação de formação Li_2S nesse material foi localizado em 2,2V ($E_{(\text{Li}^+/\text{Li})}$) (e desintercalação em 2,5V) [122].

3.5.7 Propriedades dos eletrodos dos oxissulfetos de Ti

Camadas de TiO_yS_z podem ser uma opção à redução dos pares de dissulfeto que ocorrem na reação de intercalação de Li^+ em TiS_3 e que contribuem para a capacidade irreversível do eletrodo. Na literatura, há propostas de compostos do tipo TiO_xS_y como eletrodos catódicos [118, 124] ou anódicos [118].

Lindic *et al.* [118] avaliaram as propriedades eletroquímicas de filmes de TiO_yS_z preparados por *sputtering* de rádio frequência com um alvo TiS_2 sobre um substrato de aço inoxidável. Os filmes preparados em atmosfera de argônio puro ou de oxigênio/argônio, com as respectivas pressões de 1Pa e 0,2Pa, apresentaram a composição de $\text{TiO}_{0,6}\text{S}_{2,8}$ e $\text{TiO}_{1,6}\text{S}_{1,5}$. Os resultados apontaram maior capacidade volumétrica em filmes finos de $\text{TiO}_{0,6}\text{S}_{2,8}$ e $\text{TiO}_{0,9}\text{S}_{1,7}$, em comparação com $\text{TiO}_{1,6}\text{S}_{1,5}$. Medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura mostraram a morfologia porosa de $\text{TiO}_{0,6}\text{S}_{2,8}$, caracterizada por um crescimento colunar. No entanto, a redução da pressão total, durante a confecção de $\text{TiO}_{0,9}\text{S}_{1,7}$ acarretou na diminuição do número de íons de argônio na câmara de *sputtering* e, conseqüentemente, na diminuição do número de colisões, favorecendo o crescimento de um filme denso e com baixa rugosidade superficial. Os resultados da ciclagem mostraram que a capacidade volumétrica de $\text{TiO}_{0,9}\text{S}_{1,7}$ apresenta pouca variação ao longo dos 30 ciclos. Porém, em filmes finos de $\text{TiO}_{0,6}\text{S}_{2,8}$, foi observada uma drástica diminuição da capacidade volumétrica durante os primeiros 20 ciclos, com a diminuição mais acentuada após o primeiro ciclo, com capacidade irreversível de 70%.

3.5.7.1 Potencial de intercalação de Li⁺ na rede cristalina do TiO_yS_z

Ainda em relação ao estudo anterior [118], os testes de intercalação e desintercalação em correntes baixas mostraram uma quantidade de lítio intercalado em Li_xTiO_yS_z de “x” igual a 2,2 para TiS₃ (cristalino), “x” igual a 4,4 para TiO_{0,9}S_{1,7} e “x” igual a 6,3 para TiO_{0,6}S_{2,8}, com os respectivos potenciais de intercalação em um platô bem definido em 2V (E_(Li+/Li)) (e desintercalação em 2,7V), no caso do TiS₃, e em semi-platôs em 2,2V (e desintercalação em 2,5V) nos dois últimos casos. Os resultados mostraram comportamentos idênticos em filmes de TiO_{0,6}S_{2,8} e TiO_{0,9}S_{1,7}, com a diferença na quantidade de lítio intercalada, mostrando uma polarização menor em TiO_{0,9}S_{1,7}, devido à quantidade de Li⁺ presa no final da carga.

Lindic *et al.* [118] avaliaram também a evolução da capacidade específica do TiS₃, entre 3,3V e 1,6V (E_(Li+/Li)), igual aos usados para os filmes finos. Como esperado, o TiS₃ sofre uma drástica redução na capacidade específica após o quinto ciclo e estabiliza em 40A.h.kg⁻¹. Esta redução se deve à capacidade irreversível dos pares de dissulfeto (S₂)²⁻ para S²⁻, como visto anteriormente [96]. Como conclusão foi relatado que a morfologia da fina e densa da camada de TiS₃ é favorável para a reversibilidade dos pares de dissulfeto durante os primeiros 30 ciclos. No entanto, a estrutura apresenta uma redução na quantidade de intercalação devido ao lítio preso no final da primeira carga.

3.6 Estado da Arte

Recentemente [90], foram desenvolvidas superfícies auto-organizadas para uso em baterias de Li⁺. Nanotubos de TiO₂ foram crescidos eletroquimicamente sobre substratos de Ti, com a posterior síntese de PEO-PMMA (poly (ethylene oxide)-functionalized methyl methacrylate). O desempenho eletroquímico do TiO₂ nanotubular, com ou sem síntese do copolímero, foi avaliado num intervalo de potencial de 2,5V a 0V (E_(Li+/Li)). A Figura 5 apresenta a evolução da capacidade específica por área-espessura do óxido, em função do número de ciclos, para uma cinética de 1C (70μA.cm⁻²) e C/5 (14μA.cm⁻²).

Em outro estudo [59], também recente, foram preparadas superfícies de TiO₂ nanotubulares e posteriormente modificadas por deposição química a vapor de enxofre, formando TiO_xS_y. O desempenho eletroquímico dos nanotubos de TiO_xS_y em microbaterias de Li⁺ foi avaliado em ciclagens, num intervalo de potencial de 3,3V a 1,6V (E_(Li+/Li)). Na Figura 6 está evolução da capacidade específica por área-espessura do TiO_xS_y, em função do número de ciclos, para uma cinética de 70μA.cm⁻².

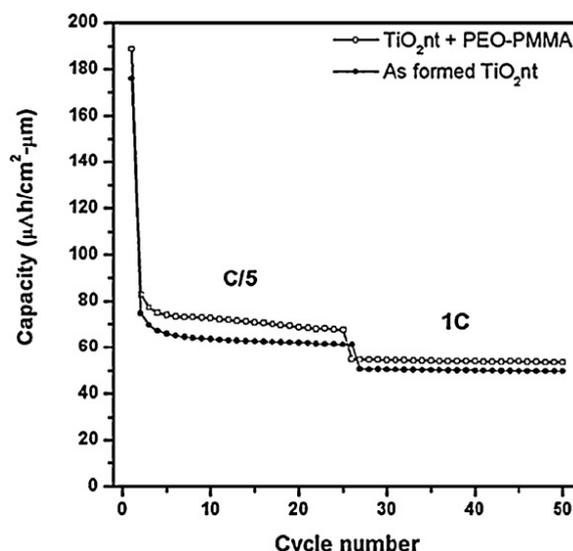


Figura 5 Evolução das capacidades das baterias de Li^+ de eletrodos de TiO_2 nanotubulares puro ou modificados por síntese de PEO-PMMA, ciclado a $70 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ e $14 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, entre 2,5V e 0V ($E_{(\text{Li}^+/\text{Li})}$) [90].

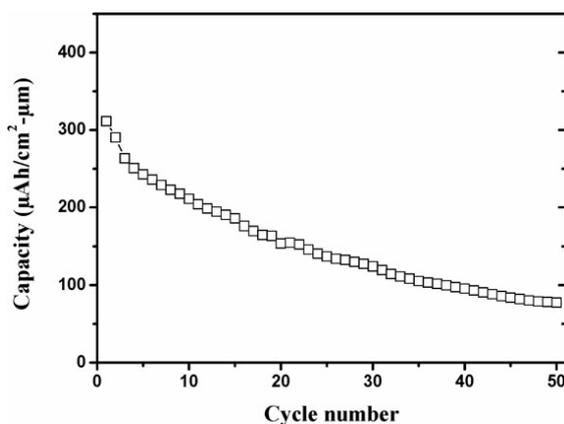


Figura 6 Evolução da capacidade da bateria de Li^+ do eletrodo de TiO_xS_y , ciclado a $70 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, entre 3,3V e 1,6V ($E_{(\text{Li}^+/\text{Li})}$) [59].

A Figura 5 mostra que a capacidade por unidade de área-espessura, do eletrodo de TiO_2 , ciclado com densidade de corrente de $70 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ é de $50 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2\text{-}\mu\text{m}$. Respeitando a diferença entre os intervalos de potencial das ciclagens, a comparação com a bateria composta por eletrodo de TiO_xS_y , na Figura 6, apresenta capacidade inicial de $300 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2\text{-}\mu\text{m}$ e de $75 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2\text{-}\mu\text{m}$ ao final do 50º ciclo, portando maior que o eletrodo de TiO_2 puro.

Nesta Tese de Doutorado foi proposta a confecção de eletrodos para baterias de Li^+ , preparados sobre superfícies de Ti tridimensionais (3D), com poros macrométricos dispostos de forma organizada e recobertos por TiO_2 nanoporoso e aderido ao Ti, produzido por anodização a plasma e modificados por deposição química a vapor de enxofre. O objetivo é construir um eletrodo com grande área superficial ativa, composta por TiO_xS_y , que possa promover uma maior capacidade da bateria, em comparação com eletrodos de TiO_xS_y , preparados a partir de TiO_2 nanotubular.

4.0 MATERIAIS E MÉTODOS

Na primeira etapa do procedimento experimental as amostras de Ti foram produzidas no Laboratório de Processos Eletroquímicos e Corrosão (ELETROCORR) do Departamento de Metalurgia. As medidas de Espectroscopia Raman, Difratomia de raios-X e Microscopia Eletrônica de Varredura foram feitas, respectivamente, no Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL) do Departamento de Materiais, no Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados do Instituto de Física e no Centro de Microscopia Eletrônica (CME), todos da UFRGS. Na etapa seguinte, as amostras foram avaliadas em baterias de íons lítio (Li^+) nos laboratórios *Lasers, Plasmas et Procédés Photoniques* (LP3) e *Matériaux Divisés, Interfaces, Réactivité Electrochimie* (MADIREL) da *Universités d'Aix-Marseille*, na França.

4.1 Materiais

4.1.1 Eletrodo de trabalho utilizado na corrosão por pites e na anodização a plasma

Nas polarizações potencioestáticas (corrosão por pites) e galvanostáticas (anodização a plasma) foi utilizada uma chapa de titânio comercialmente puro (ASTM F67, grau 2) com 0,8 mm de espessura. A Tabela 1 mostra a composição química apresentada pela empresa CAMACAM (distribuidora autorizada em Ligas Especiais Villares Metals S/A).

Tabela 1 Composição química (% em peso) da chapa de Ti (ASTM F67, grau 2).

C	Si	Mn	Cr	H	O	Mo	N	W	Y	Ti	Co	Fe
0,01	-	-	-	0,003	0,14	-	0,01	-	<0,005	Bal.	-	0,11

As amostras usadas na polarização potencioestática foram cortadas com $0,5 \times 0,5 \text{ cm}^2$, aproximadamente, enquanto que as amostras usadas na polarização galvanostática possuíam dimensões de $1 \times 1 \text{ cm}^2$ (estabelecidas junto com o grupo da *Universités d'Aix-Marseille*). As amostras foram lixadas mecanicamente com lixas de carbetto de silício (SiC) até #4000 e polidas com pasta de diamante até $1 \mu\text{m}$, lavadas em água destilada, mergulhadas em acetona e limpas em ultrassom por 10 minutos, lavadas em álcool etílico e secadas em ar frio.

O eletrodo foi preparado depois de feito o contato elétrico entre a amostra e o fio de cobre de 20 cm de comprimento, o qual foi feito com uma gota de cola prata. Na sequência, a face foi isolada com epóxi (na polarização potenciostática) ou com laca cetônica isolante e não porosa (na polarização galvanostática), mantendo-se a área da face de trabalho em 0,25cm² e 1cm², respectivamente. Após a secagem, o isolamento e o contato elétrico foram cuidadosamente desfeitos e as amostras foram mantidas em dessecador, sob vácuo, até serem encapsuladas na ampola de quartzo.

4.1.2 Eletrodo de trabalho utilizado na anodização nanotubular

Na polarização potenciostática (anodização nanotubular) foi utilizada uma folha de titânio (99,97% de pureza), da Sigma-Aldrich, com espessura de 0,1mm, cortada em placas de 1x1cm², aproximadamente. As amostras foram mergulhadas em acetona, isopropanol e metanol, sendo todas essas limpezas realizadas em ultrassom por 10 minutos. Por fim, foram lavadas em água pura, secadas com jato de ar comprimido e guardadas em dessecador.

4.1.3 Eletrólitos utilizados nos processos eletroquímicos

As soluções foram preparadas com reagentes de grau p.a. e água destilada em meio aerado e sem agitação. A Tabela 2 exibe os eletrólitos usados nos processos eletroquímicos.

Tabela 2 Eletrólitos utilizados nos processos eletroquímicos.

Corrosão por pites	1M NaBr, 0,5M NaBr e 0,1M NaBr
Anodização a plasma (por centelhamento)	1M H ₃ PO ₄ e 1M Na ₂ SO ₄
Anodização nanotubular	1M H ₃ PO ₄ + 1M NaOH + 0,4% (peso) HF

4.2 Equipamentos

As amostras de Ti da primeira etapa foram obtidas por corrosão por pites e anodização por centelhamento e as amostras da segunda etapa foram obtidas por anodização nanotubular.

Na primeira etapa, os testes potenciostáticos e galvanostáticos foram realizados no potenciostato AUTOLAB ECO-CHEMIE PGSTAT 30 e na fonte de corrente (0-300V/0,2A), produzida na Oficina Eletrônica do Instituto de Física /UFRGS, respectivamente. Os testes potenciostáticos da segunda etapa foram realizados em um potenciostato PARSTAT 2273.

4.3 Métodos

4.3.1 Tratamentos superficiais

4.3.1.1 Indentações Vickers

Inicialmente, as amostras preparadas para a polarização potencioestática foram tratadas termicamente a 760 °C, por 6 minutos e pressão de 10^{-5} Torr (igual a $1,33 \times 10^{-5}$ mbar), em um forno da marca CARBOLITE CTF 12/75/700, com aquecimento e resfriamento fora do forno. As amostras, então foram indentadas em um durômetro do tipo Vickers da marca Litz-Wetzler, com a finalidade de verificar a influência destas deformações superficiais organizadas na nucleação e crescimento dos pites durante o processo de corrosão por pites.

No primeiro conjunto foram feitas amostras indentadas com força crescente de 50gf, 100gf, 200gf e 300gf, aplicadas em linha, conforme o modelo na Figura 7a e amostras indentadas com força única de 100gf ou 300gf ou 500gf (vide Figura 7b). Em cada uma das amostras foram realizadas 16 indentações, de forma organizada, dispostas em linhas, separadas entre si por uma distância de 1000 μ m.

Para amostras do segundo conjunto foi proposto um tratamento térmico mais longo, com aquecimento e resfriamento no forno, visando um maior alívio de tensões. Desta forma, as amostras foram recozidas a 760°C, por 2 horas e 15 minutos. Na sequência essas amostras foram indentadas com força única de 50gf ou 100gf ou 200gf ou 500gf. A disposição das indentações está apresentada na Figura 7c.

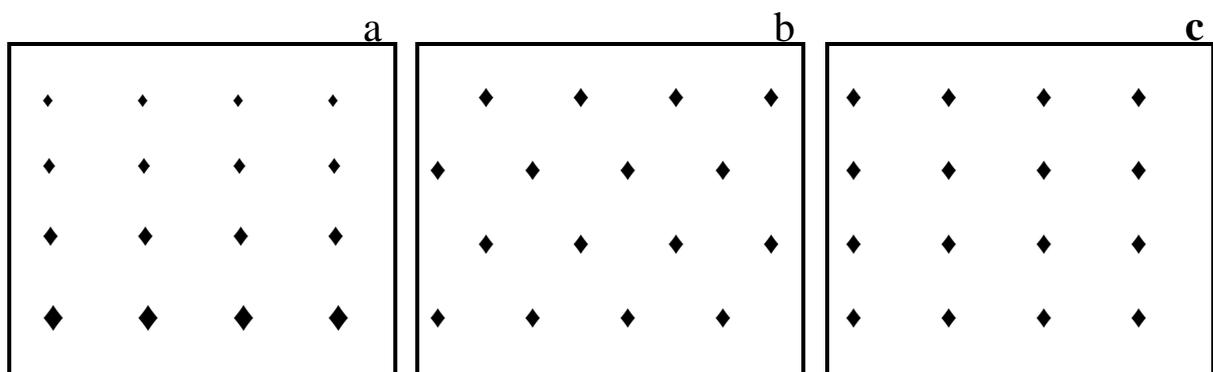


Figura 7 Esquema mostrando a disposição das indentações na superfície das amostras de Ti, realizadas com a) força crescente e b) e c) força única.

4.3.2 Procedimentos eletroquímicos

4.3.2.1 Polarização potencioestática em 1M NaBr

A corrosão por pites foi realizada potencioestaticamente em célula convencional de três eletrodos, sendo o contra-eletródo uma grade de platina, de $1,77\text{cm}^2$ e o eletrodo de referência um fio de prata, previamente anodizado em 1M NaBr, por 10 minutos, com uma densidade de corrente de $1\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. A distância entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência foi de aproximadamente 1mm e entre o eletrodo de trabalho e contra-eletródo foi de 1cm.

As amostras do primeiro conjunto foram polarizadas com potencial aplicado de 2,5V ($E_{(\text{Ag}/\text{AgBr})}$) (igual a 2,43 V ($E_{(\text{ENH})}$)) em 1M NaBr, por 15 e 30 minutos, com velocidade de varredura de $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. O valor de potencial aplicado é maior que o potencial de nucleação de pite a 25°C , que é 2,24V ($E_{(\text{ENH})}$) [26]. A célula pirex contendo a amostra foi termostatizada a 25°C , com temperatura controlada pelo termostato HAAKE C25. O potencial de eletrodo foi medido em relação ao eletrodo de referência (Ag/AgBr). A conversão da medida de potencial, em relação ao eletrodo de (Ag/AgBr) é igual a $+0,07133\text{V vs } E_{(\text{ENH})}$ [125].

As amostras do segundo conjunto foram submetidas à voltametria cíclica em 1M NaBr, realizada entre $+0,85\text{V}$ e $+3,5\text{V}$ ($E_{(\text{Ag}/\text{AgBr})}$), em temperatura de 25°C . O equipamento foi ajustado em um valor máximo de $+3,5\text{V}$ ($E_{(\text{Ag}/\text{AgBr})}$), mas ao atingir o potencial de nucleação de pites (E_{pite}), o equipamento foi imediatamente reajustado com valor próximo ao E_{pite} , fazendo com que o ciclo retornasse até a condição de repassivação do metal (E_{rep}).

De acordo com o valor observado anteriormente, as amostras foram polarizadas em um potencial próximo ao de nucleação do pite em 1M, 0,5M e 0,1M NaBr, por até cinco minutos, em temperatura de 20°C ou 25°C , controlada pelo termostato HAAKE C25. Assim, foram mapeadas as condições limites de concentração de íons brometos e temperatura dos testes e suas dependências com o acabamento superficial das amostras. O interesse nos valores desses parâmetros foi avaliar as condições necessárias para a ocorrência localizada dos pites, obedecendo ao padrão das indentações. Tais condições de contorno podem trabalhar sinergeticamente, dificultando a nucleação dos pites (mas não impedindo a nucleação), influenciando a sua organização e direcionando seu crescimento em profundidade, resultando da deformação produzida pelas cargas nas indentações Vickers.

Para a limpeza, as amostras foram mergulhadas em acetona e colocadas em ultrassom por 60 minutos, num processo repetido por três vezes. Por fim, foram lavadas em água pura, secadas com jato de ar comprimido e guardadas em dessecador.

4.3.2.2 Polarização galvanostática em 1M H₃PO₄

Para a polarização galvanostática (anodização a plasma) foi montada uma célula convencional de dois eletrodos. O contra-eletródo utilizado foi a grade de platina, distante 5mm do eletródo de trabalho. As amostras de titânio preparadas na primeira etapa foram anodizadas, em temperatura ambiente, em 1M H₃PO₄, e densidade de corrente de 40mA.cm⁻² por 102 segundos após atingir o potencial de centelhamento intenso (180±10V).

4.3.2.3 Polarização Galvanostática em 1M Na₂SO₄

Foi proposta a polarização galvanostática em 1M Na₂SO₄ (eletrólito contendo sulfato), pois se espera produzir um óxido anódico incorporado de enxofre. Este comportamento já foi observado em anodizações após centelhamento em eletrólito contendo fosfato, onde medidas de EDS apontaram a incorporação de fósforo no óxido anodizado. Desta forma, a anodização em sulfato poderia ser um método adequado e rápido de se obter oxissulfetos de titânio (TiO_xS_y). Portanto, foram usados os mesmos parâmetros experimentais apresentados anteriormente para a anodização após centelhamento em 1M H₃PO₄, tais como: densidade de corrente de 40mA.cm⁻², aplicada por 102s após o início do intenso centelhamento.

4.3.2.4 Polarização potencioestática em 1M H₃PO₄ + 1M NaOH + 0,4% (peso) HF

Na anodização nanotubular em 1M H₃PO₄ + 1M NaOH + 0,4% (peso) HF as amostras de titânio foram colocadas em contato com uma placa de cobre e pressionadas contra a abertura formada pelo anel de vedação da célula eletroquímica. A área de amostra exposta ao eletrólito foi de, aproximadamente, 0,3cm². A célula eletroquímica foi composta por um contra-eletródo de platina em forma de grade colocado a 3mm de distância do eletródo de trabalho. O óxido de titânio nanotubular foi produzido em um potencial de 20V, por 2 horas, em temperatura ambiente. Após o procedimento eletroquímico as amostras foram imediatamente lavadas em água deionizada e secadas com jato de ar comprimido. As amostras anodizadas foram tratadas termicamente a 450°C, ao ar, por 3h para propiciar a cristalização da fase anatásio no óxido TiO₂ [60]. O tratamento térmico foi realizado no limite de temperatura de nucleação da fase anatásio, com o objetivo de minimizar ao máximo o aparecimento da fase rutilo.

4.3.3 Processo de sulfetação nas amostras preparadas eletroquimicamente

No processo de sulfetação em amostras corroídas por pites foram utilizados cerca de 100mg de pó de enxofre. Para a sulfetação das amostras anodizadas após centelhamento foi pressionado 20mg deste pó, dentro de um compartimento de metal até a formação de uma pastilha de enxofre.

As amostras de Ti anodizadas foram seladas sob vácuo, em pressões entre $3,3 \times 10^{-2}$ e $5,0 \times 10^{-2}$ mbar, com o pó ou com uma pastilha de S em ampolas de quartzo entre 4 cm^3 e 5 cm^3 . As ampolas foram feitas na Oficina de Vidros do Instituto de Física da UFRGS e o vácuo produzido no interior das ampolas foi obtido com uma bomba da marca EDWARDS RV8.

Para a reação de sulfetação foram escolhidas temperaturas entre 450°C e 650°C e tempos de recozimentos de 1h e 3h. Foram usadas duas condições de gradiente de temperatura ($\partial T/\partial t$) para os tratamentos de recozimento: um rápido aquecimento e resfriamento $\partial T/\partial t = 200^\circ\text{C}/\text{min}$, colocando a ampola sobre um suporte de metal espesso após a retirada do forno e um lento aquecimento $\partial T/\partial t = 10^\circ\text{C}/\text{min}$, para favorecer a nucleação, crescimento e equilíbrio de fases, seguido de resfriamento no forno com $\partial T/\partial t = 0,8^\circ\text{C}/\text{min}$.

A taxa de aquecimento tem grande influência na qualidade dos produtos formados. Velocidades de aquecimento muito elevadas podem causar distorções ou, até mesmo, trincas no material, porém, em alguns casos, velocidades de aquecimento muito baixas podem causar crescimento de grãos. O tempo de permanência na temperatura diz respeito a homogeneização da temperatura no material e as transformações de fases. A taxa de resfriamento é o fator mais importante do tratamento térmico, pois determina a microestrutura final obtida.

Após o fechamento, as ampolas foram colocadas no centro de um forno horizontal da marca CARBOLITE CTF 12/75/700. O recozimento foi realizado em temperaturas de 450°C , 500°C , 550°C , 600°C e 650°C , por 1h e 3h. A seleção dos valores de temperatura foi justificada com base no diagrama de equilíbrio das fases de S-Ti [126], visto na Figura 8.

A temperatura de 450°C foi escolhida por ser maior que a temperatura de ebulição do enxofre ($444,67^\circ\text{C}$), permitindo assim, a sulfetação da fase gasosa sem o contato direto da amostra com o líquido S_2 e promovendo, para uma temperatura específica, uma pressão parcial constante de S_2 , dentro da ampola (vide fórmula 6). As temperaturas abaixo de 632°C encontram-se na região de estabilidade do TiS_3 , enquanto que a temperatura de 650°C é superior à de formação do peritético TiS_3 [126], de modo que TiS_2 poderia ser obtido por resfriamento rápido a partir desta temperatura [126].

A pressão parcial de vapor do enxofre, para a temperatura de 450°C foi obtida através da equação (6) [126].

$$\text{Log } p \text{ (mmHg)} = 10,42 - 6850 / T \quad (6)$$

$$\text{Para } T(450^\circ\text{C}) = 450 + 273\text{K} = 723\text{K}$$

$$p = 8,82\text{mmHg} = 1,17 \times 10^3 \text{Pa} = 11,7\text{mbar}$$

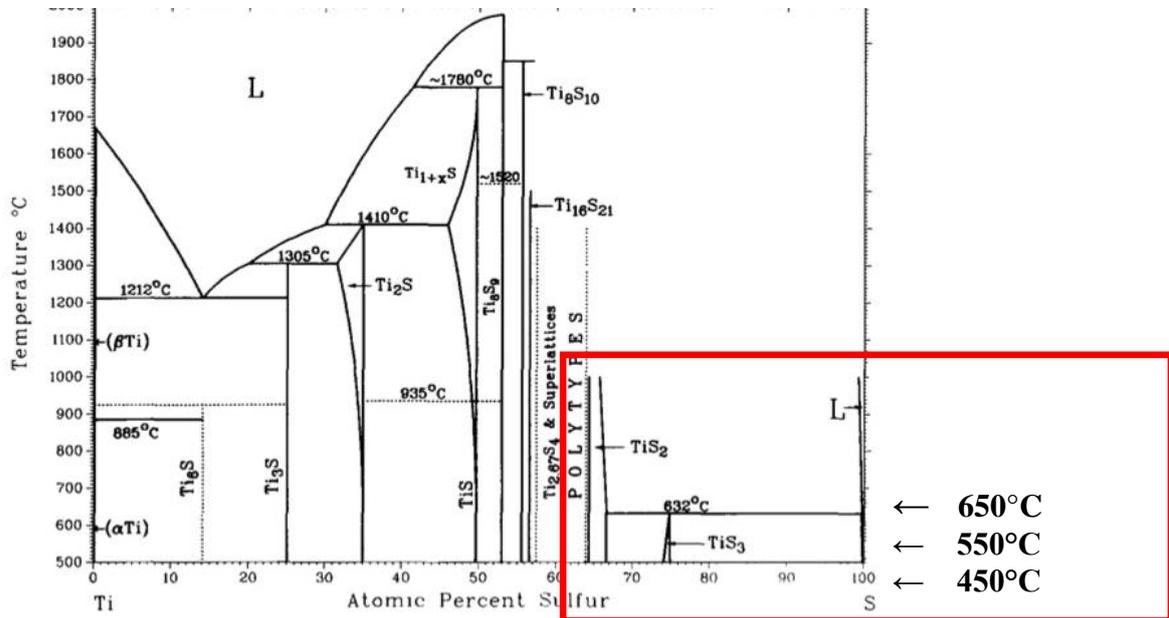


Figura 8 Diagrama de equilíbrio das fases de S-Ti [126].

Na Figura 8 foi destacada a região de interesse neste estudo, juntamente com as indicações das temperaturas escolhidas. Observa-se nesse diagrama de equilíbrio, que em temperaturas acima de 632°C ocorre o equilíbrio da fase TiS_2 , enquanto que em temperaturas inferiores a 632°C estão em equilíbrio as fases TiS_2 e TiS_3 .

As sulfetações em amostras nanoporosas de TiO_2 e amostras corroídas por pites, foram realizadas em temperaturas entre 450°C e 650°C , por 1h e 3h. A deposição química de enxofre tem como objetivo converter as superfícies modificadas em sulfetos e oxissulfetos de titânio nanoestruturados. Os compostos formados terão suas estruturas físicas e químicas analisadas e serão avaliados como eletrodos para a intercalação de Li^+ , produzindo, assim, novos dispositivos de armazenamento de energia.

4.3.3.1 Processo de sulfetação em amostras polarizadas potenciostaticamente

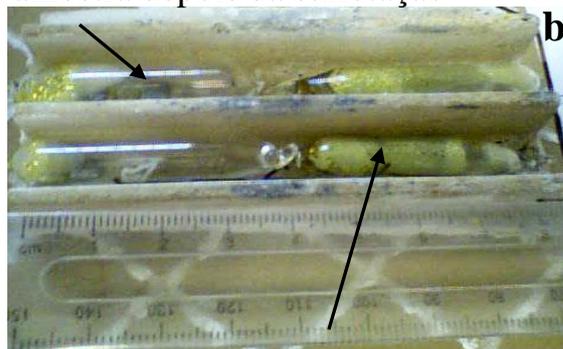
As amostras de titânio de $0,5\text{cm} \times 0,5\text{cm} \times 0,7\text{mm}$, corroída por pites em 1M NaBr, juntamente com 100mg de pó de enxofre, foram encerradas em uma ampola de quartzo, sob alto vácuo (vide Figura 9). Após foram recozidas por 1h em temperaturas entre 450°C e 650°C , sendo colocadas e retiradas do forno com alta taxa de aquecimento e resfriamento.

amostra de Ti corroída por pites



pó de enxofre

amostra depois da sulfetação



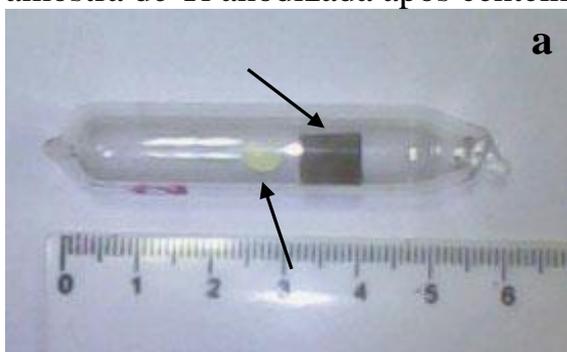
enxofre remanescente

Figura 9 Fotografias de amostras de Ti corroída por pites e o pó de enxofre, a) antes da sulfetação e b) depois da sulfetação.

4.3.3.2 Processo de sulfetação em amostras anodizadas galvanostaticamente

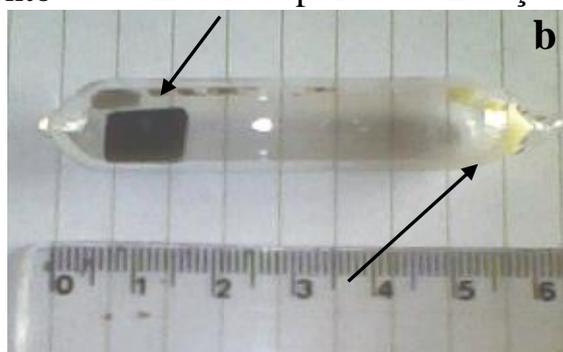
As amostras de titânio de 1cmx1cmx0,7mm, anodizadas após centelhamento em H_3PO_4 foram colocadas, juntamente com uma pastilha de enxofre de 20mg, em uma ampola de quartzo sob vácuo. Após foram submetidas ao recozimento em temperaturas entre 450°C e 650°C, por 1h e 3h, sendo introduzidas e retiradas do forno, em temperatura ambiente. Portanto, aquecendo e resfriando dentro do forno, com uma baixa taxa de aquecimento e resfriamento (vide a Figura 10).

amostra de Ti anodizada após centelhamento



pastilha de enxofre

amostra depois da sulfetação



enxofre remanescente

Figura 10 Fotografias de amostras de Ti anodizadas após centelhamento e uma pastilha de enxofre a) antes da sulfetação e b) depois da sulfetação.

Foram propostas diferentes condições de temperatura e tempo, visando transformar as superfícies de titânio corroídas por pites ou anodizadas em dissulfeto (TiS_2), trissulfeto (TiS_3) ou converter total ou parcialmente os nanoporos de TiO_2 em oxissulfetos de titânio (TiO_xS_y).

Adicionalmente, foram realizados tratamentos de calcinação em temperatura de 250°C, por 1h, 3h e 7h e a 550°C por 3h, em amostras de Ti anodizadas a plasma, permitindo a remoção da água e de outros gases ligados às substâncias produzidas na sulfetação.

4.4 Técnicas de caracterização e análise dos tratamentos superficiais

4.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é um instrumento de grande utilidade na análise microestrutural de materiais sólidos, pois produz imagens com aparência tridimensional, de alta ampliação e resolução, que são úteis na avaliação superficial de uma amostra. A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica complementar que proporciona o entendimento das correlações da microestrutura com as propriedades do material.

A avaliação da superfície dos materiais é de grande importância na seleção dos eletrodos de uma bateria, portanto o uso dessa técnica teve como objetivo caracterizar a topografia e morfologia dos compostos formados sobre os materiais propostos. O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) utilizado foi um equipamento da marca *JEOL*[®], modelo JSM 6060, localizado no Centro de Microscopia da UFRGS.

4.4.2 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X

Na caracterização química do óxido formado por anodização após centelhamento, com ou sem o processo de sulfetação, foi empregada a técnica de Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS, *Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*). A caracterização foi feita no MEV JSM 5800 do CME/UFRGS, equipado com um espectrômetro de energia dispersiva de Raios-X (EDS, *Energy Dispersive X-Ray Spectrometer*) da marca Noran.

Para apurar as resoluções espaciais e de concentração química, os espectros de EDS foram adquiridos com baixa tensão, entre 5keV e 10keV. Os padrões escolhidos foram de natureza semelhante e densidades próximas aos elementos da amostra, sendo o padrão óxido de rutilo (TiO₂) para o titânio e o padrão pirita (FeS₂) para o enxofre.

Foram realizadas análises de elementos presentes no óxido anódico com o objetivo de verificar a incorporação de fósforo, proveniente do eletrólito. A caracterização química do óxido anódico sulfetado possibilitou informações quantitativas dos elementos presentes na superfície da amostra e foi desenvolvida através da porcentagem atômica dos elementos, auxiliada pela utilização de padrões previamente ajustados.

4.4.3 Espectroscopia Raman

A Espectroscopia Raman foi usada na identificação dos compostos e fases formadas, possibilitando a comparação entre os óxidos anódicos e os óxidos sulfetados. As medidas foram realizadas em um Espectrômetro Horiba-Jobin Yvon, usando um laser de Hélio-Neônio de comprimento de onda 632,8nm e potência de 4,9mW, acoplado a um microscópio ótico Olympus BX40, com um orifício 1000 μ m e filtro de densidade óptica de 0,3D (que diminui a potência do laser sobre a amostra para 2,45mW). Este equipamento está disponível no Laboratório de Polímeros da UFRGS.

Para fins de compreensão foi apresentado um esquema da intensidade da radiação espalhada em função do número de onda para o enxofre e fases de TiO₂ anatásio e rutilo, TiS₂ e TiS₃. É importante ressaltar que este esquema representa as proporções de intensidade dos picos, em escalas arbitrárias normalizadas em 100%. Para a montagem desse esquema foi usado o banco de dados do RRUFF, como referência para o TiO₂ na fase anatásio [127], fase rutilo [128], enxofre [129], e referências [113, 129] para o TiS₂ e [114] para o TiS₃.

4.4.4 Difratometria de Raios-X

A Difratometria de Raios-X (DRX) é uma técnica de identificação e caracterização estrutural de materiais. É indicada na determinação das fases presentes em materiais cristalinos, pois na maior parte dos sólidos os átomos estão ordenados em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios-X. Dentre as vantagens da DRX destacam-se a confiabilidade dos resultados (com o perfil de difração característico para cada fase cristalina) e a possibilidade de análise de materiais compostos por misturas de fases, principalmente de forma quantitativa. As medidas de difração foram realizadas com radiação de uma fonte de CuK α ($\lambda=0,15406$ nm), de um ângulo de 20° até 75° e monocromador de grafite. O aparelho usado foi um Difratômetro de Raios-X, da Siemens, modelo D5000, do Instituto de Física da UFRGS.

Na caracterização dos materiais propostos a utilização da difração de raios-X tornou-se ainda mais indicada, pois uma análise química reportaria apenas aos elementos químicos presentes no material e as suas proporções e não apresentaria a forma como eles estão ligados. A análise química, além de não apresentar alta confiabilidade, não é indicada para identificar fases polimórficas do óxido de titânio, como o rutilo e o anatásio, por exemplo.

4.5 Avaliação como baterias de íons de lítio

4.5.1 Uso da Câmara seca com atmosfera de Argônio

Estes procedimentos foram realizados no laboratório MADIREL na *Universités d'Aix-Marseille*, na França, onde há uma câmara seca, ideal para manipulação de lítio. As células Swagelok foram montadas dentro de uma câmara da marca JACOMEX sob atmosfera de argônio puro, com umidade e concentração de oxigênio menores que 2ppm.

4.5.2 Avaliação galvanostática dos eletrodos propostos em baterias de íons lítio

Os materiais propostos foram testados em eletrólito orgânico hexafluorofosfato de lítio em Etileno Carbonato e Dietil Carbonato (LiPF_6 (EC:DEC)), através de curvas de intercalação de Li^+ permitindo a avaliação dos materiais nanoestruturados como eletrodo em bateria de Li^+ . O desempenho dos eletrodos foi testado através de curvas galvanostáticas, onde se determinou as propriedades eletroquímicas dos materiais como, por exemplo, ciclos de carga e descarga, capacidade específica, eficiência e estabilidade durante a ciclagem.

Amostras de Ti anodizadas a plasma, com ou sem sulfetação posterior, foram avaliadas como eletrodos em células Swagelok, sendo o contra-eletrodo um disco de lítio da Sigma-Aldrich (99,9%), com espessura de 1,5mm e diâmetro de 1cm. O eletrólito 1M LiPF_6 , fornecido pela Merck, foi incorporado em um separador de microfibras de vidro da marca Whatman.

As densidades de corrente aplicadas nas células compostas por eletrodos de TiO_2 anódico foram de $5\mu\text{Acm}^{-2}$, $20\mu\text{Acm}^{-2}$, $25\mu\text{Acm}^{-2}$ e $260\mu\text{Acm}^{-2}$, num intervalo de potencial de 2,5V até 0,5V, em relação ao potencial ($E_{(\text{Li}^+/\text{Li})}$). Para eletrodos de TiO_2 sulfetados as densidades de corrente foram de $10\mu\text{Acm}^{-2}$ e $70\mu\text{Acm}^{-2}$, em intervalos de potencial de 3,3V até 0,5V e 3,3V até 1,6V ($E_{(\text{Li}^+/\text{Li})}$). Estas densidades de corrente foram aplicadas são as mesmas aplicadas em eletrodos de TiO_2 nanotubular, já estudados no Laboratório LP3/AMU. A curva galvanostática foi medida em um potenciostato/galvanostato da marca VersaSTAT3.

A intercalação de íons lítio (Li^+) nas células Swagelok ($\text{Li} / \text{LiPF}_6$ (CE: DEC) / TiO_2) e ($\text{Li} / \text{LiPF}_6$ (CE: DEC) / TiO_xS_y) foi estudada através de ensaios de polarização galvanostática. Desta forma foi possível determinar a carga associada à intercalação/desintercalação de íons lítio no material e avaliar como o mesmo material se comporta após vários ciclos.

5.0 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Padrão de indentações em amostras de titânio

Amostras de Ti foram lixadas, polidas e tratadas termicamente a 760°C, em alto vácuo, por 6 minutos, com aquecimento e resfriamento no forno até a temperatura ambiente. Em seguida, foram indentadas com força de 25gf, 50gf, 100gf, 200gf e 300gf. As micrografias feitas no microscópio ótico Olympus DP20 apresentam as micro-deformações na superfície das amostras (vide Figura 11).

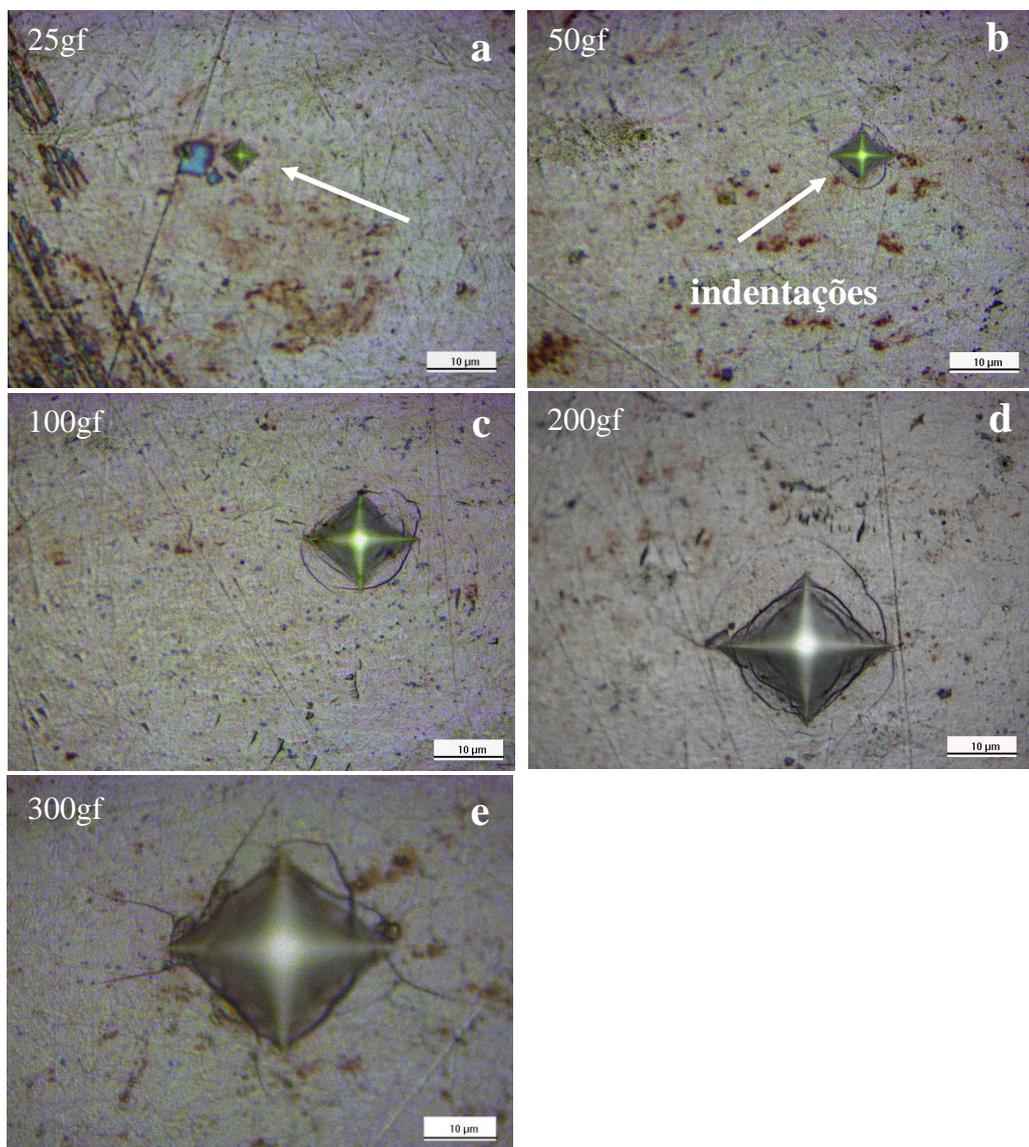


Figura 11 Micrografias das amostras de Ti indentadas com força de (a) 25gf, (b) 50gf, (c) 100gf, (d) 200gf e (e) 300gf.

A definição de um padrão de indentações foi de grande importância na avaliação do impacto causado pela corrosão por pites. Parâmetros, tais como, a concentração do eletrólito, o potencial aplicado e a temperatura foram analisados individualmente, verificando, assim, as relações entre a localização/tamanho das indentações e a nucleação/tamanho dos pites. A finalidade deste estudo foi verificar se a adaptação destes parâmetros, em valores que dificultem a nucleação dos pites poderia forçar uma corrosão localizada com apenas as influências do acabamento superficial, pressão aplicada na indentação e tempo de polarização.

No primeiro conjunto, foram feitas amostras com padrão de 16 indentações, conforme é apresentado na Figura 12a, com força crescente de 50gf, 100gf, 200gf e 300gf, aplicadas em linha de 4 indentações. As amostras indentadas com força única de 100gf ou 300gf ou 500gf foram produzidas conforme o padrão da Figura 12b. A Figura 12b apresenta uma amostra indentada com força de 300gf, com a distância entre as linhas de indentações de 1000 μ m.

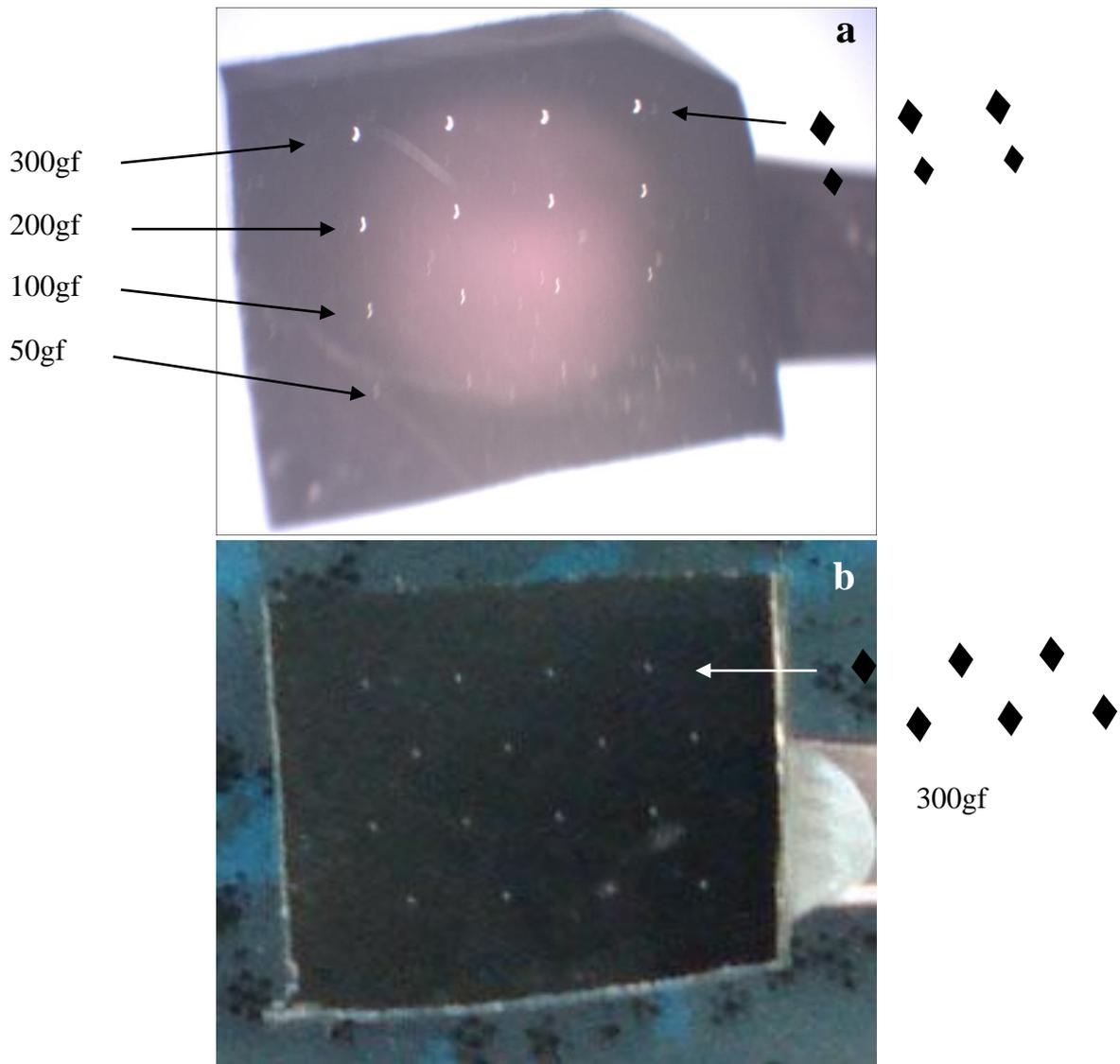


Figura 12 Fotografias das amostras de Ti indentadas a) com força crescente de 50gf, 100gf, 200gf e 300gf e b) com força única de 300gf.

5.2 Produção de poros por corrosão por pites localizados em indentações

5.2.1 Polarização potencioestática do Ti em NaBr versus força das indentações

As amostras de Ti foram indentadas com forças crescentes, conforme o padrão da Figura 12a, e com força única de 300gf, na Figura 12b. Foram, então, polarizadas em solução de 1M NaBr e potencial de 2,5V ($E_{(Ag/AgBr)}$), a 25°C por 30 e 15 minutos, respectivamente. Os transientes de corrente estão apresentados nesta ordem, na Figura 13(a, b).

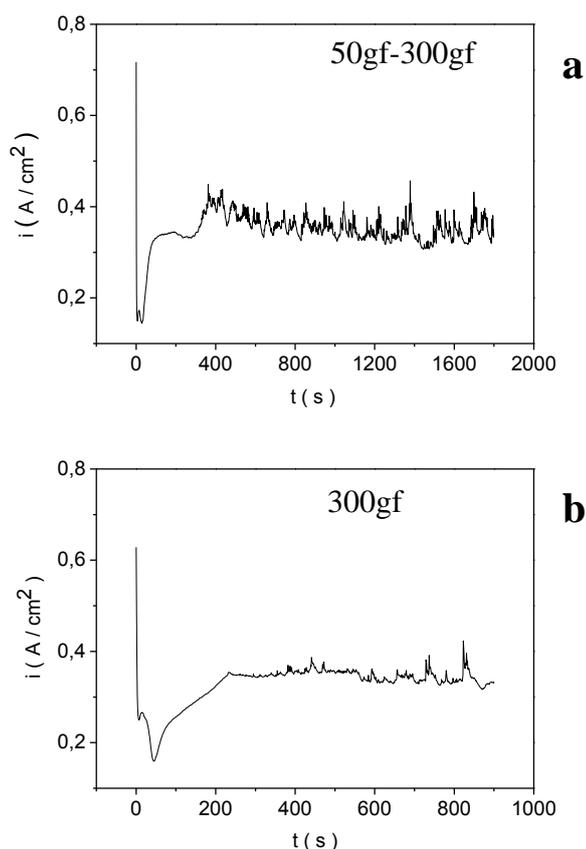


Figura 13 Transientes de corrente de amostras de Ti indentadas a) com força crescente, polarizada 30 minutos e b) com força de 300gf, polarizada por 15 minutos.

A avaliação visual da amostra polarizada por 30 minutos apresentou características de corrosão generalizada, enquanto que na amostra polarizada por 15 minutos foi observada a corrosão por pites. Assim, o tempo das próximas polarizações foi reduzido para 15 minutos.

A Figura 14 apresenta os transientes de corrente de amostras de Ti com 16 indentações de força: 100gf (Figura 14a), 300gf (Figura 14b) e 500gf (Figura 14c), polarizadas em 1M NaBr, 2,5V ($E_{(Ag/AgBr)}$), por 15 minutos a 25°C e indentada com 500 gf e polarizada em 0,5M NaBr, 2,5V ($E_{(Ag/AgBr)}$), por 5 minutos a 25°C (Figura 14d). A Figura 15 mostra a relação do tempo de nucleação de pites (t_{np}), em 3 estágios, versus a força aplicada na indentação. As respectivas fotografias das amostras corroídas por pites estão apresentadas na Figura 16 (a-d).

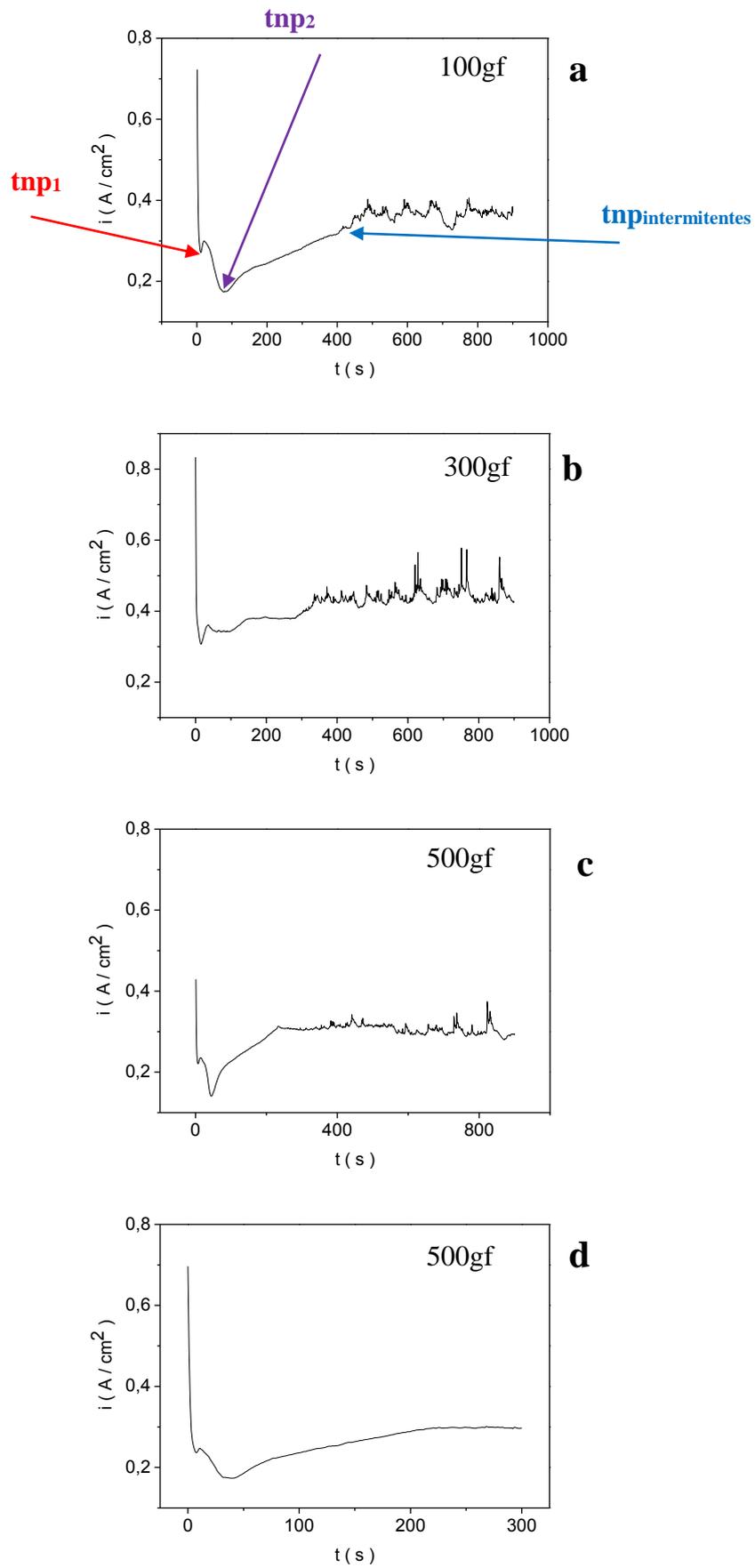


Figura 14 Transientes de corrente de amostras de Ti indentadas com força de a) 100 gf, b) 300 gf, c) 500 gf, polarizadas 15 minutos e d) 500 gf, polarizada 5 minutos.

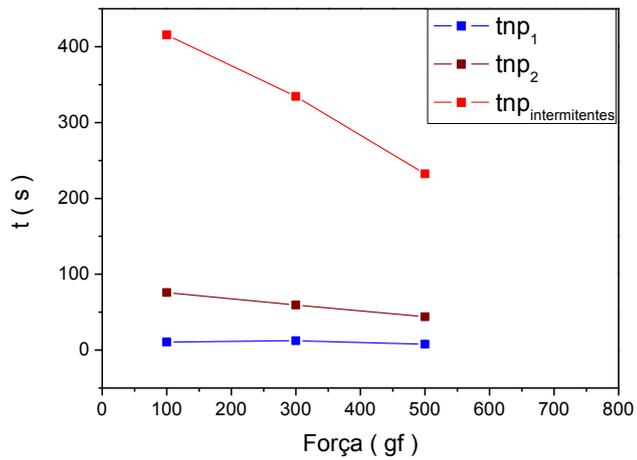


Figura 15 Tempo de nucleação de pites (tnp) versus força aplicada na indentação.

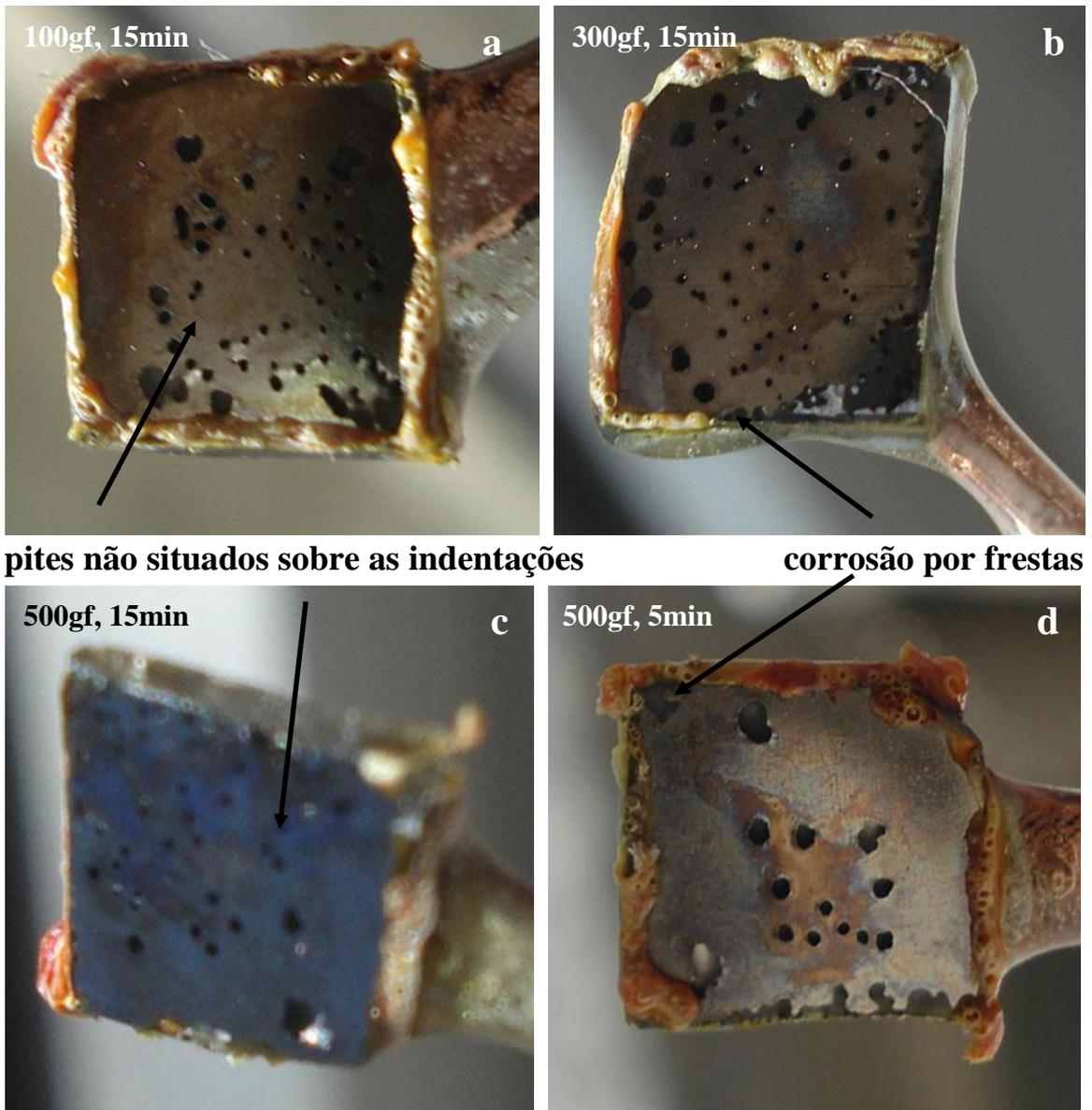


Figura 16 Fotografias das amostras de Ti indentadas com força única a) 100gf, b) 300gf, c) 500gf polarizadas por 15 minutos e d) 500gf, polarizadas por 5 minutos.

Na Figura 14 (a-d) se observa inicialmente uma rápida diminuição da corrente até um valor mínimo, sinalizado na Figura 14a por tnp_1 . Segundo Scheive [21] este comportamento indica a anodização barreira na superfície do Ti. Na sequência, o aumento da corrente aponta a quebra do óxido [24], nucleando pontos de corrosão, chamados de pites.

No estágio seguinte é observada uma diminuição da taxa de aumento da corrente. Segundo Frankel *et al.* [130], o crescimento estável é observado apenas quando a camada dos produtos de corrosão permanece intacta durante tempo suficiente, permitindo que se precipite um filme de sal na sua superfície do pite. A presença do filme de sal regula o transporte de íons através dos produtos de corrosão oclusos, garantindo a repassivação do pite. No estágio final são observadas oscilações no transiente, sinalizado por $tnp_{intermitentes}$, caracterizando o crescimento de pites estáveis, com um aumento de corrente em taxa ainda menor.

Experimentalmente, durante a nucleação dos pites, foi observada a formação de bolhas na superfície da amostra e, em seguida, um líquido vermelho saindo dos poros, confirmando a oxidação de $2Br^-$ em $Br_{2(líquido)} + 2e^-$. No decorrer do experimento essas bolhas se tornaram mais intensas, recobrando toda a superfície e, principalmente, entre a janela de epóxi/Ti.

A Figura 15 apresenta a relação entre o tempo de nucleação de pites (tnp) e a força aplicada na indentação em amostras polarizadas em 1M NaBr, 2,5V ($E_{(Ag/AgBr)}$), por 15 minutos, a 25°C Na interpretação desta figura não é possível relacionar o tempo da primeira nucleação de pites (tnp_1) com a força aplicada, porém o tempo dos segundo e terceiro eventos de nucleação de pites (tnp_2 e $tnp_{intermitente}$) apontam uma tendência de aumento em relação a diminuição da força das indentações. A partir do $tnp_{intermitente}$, as oscilações de baixa amplitude de corrente, indicam a nucleação, crescimento e rápida repassivação dos pites de forma generalizada, provavelmente em muitos lugares da superfície e não apenas nas indentações.

As fotografias apresentadas na Figura 16(a-d) mostram que as micro-deformações produzidas e os valores dos parâmetros envolvidos na polarização potencioestática da amostra não influenciaram a organização dos pites de acordo com o padrão das indentações. A escolha destes parâmetros consistiu em diminuir a força aplicada nas indentações e o tempo das polarizações, a fim de conduzir a corrosão por pites somente em locais onde as deformações foram produzidas. As superfícies mostradas na Figura 16 indicam a corrosão por pites no centro da amostra, mas principalmente, a intensa corrosão por frestas nas bordas da amostra. Além disso, deve ser ressaltado que estas superfícies sofreram tratamento térmico para alívio de tensão por somente 6 minutos, tempo insuficiente para eliminar as tensões mecânicas na superfície, em decorrência do polimento, de forma que essas tensões, juntamente com as deformações provenientes das indentações tenha influência na nucleação dos pites.

5.2.1.1 Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura de Amostras de Ti Polarizadas Potencialmente em NaBr

Para análise da topografia foram obtidas micrografias, em Microscópio Eletrônico de Varredura. A Figura 17 mostram micrografias da superfície de Ti com 16 indentações com força crescente, polarizada em 1M NaBr, 2,5V ($E_{(Ag/AgBr)}$), por 15 minutos a 25°C. A Figura 17(a-f) mostra regiões da amostra indentadas com 50 gf, 100 gf, 200 gf e 300 gf.

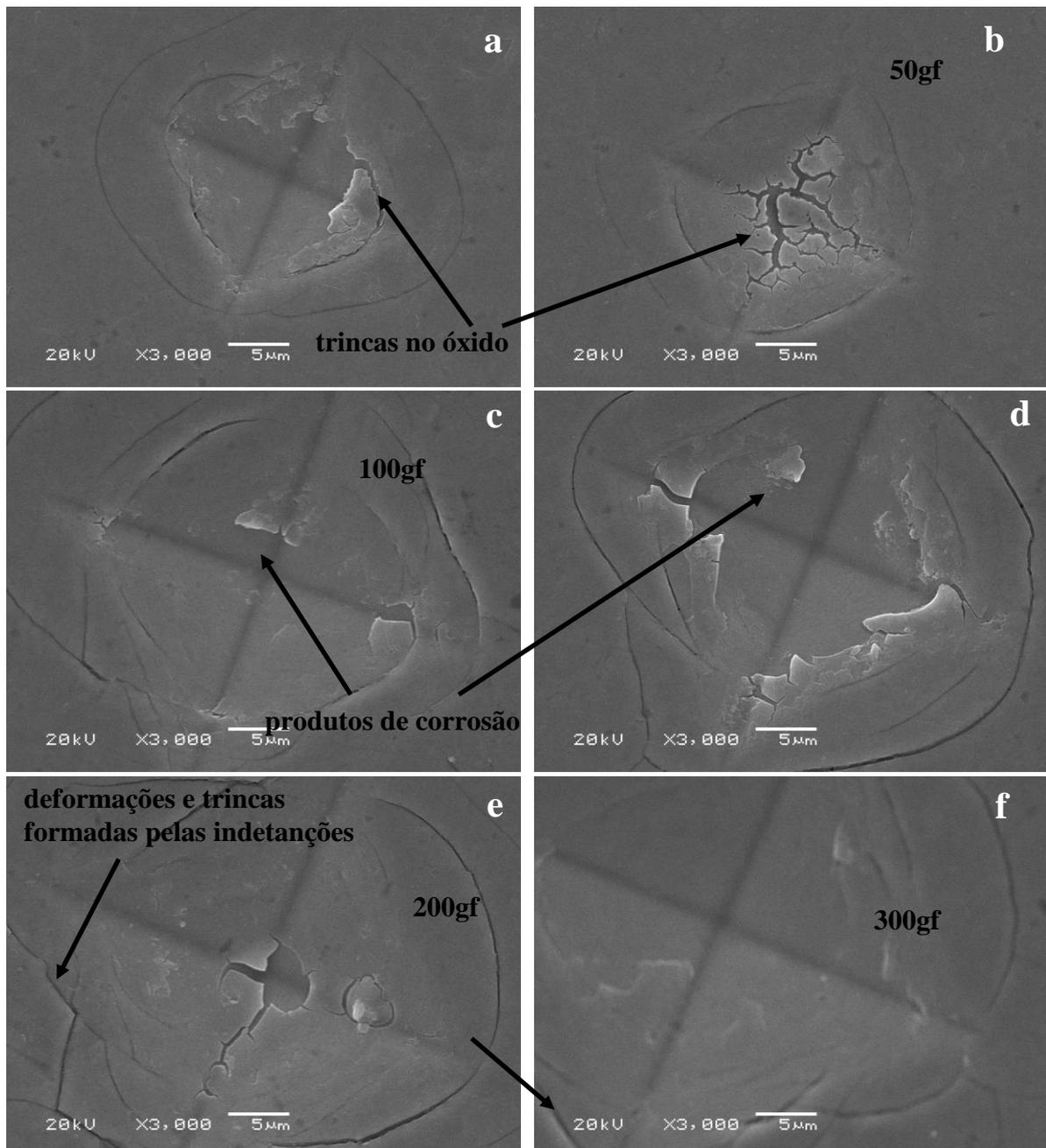


Figura 17 Micrografias da amostra de Ti indentada com força crescente e corroída por pites, em região de indentação a) e b) 50gf, c) e d) 100gf, e) 200gf e d) 300gf.

Na Figura 17 se observam sinais de nucleação de pites, preferencialmente no centro das indentações ao invés de regiões de trincas e de deformações na borda das indentações.

As micrografias da Figura 18 mostra a superfície da amostra com 16 indentações em força única de 100gf e polarizada em 1M NaBr, 2,5V ($E_{(Ag/AgBr)}$), por 15 minutos.

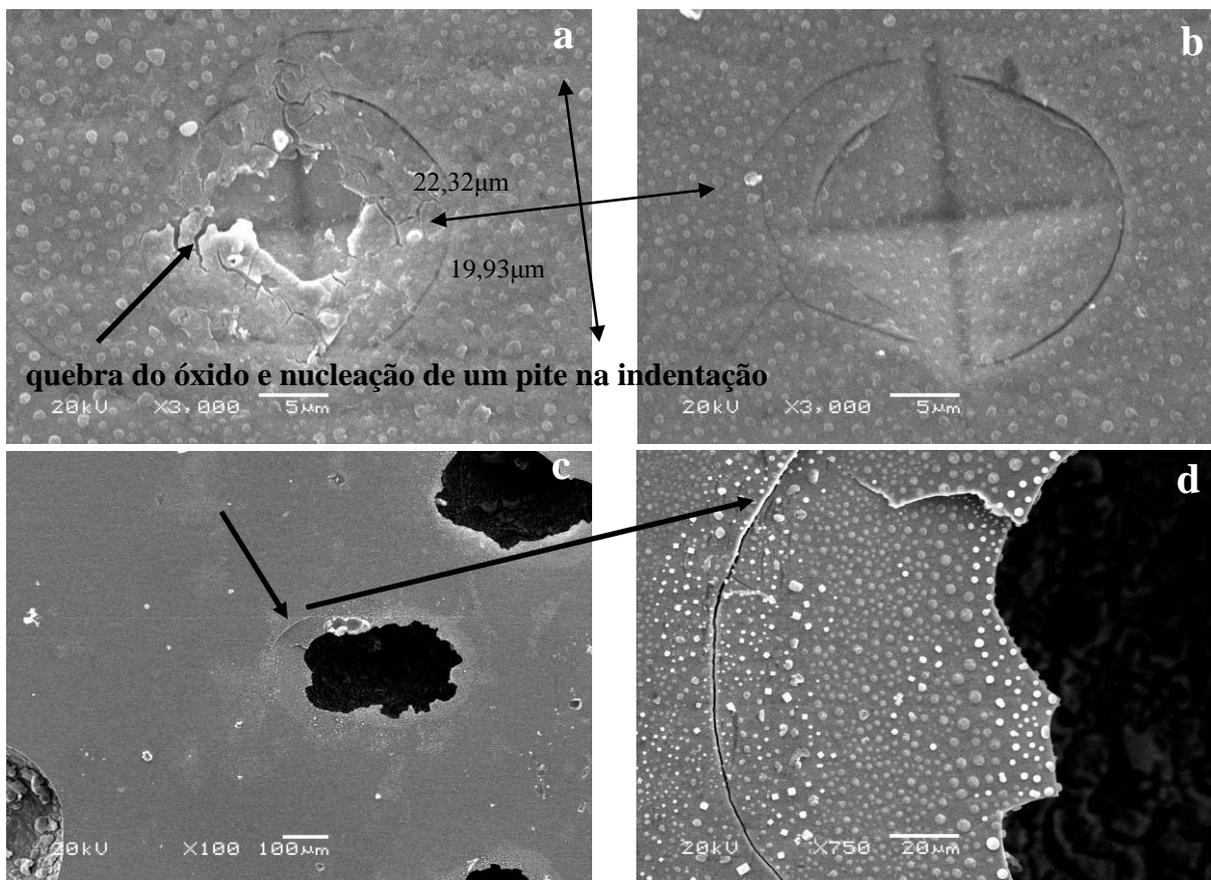


Figura 18 Micrografias de uma amostra de Ti indentada com força 100gf em regiões de indentação a), c), d) com corrosão por pites e b) sem pites.

As indentações provocadas na superfície da amostra podem ou não ser pontos de nucleação de pites, conforme é visto na Figura 18(a, b), respectivamente. Considerando os parâmetros propostos na polarização potenciostática, a ruptura mecânica do filme passivo e a deformação da superfície do metal não têm controle sobre o início da corrosão localizada.

A Figura 18c apresenta a nucleação e crescimento de um pite sobre uma indentação. Observa-se o crescimento lateral do pite, com a presença de um óxido remanescente que protege a borda do pite. A Figura 18d (aumento da Figura 18c) mostra que a trinca formada na borda da indentação não teve papel importante na nucleação, pois permaneceu intacta.

De acordo com a literatura [19-21], as propriedades físicas e químicas do filme passivo têm forte influência na formação do pite e uma importância secundária no seu crescimento. Para o crescimento estável é preciso uma alta concentração de íons agressivos e um baixo pH dentro do pite para produzir condições agressivas no local e obstruir a repassivação, assim, o pite crescerá em profundidade, mantendo a região perto da borda protegida pelo filme passivo remanescente.

Na Figura 19c é observado que o crescimento lateral do pite, em torno de $300\mu\text{m}$, é maior que o diâmetro das indentações, em torno de $20\mu\text{m}$. Neste caso, o crescimento lateral indica que não houve a precipitação da camada de sal nas paredes laterais do pite, assim, o crescimento neste local é similar ao dos pites metaestáveis, onde ocorre apenas o primeiro estágio do desenvolvimento, sem um filme de sal no interior do pite. Porém, o objetivo deste estudo é, simultaneamente, organizar a nucleação dos pites, segundo o padrão das indentações, limitar o crescimento lateral e forçar o crescimento do pite em profundidade.

A Figura 19 apresenta a superfície de uma amostra indentada, com 16 indentações, com força única de 300gf e polarizada potenciostaticamente por 15 minutos.

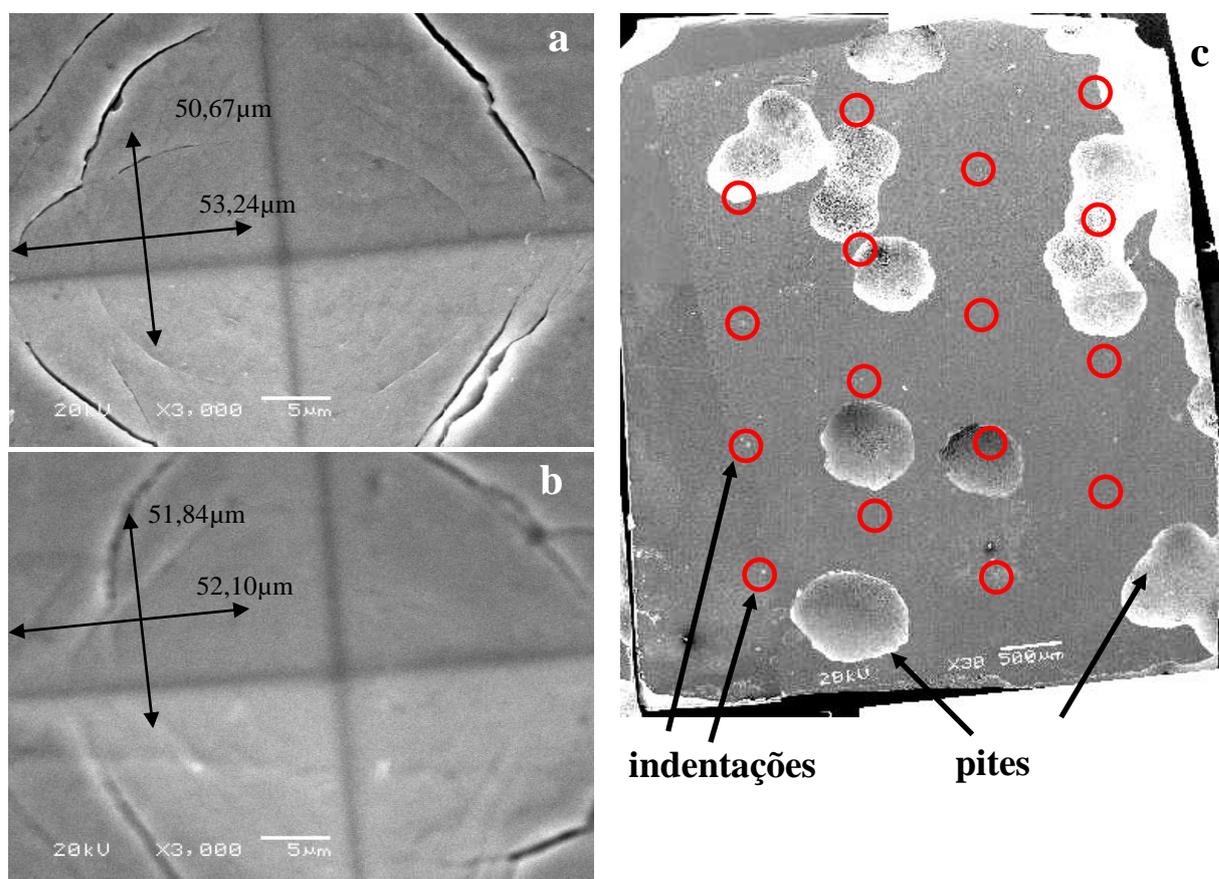


Figura 19 Micrografias de uma amostra de Ti indentada com força 300gf e corroída por pites a), b) em regiões de indentação e c) em um panorama geral.

A Figura 19c mostra que a nucleação e crescimento dos pites não segue ao padrão das indentações (sinalizados com um círculo). Observa-se que o crescimento lateral do pite é circular, com diâmetro em torno de $750\mu\text{m}$, enquanto que o diâmetro das indentações é em torno de $50\mu\text{m}$, nas Figuras 19(a, b). Os resultados indicam, igualmente ao observado na Figura 18c, uma forte relação de diâmetro do pite, em torno de 15 maior que o diâmetro das indentações.

Na Figura 20 estão as micrografias da superfície de uma amostra com 16 indentações com força de 500gf e polarizada potenciostaticamente em 2,5V ($E_{(Ag/AgBr)}$), por 15 minutos.

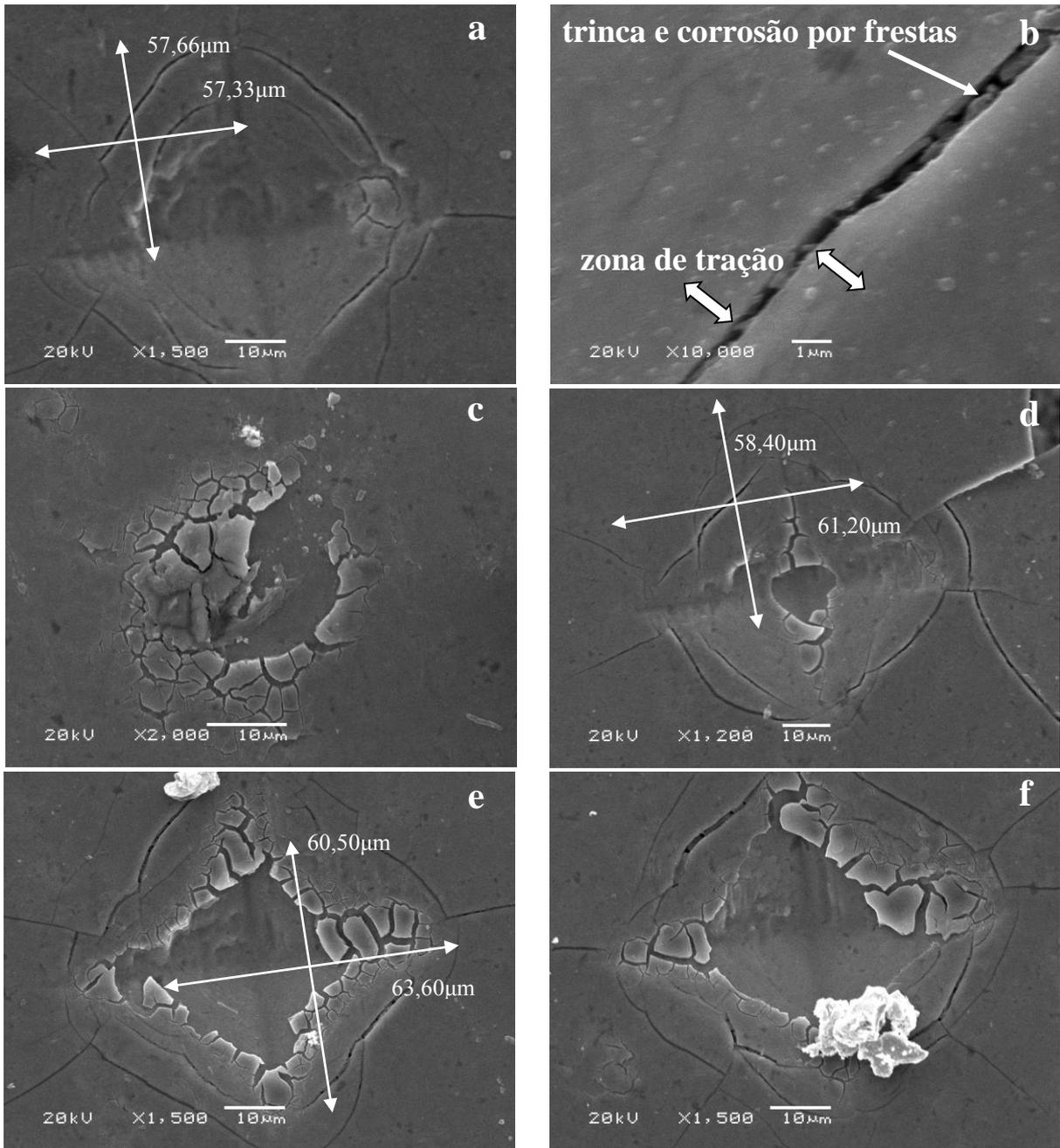


Figura 20 Micrografias de uma amostra de Ti indentada com força de 500gf e polarizada potenciostaticamente em 1M NaBr, 2,5V ($E_{(Ag/AgBr)}$), por 15 minutos.

A Figura 20(a, d, e, f) e (c) apresenta quebra do óxido e a nucleação de pites sobre um local com e sem indentação, respectivamente. Na Figura 20b é destacada a deformação em torno da indentação e uma trinca no óxido devida à tração nas regiões adjacentes. No interior da trinca é observado indícios de corrosão por frestas.

5.2.2 Polarização potenciodinâmica do Ti (Corrosão por pites) em NaBr

No estudo das polarizações potencioestáticas de amostras tratadas termicamente por 6 minutos, a 760°C, para alívio de tensões, não foi possível estabelecer uma relação entre a ocorrência dos pites e as indentações na superfície do Ti. Desta forma foram realizadas polarizações potenciodinâmicas em diferentes condições de acabamento superficial, temperaturas e concentrações de NaBr, com o finalidade de conhecer o comportamento do Ti na corrosão por pites e estabelecer um valor de potencial mais próximo ao potencial de nucleação dos pites, nos diferentes parâmetros aplicados.

Nessa etapa, amostras de Ti foram lixadas e polidas até 1µm e tratadas termicamente por 2 horas e 15 minutos, a 760°C, com aquecimento e resfriamento no forno. O tratamento térmico foi mais longo que o aplicado anteriormente, sugerindo um maior alívio de tensões, entre o polimento e a deformação na região da indentação.

As polarizações potenciodinâmicas foram realizadas com velocidade de varredura de 1mV.s⁻¹, em apenas um ciclo no sentido anódico. O equipamento foi primeiramente ajustado com potencial inicial de +0,85V ou +1V ($E_{(Ag/AgBr)}$), até o potencial final de +3,5V ($E_{(Ag/AgBr)}$). Porém, ao ser atingido o potencial de nucleação do pite (E_{pite}), este novo valor foi ajustado, fazendo com que o ciclo retornasse a condição de repassivação do metal (E_{rep}), valor também reajustado no equipamento. Os potenciais de pite (E_{pite}) e de repassivação (E_{rep}) observados estão indicados nos voltamogramas, na Figura 21 e as setas indicam o sentido do ciclo.

5.2.2.1 Diminuição da temperatura de 25°C para 20°C ou 15°C para avaliar a real influência dos parâmetros testados e a influência da diminuição da concentração de íons brometo no potencial de nucleação de pites

As polarizações potenciodinâmicas foram realizadas a 20°C ou 15°C, possibilitando assim avaliar, fundamentalmente, a influência da concentração dos íons brometo e das deformações provocadas pelas indentações na nucleação e crescimento de pites em Ti.

Amostras de Ti tratadas termicamente a 760°C por 2 horas e 15 minutos e indentadas com 16 indentações em força única de 50gf, 100gf, 300gf e 500gf foram polarizadas potenciodinamicamente. As Figuras 21, 22 e 23 apresentam, respectivamente, as voltametrias cíclicas obtidas em 1M NaBr, 0,5M NaBr e 0,1M NaBr, em meio com oxigênio e sem agitação. A partir dos valores observados nos voltamogramas, foram montadas as Tabela 3 e 4, que apresentam, respectivamente, o valor do potencial de nucleação do pite (E_{pite}) e o valor do potencial de repassivação (E_{rep}), de acordo com força aplicada na indentação. A Figura 24 mostra a relação do potencial de nucleação de pites (E_{pite}) *versus* força aplicada na indentação.

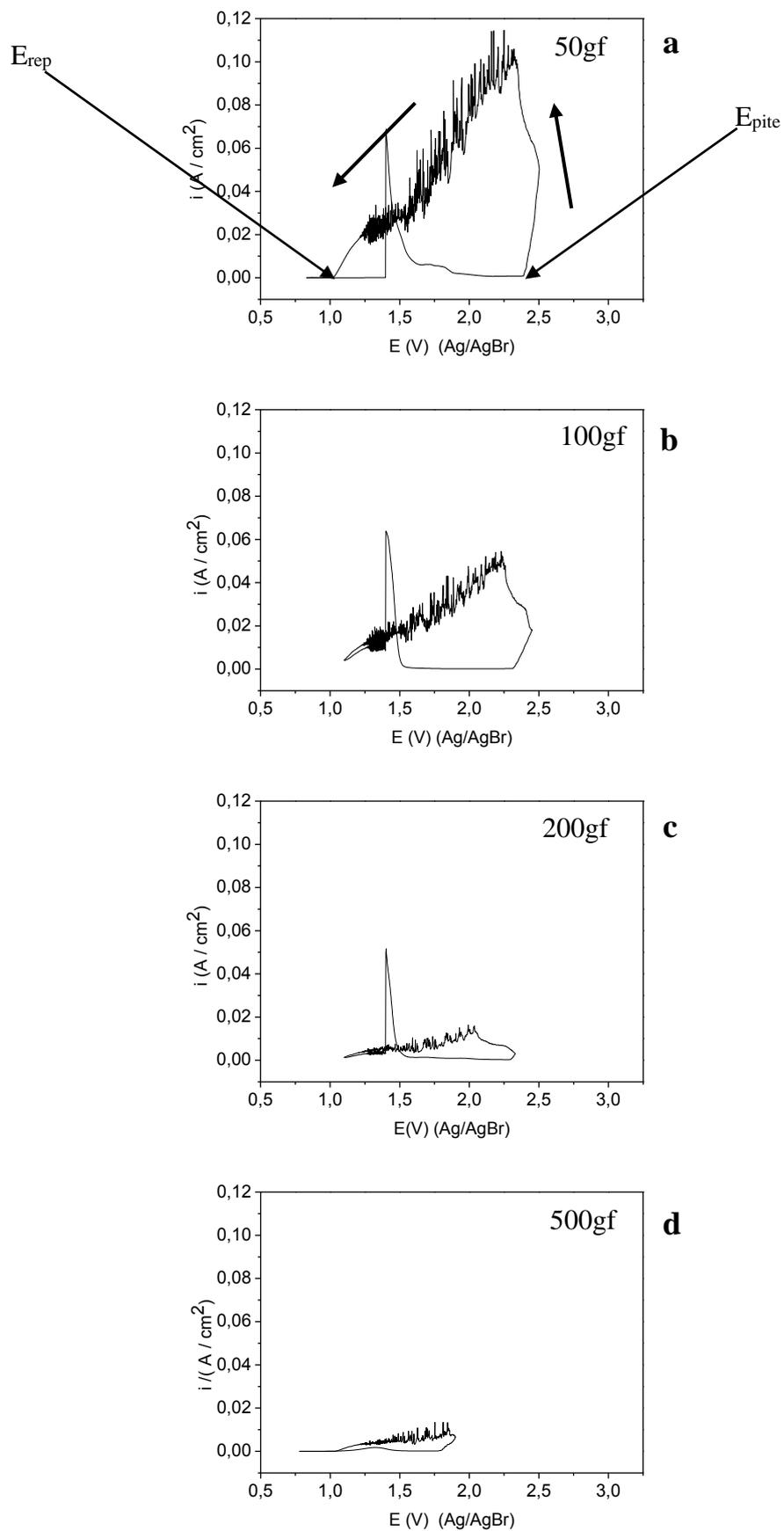


Figura 21 Voltamogramas de amostras de Ti indentadas com força de a) 50gf, b) 100gf, c) 300gf e d) 500gf, polarizadas em 1M NaBr, a 20°C.

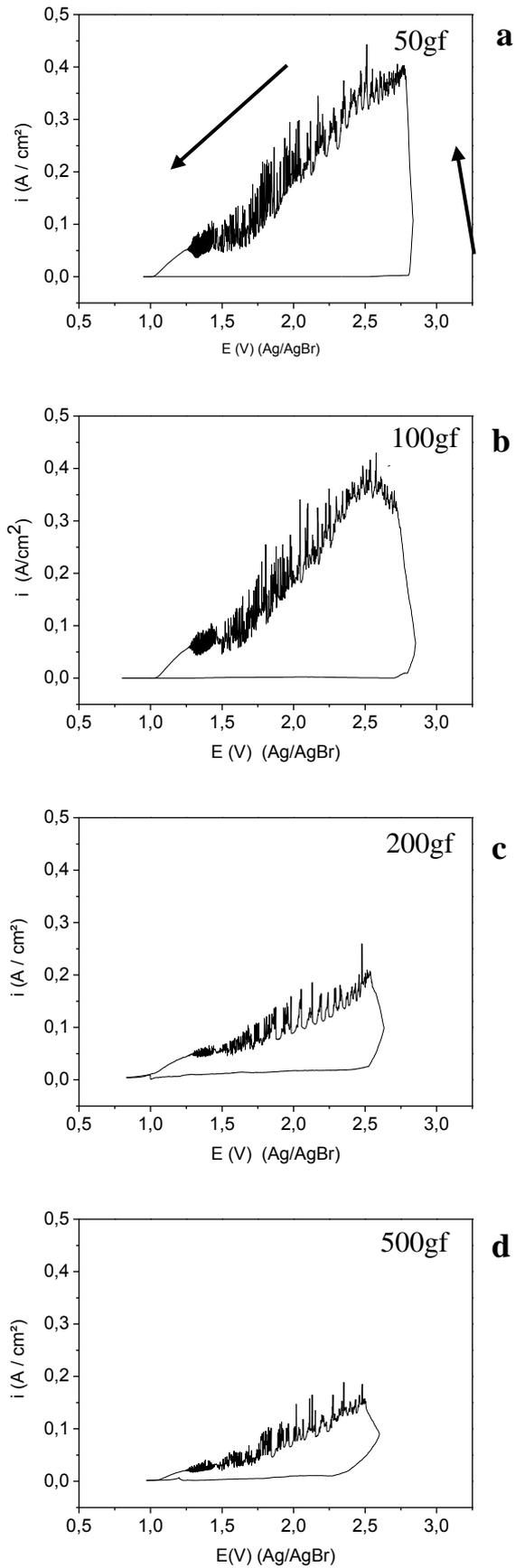


Figura 22 Voltamogramas de amostras de Ti indentadas com força de a) 50gf, b) 100gf, c) 300gf e d) 500gf, polarizadas em 0,5M NaBr, a 20°C.

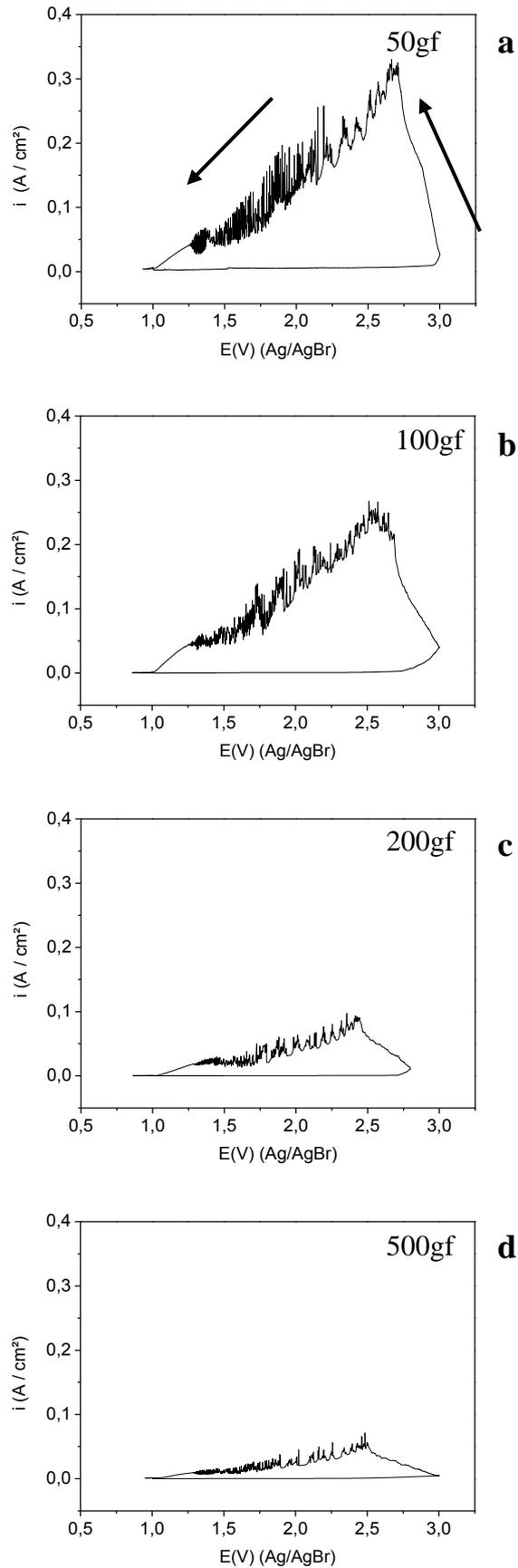


Figura 23 Voltamogramas de amostras de Ti indentadas com força de a) 50gf, b) 100gf, c) 300gf e d) 500gf, polarizadas em 0,1M NaBr, a 20°C.

Tabela 3 Influência da força aplicada na indentação no potencial de nucleação do pite.

Força aplicada (gf)	$E_{\text{pite}}(\text{V})(E_{(\text{Ag}/\text{AgBr})})$ 1M NaBr	$E_{\text{pite}}(\text{V})(E_{(\text{Ag}/\text{AgBr})})$ 0,5M NaBr	$E_{\text{pite}}(\text{V})(E_{(\text{Ag}/\text{AgBr})})$ 0,1M NaBr
50	2,39	2,80	2,96
100	2,32	2,70	2,82
300	2,28	2,52	2,68
500	1,78	2,31	2,59

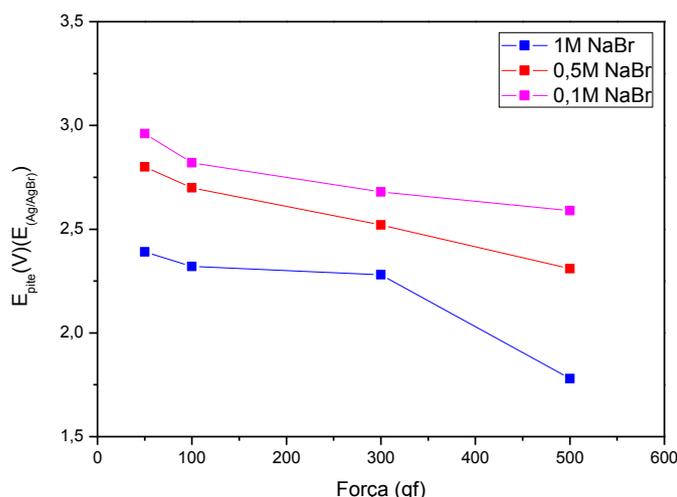


Figura 24 Potencial de nucleação de pites (E_{pite}) versus força aplicada na indentação.

Tabela 4 Influência da força aplicada na indentação no potencial de repassivação.

Força aplicada (gf)	$E_{\text{rep}}(\text{V})(E_{(\text{Ag}/\text{AgBr})})$ 1M NaBr	$E_{\text{rep}}(\text{V})(E_{(\text{Ag}/\text{AgBr})})$ 0,5M NaBr	$E_{\text{rep}}(\text{V})(E_{(\text{Ag}/\text{AgBr})})$ 0,1M NaBr
50	1,00	1,01	1,00
100	Interrupção prematura do teste	1,01	1,00
300	Interrupção prematura do teste	1,00	1,00
500	1,01	1,00	1,00

Nas Figuras 21-23 são observadas, no sentido anódico da polarização, a nucleação e crescimento dos pites em potenciais entre o E_{pite} e o potencial de retorno. Na Figura 21(a-d), ocorre um pico em 1,4V ($E_{(\text{Ag}/\text{AgBr})}$), que indica a reação a oxidação do bromato $2\text{BrO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e}^- \rightarrow \text{Br}_2(\text{l}) + 6\text{H}_2\text{O}$, com potencial de $E(\text{V}) = +1,48$ ($E_{\text{ENH}} = 1,40867$ ($E_{(\text{Ag}/\text{AgBr})}$) [125].

No sentido catódico da polarização, a densidade de corrente atinge um valor máximo, seguida pela redução até o potencial de repassivação da amostra, próximo a 1V ($E_{(\text{Ag}/\text{AgBr})}$). Os resultados na Tabela 4 mostram que a concentração do NaBr e as deformações ocasionadas pelas indentações não interferem no potencial de repassivação, pois, como mostrado na literatura [18] este potencial depende de características do material e da taxa de varredura.

A Figura 24, construída a partir da Tabela 3, mostra que o aumento do potencial de nucleação de pites está inversamente relacionado com o aumento da força da indentação aplicada e o aumento da concentração dos íons brometo.

Foram realizadas também polarizações potenciodinâmicas a 15°C em superfícies de Ti com 16 indetações. A Figura 25(a-c) apresenta, respectivamente, os voltamogramas realizados em amostras indentadas com 100gf, polarizadas em 1M NaBr e em amostras indentadas com 50gf, polarizadas em 1M NaBr e em amostras indentadas com 50gf, polarizadas em 0,5M NaBr e 0,1M NaBr, a 15°C.

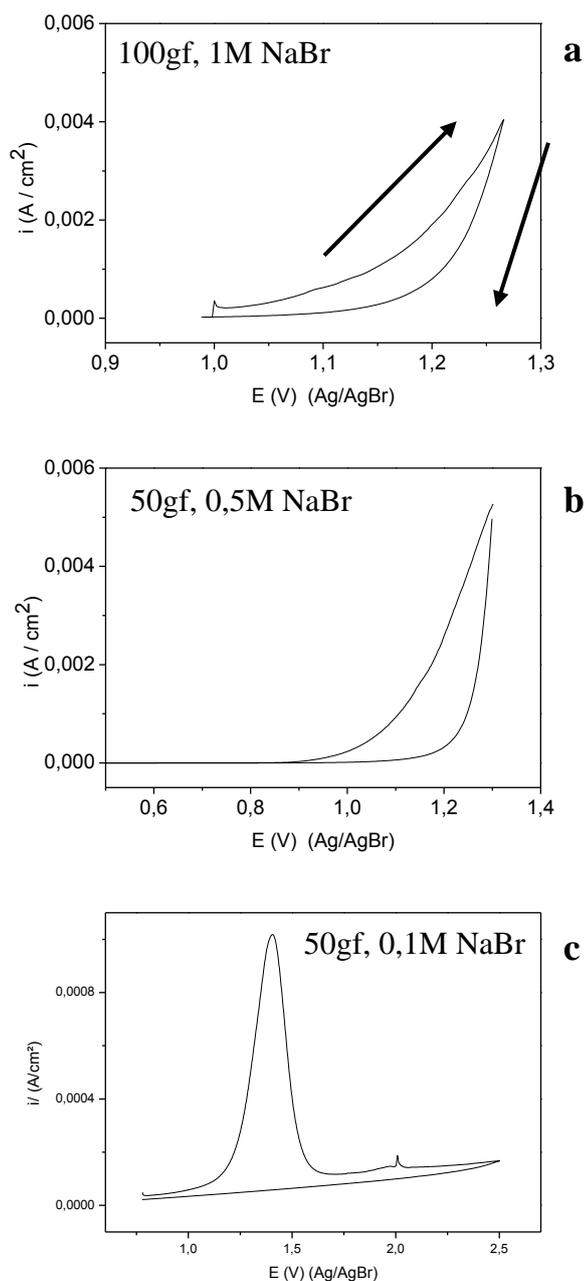


Figura 25 Voltamogramas de amostras de Ti indentadas com força a) 100gf e polarizada em 1M NaBr e 50gf, polarizadas em a) 0,5M NaBr e b) 0,1M NaBr, a 15°C.

Experimentalmente, nos voltamogramas da Figura 25, tão logo percebido que as amostras apenas anodizavam, um novo potencial de volta foi reajustado no equipamento, fazendo com que o ciclo retornasse ao potencial de repassivação (E_{rep}). A Tabela 5 apresenta a influência da diminuição da temperatura *versus* a condição superficial final das amostras.

Tabela 5 Influência da temperatura na condição final de amostras de Ti indentadas e polarizadas em 1M NaBr, 0,5M NaBr e 0,1M NaBr, $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, a 15°C .

Força aplicada (gf)	T($^{\circ}\text{C}$)	[Br $^{-}$]	Condição final
100	15	1M	NÃO PITOU
50	15	0,5M	NÃO PITOU
50	15	0,1M	NÃO PITOU

Os fenômenos de polarização assumem grande importância na cinética dos processos de corrosão eletroquímica e, particularmente, no sentido da polarização catódica, buscando proteger o metal contra a corrosão. Dentre os parâmetros já citados, tais como a velocidade de varredura, concentração do eletrólito e condição superficial da amostra, também a variação da temperatura tem grande influência nos fenômenos de polarização e passivação de um metal.

Na diminuição da temperatura há uma despolarização até atingir a temperatura crítica onde não é mais observada a corrosão do metal. Desta forma, os resultados apresentados na Tabela 5 indicam que, amostras de Ti tratadas termicamente para alívio de tensões e indentadas com força de 100gf e 50gf, polarizadas em 1M NaBr, 0,5M NaBr e 0,1M NaBr com velocidade de varredura de $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ possuem a nucleação de pites inibida a 15°C .

5.2.2.2 Influência da diminuição do número de indentações na superfície do Ti no potencial de nucleação de pites

Para verificar a influência da deformação causada pela força da indentação na nucleação de pites, foram preparadas amostras de Ti tratadas termicamente a 760°C por 2 horas e 15 minutos com apenas uma indentação no centro. As amostras foram polarizadas potenciostaticamente a $1\text{mV}/\text{s}$, em diferentes concentrações de eletrólito.

A Figura 26 (a, b) apresenta, respectivamente, os voltamogramas de amostras de Ti com aplicação de uma indentação de força 100gf, polarizadas em 1M NaBr e 0,1M NaBr, em meio com oxigênio e sem agitação e a Figura 26c apresenta o voltamograma de uma amostra com uma indentação de força 50gf, polarizada em 0,1M NaBr, a 20°C . A Tabela 6 apresenta os valores dos potenciais de nucleação de pite (E_{pite}) *versus* força aplicada na indentação e concentração de NaBr e a Tabela 7 apresenta o valor do potencial de repassivação (E_{rep}).

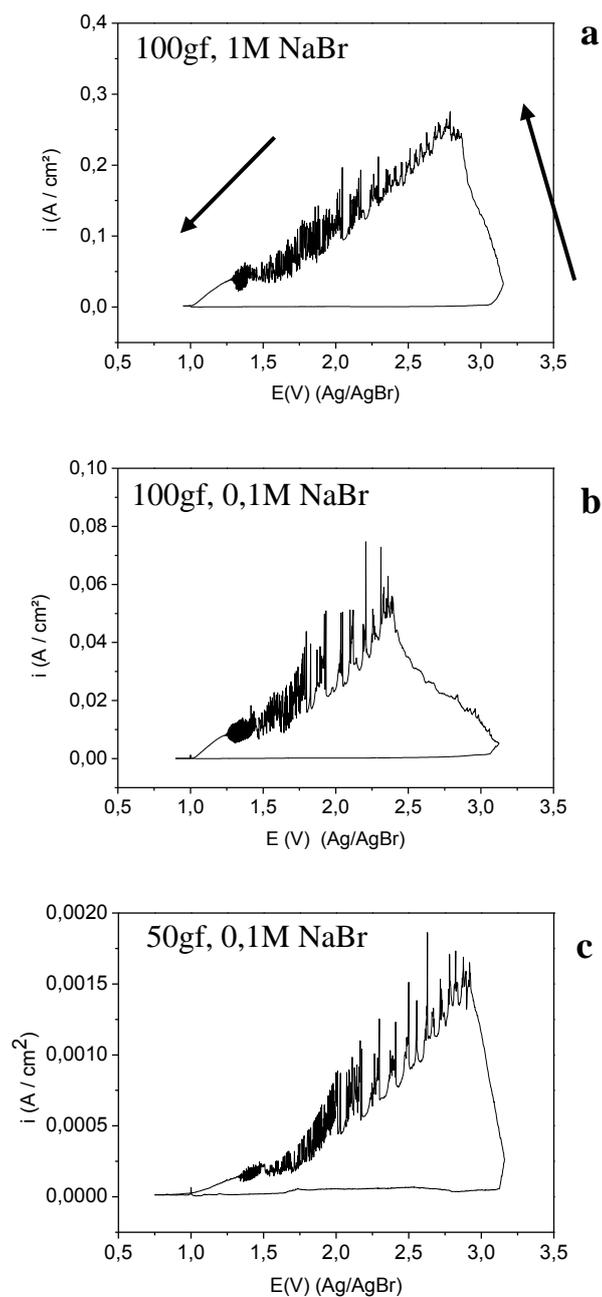


Figura 26 Voltamogramas de amostras de Ti com apenas uma indentação de força 100gf, polarizadas em a) 1M NaBr, b) 0,1M NaBr e c) com apenas uma indentação de força 50gf, polarizada em 0,1M NaBr, a 20°C.

Tabela 6 Influência da força aplicada na indentação no potencial de nucleação do pite, em diferentes concentrações NaBr.

Força aplicada (gf)	$E_{\text{pite}}(\text{V})(E_{(\text{Ag}/\text{AgBr})})$ 1M NaBr	$E_{\text{pite}}(\text{V})(E_{(\text{Ag}/\text{AgBr})})$ 0,1M NaBr
100	3,04	3,06
50	-	3,12

Tabela 7 Influência da força aplicada na indentação no potencial de repassivação, em diferentes concentrações NaBr.

Força aplicada (gf)	$E_{rep}(V)(E_{(Ag/AgBr)})$. 1M NaBr	$E_{rep}(V)(E_{(Ag/AgBr)})$. 0,1M NaBr
100	1,00	1,00
50	-	1,00

Os resultados da Tabela 6 mostraram que a diminuição da concentração de NaBr, em polarizações potenciodinâmicas de amostras com apenas uma indentação com força de 100gf, tem influência num ligeiro aumento do potencial de nucleação do pite (E_{pite}). Nas polarizações em 0,1M NaBr foi observado um aumento do E_{pite} relacionado à diminuição da força da indentação de 100gf para 50gf. Com base nos resultados da Tabela 7 é possível concluir, novamente, que a variação desses parâmetros não interferiu no potencial de repassivação do Ti, em torno de 1V ($E_{(Ag/AgBr)}$).

Em comparação com os valores mostrados na Tabela 3, obtidos em superfícies de Ti com 16 indentações, se nota na Tabela 6, potenciais de nucleação de pite em valores maiores, apontando uma relação inversa entre a quantidade indentações e o potencial de nucleação de pite (E_{pite}).

5.2.2.3 Influência da condição superficial de amostras de Ti sem indentações, no potencial de nucleação de pites

As polarizações potenciodinâmicas em amostras de Ti sem indentações teve como finalidade verificar a influência da concentração dos íons brometo no potencial de nucleação de pite em superfícies sem deformação proveniente das indentações. Amostras de Ti lixadas, polidas, tratadas termicamente a 760°C, por 2 horas e 15 minutos e não indentadas foram polarizadas potenciodinamicamente com velocidade de varredura de 1mV/s, num intervalo de potencial entre +1V ($E_{(Ag/AgBr)}$) até o potencial de nucleação de pites. As voltametrias da Figura 27(a-c) foram realizadas em eletrólitos de concentração 1M NaBr, 0,5M NaBr e 0,1M NaBr, respectivamente, em meio com oxigênio e sem agitação e temperatura de 25°C. A Tabela 8 apresenta os potenciais de nucleação de pites, obtidos a partir da Figura 27.

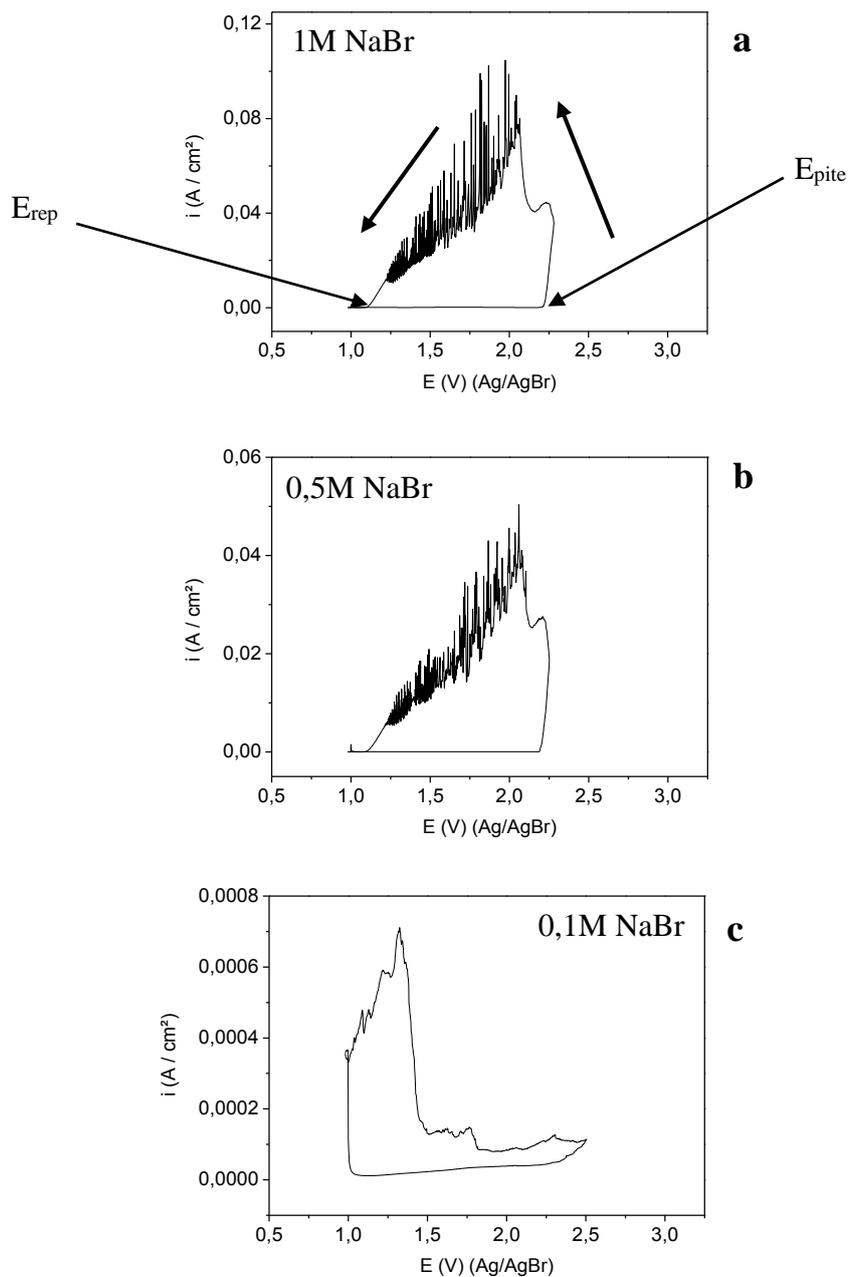


Figura 27 Voltamogramas de amostras de Ti não indentadas, polarizadas em a) 1M NaBr, b) 0,5M NaBr e c) 0,1M NaBr, a 25°C.

Tabela 8 Influência da concentração de íons brometo no potencial de nucleação dos pites.

[Br ⁻]	E _{pite} (V) (E _(Ag/AgBr))
1M	2,18
0,5M	2,20
0,1M	2,37

A Tabela 8 mostra um aumento no potencial de nucleação dos pites relacionado com a redução da concentração de NaBr, em amostras tratadas termicamente por 2h e 15 minutos.

Na tabela 8 são apresentados potenciais menores que o valor de 2,5V ($E_{(Ag/AgBr)}$), aplicado no primeiro conjunto, em amostras de Ti, previamente tratadas termicamente por 6 minutos. Um valor de potencial próximo ao de nucleação de pites, aplicado na polarização potencioestática do segundo conjunto, por tempo suficiente até a nucleação de pites, sugere uma corrosão mais definida localmente, ao invés de uma corrosão de forma generalizada. A polarização potenciodinâmica em temperatura de 20°C apresentou um maior potencial de nucleação de pites ($E_{píte}$), indicando um maior grau de dificuldade para a nucleação dos pites.

5.2.3 Polarização potencioestática do Ti em NaBr

5.2.3.1 Influência da condição superficial de Ti na corrosão por pites a 25°C

A Figura 28a apresenta o transiente de corrente de uma amostra de Ti em condições “como recebida” de tratamento superficial, polarizada em 1M NaBr, 1,6V ($E_{(Ag/AgBr)}$), a 25°C, por tempo até a nucleação de pites. A Figura 28b apresenta o transiente de corrente de uma amostra de Ti lixada, polida, tratada termicamente a 760°C por 2 horas e 15 minutos, sem indentações, polarizada em 1M NaBr, 2,2V ($E_{(Ag/AgBr)}$), a 25°C, até a nucleação de pites.

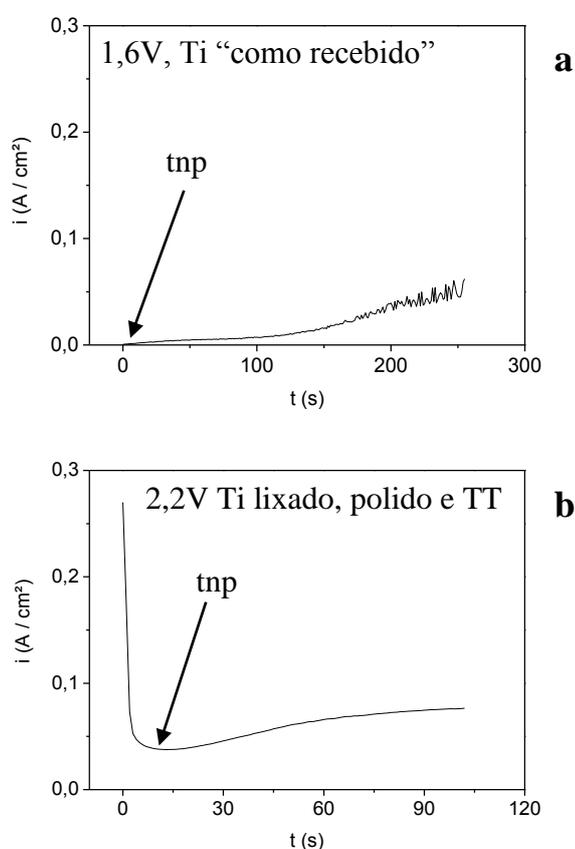


Figura 28 Transiente de corrente de uma amostra de Ti a) “como recebida”, polarizada em 1M NaBr, 1,6V ($E_{(Ag/AgBr)}$) e b) polida, tratada termicamente e sem indentações, polarizada em 1M NaBr, 2,2V ($E_{(Ag/AgBr)}$), a 25°C.

Na Figura 29 estão os transientes de corrente de amostras de Ti tratadas termicamente a 760°C, por 2 horas e 15 minutos e indentadas com 16 indentações de 500gf, polarizadas em 1M NaBr (Figura 29a), 0,5M NaBr (Figura 29b) e 0,1M NaBr (Figura 29c), 2,2V ($E_{(Ag/AgBr)}$), a 25°C. A Tabela 9 apresenta a condição final das amostras de Ti, com ou sem indentações, polarizadas a 25°C.

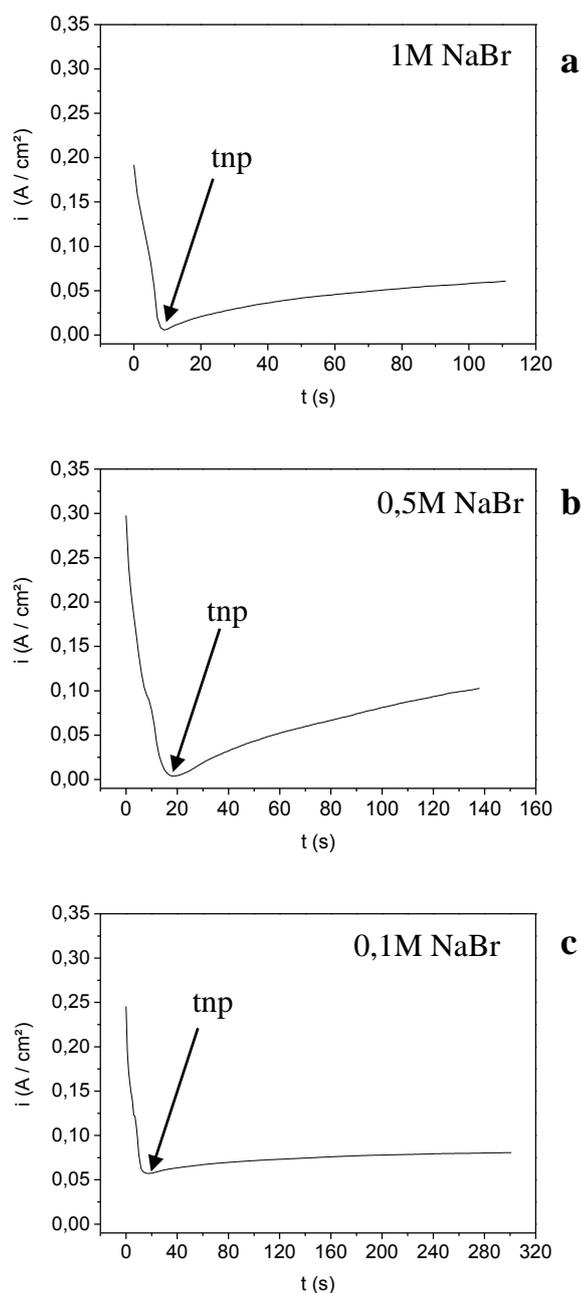


Figura 29 Transientes de corrente de amostras de Ti indentadas com força de 500gf e polarizadas em a) 1M NaBr, b) 0,5M NaBr e c) 0,1M NaBr, 2,2V ($E_{(Ag/AgBr)}$), a 25°C.

A Figura 28 mostra os transientes de corrente em superfícies de Ti como “recebida” ou com “alívio de tensões”, ambas sem indentações. Na Figura 28a se observa um aumento rápido da corrente, indicando uma instantânea corrosão por pites relacionada à deformação superficial da amostra. A Figura 28b mostra um tempo de nucleação de pites maior devido à diminuição dos sítios de nucleação dos pites, gerada pelo tratamento superficial proposto.

Na Figura 29 estão os transientes de corrente em amostras de Ti indentadas e polarizadas em 2,2V ($E_{(Ag/AgBr)}$). Vale lembrar que os primeiros resultados, na seção 5.2.1 foram obtidos em amostras tratadas termicamente por 6 minutos a 760°C, indentadas e polarizadas em 2,5V ($E_{(Ag/AgBr)}$), ambas as condições a 25°C. A Tabela 9 apresenta a condição final das amostras de Ti, polarizadas nas Figuras 28 e 29, em função do tratamento superficial, da concentração de íons brometo e do potencial aplicado.

Tabela 9 Influência do tratamento superficial em amostras de Ti e da concentração dos íons brometos na condição final da corrosão por pites, a 25 °C.

Condição inicial	Força aplicada (gf)	T(°C)	[Br ⁻]	E(V) ($E_{(Ag/AgBr)}$) aplicado	Condição final
“como recebido”	-	25	1M	1,6	PITOU
Polido e TT	-	25	1M	2,2	PITOU
Polido e TT	500	25	1M	2,2	PITOU
Polido e TT	500	25	0,5M	2,2	PITOU
Polido e TT	500	25	0,1M	2,2	PITOU

5.2.3.2 Diminuição da temperatura de 25°C para a 20°C para avaliar a real influência dos parâmetros testados na condição superficial de amostras de Ti

Na Figura 30 são apresentados os transientes de corrente de amostras de Ti tratadas termicamente a 760°C, por 2 horas e 15 minutos e indentadas com 16 indentações de 300gf, polarizadas em 1M NaBr (Figura 30a), 0,5M NaBr (Figura 30b) e 0,1M NaBr (Figura 30c), 2,5V ($E_{(Ag/AgBr)}$), a 20°C. A Tabela 10 mostra a condição final das amostras polarizadas, em função do tratamento superficial, concentração de íons brometo e potencial aplicado, a 25°C.

A Figura 31 mostra a relação do tempo de nucleação de pites (t_{np}) versus concentração dos íons brometo. Nessa figura estão indicados os tempos de nucleação de pites de amostras de Ti: “como recebida” e lixada, polida, tratada termicamente e sem indentações (da Figura 28); indentada com 500gf (Figura 29) e indentada com 300gf (Figura 30).

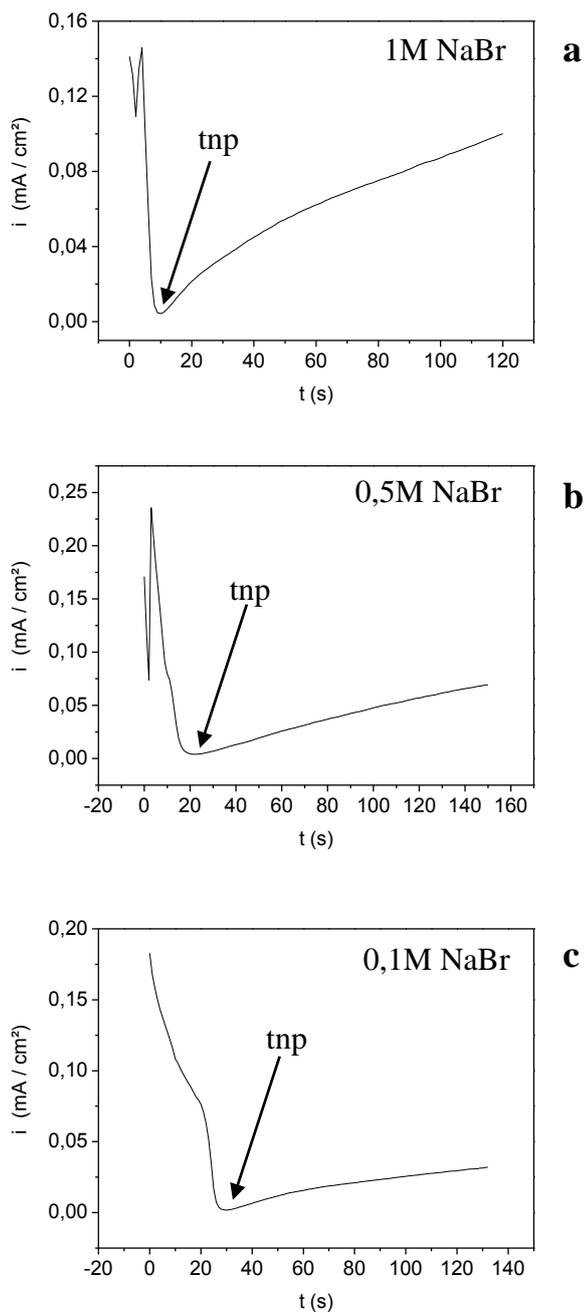


Figura 30 Transientes de corrente de amostras de Ti indentadas com força de 300gf, e polarizadas em a) 1M NaBr, b) 0,5M NaBr e c) 0,1M NaBr, 2,2V ($E_{(Ag/AgBr)}$), a 20°C.

Tabela 10 Influência da diminuição da temperatura para 20°C na condição final da corrosão por pites em amostras de Ti indentadas.

Força aplicada (gf)	T(°C)	[Br]	E(V)($E_{(Ag/AgBr)}$) aplicado	Condição final
300	20	1M	2,2	PITOU
300	20	0,5M	2,2	PITOU
300	20	0,1M	2,2	PITOU

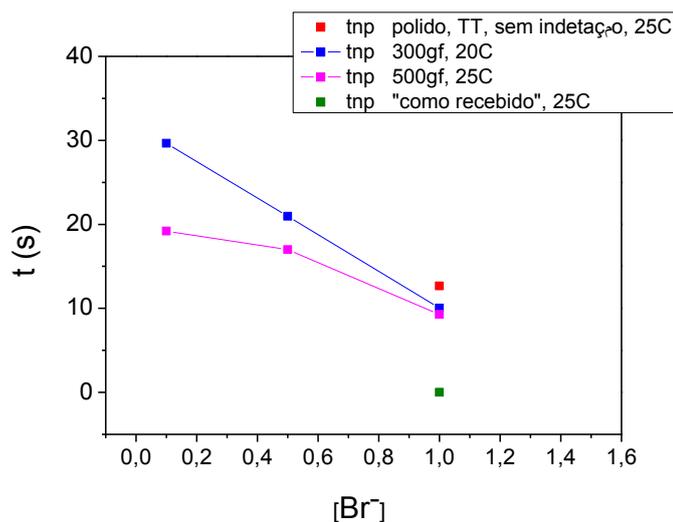


Figura 31 Tempo de nucleação de pites (t_{np}) *versus* concentração dos íons brometo.

As Tabelas 9 e 10 apresentam a corrosão por pites em amostras de Ti, em potencial de 2,2V ($E_{(Ag/AgBr)}$), a 25°C e 2,5V ($E_{(Ag/AgBr)}$), a 20°C. As Figuras 29 e 30 mostram um aumento no tempo da nucleação de pites relacionado à redução da concentração dos íons brometo de 1M NaBr para 0,5M NaBr. A comparação das duas figuras aponta uma diminuição do tempo de nucleação de pites ligada ao aumento da temperatura, conforme é mostrado na Figura 31.

A Figura 31 indica que não é possível relacionar o tempo de nucleação do pite (t_{np}) com a força das indetações de 300gf e 500gf, na corrosão por pites em amostras tratadas termicamente para alívio de tensão por 2 horas e 15 minutos e polarizadas em 1M NaBr, a 20°C e 25°C, respectivamente. Observa-se, inclusive, que o t_{np} é pouco maior na superfície, também tratada termicamente e que não foi indentada. Este comportamento evidencia que, em amostras de Ti sem tensões vindas do polimento, as deformações causadas pelas indetações não apresentam influência na nucleação do primeiro pite em solução de 1M NaBr. Provavelmente a presença de uma camada barreira formada em soluções mais concentradas em Br^- , antes da nucleação do pite, seja conveniente para produzir um filme passivo sobre a superfície tratada termicamente, aumentando a resistência a corrosão do Ti.

No entanto, em soluções menos concentradas de Br^- , a natureza do filme barreira não interfere nas deformações causadas na superfície indentada. Nesses casos, o tempo de nucleação de pites em amostras de Ti polarizadas em soluções 0,5M e 0,1M NaBr apresentam grande influência da deformação provocada pela indetação.

5.2.3.3 Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura de amostras de Ti polarizadas potenciostaticamente em NaBr

Na Figura 32 são apresentadas as micrografias, obtidas em MEV, de uma amostra de Ti lixada, polida, tratada termicamente e indentada com carga 300gf, após ser polarizada potenciostaticamente em 1M NaBr, com potencial de 2,2V ($E_{(Ag/AgBr)}$), a 25°C.

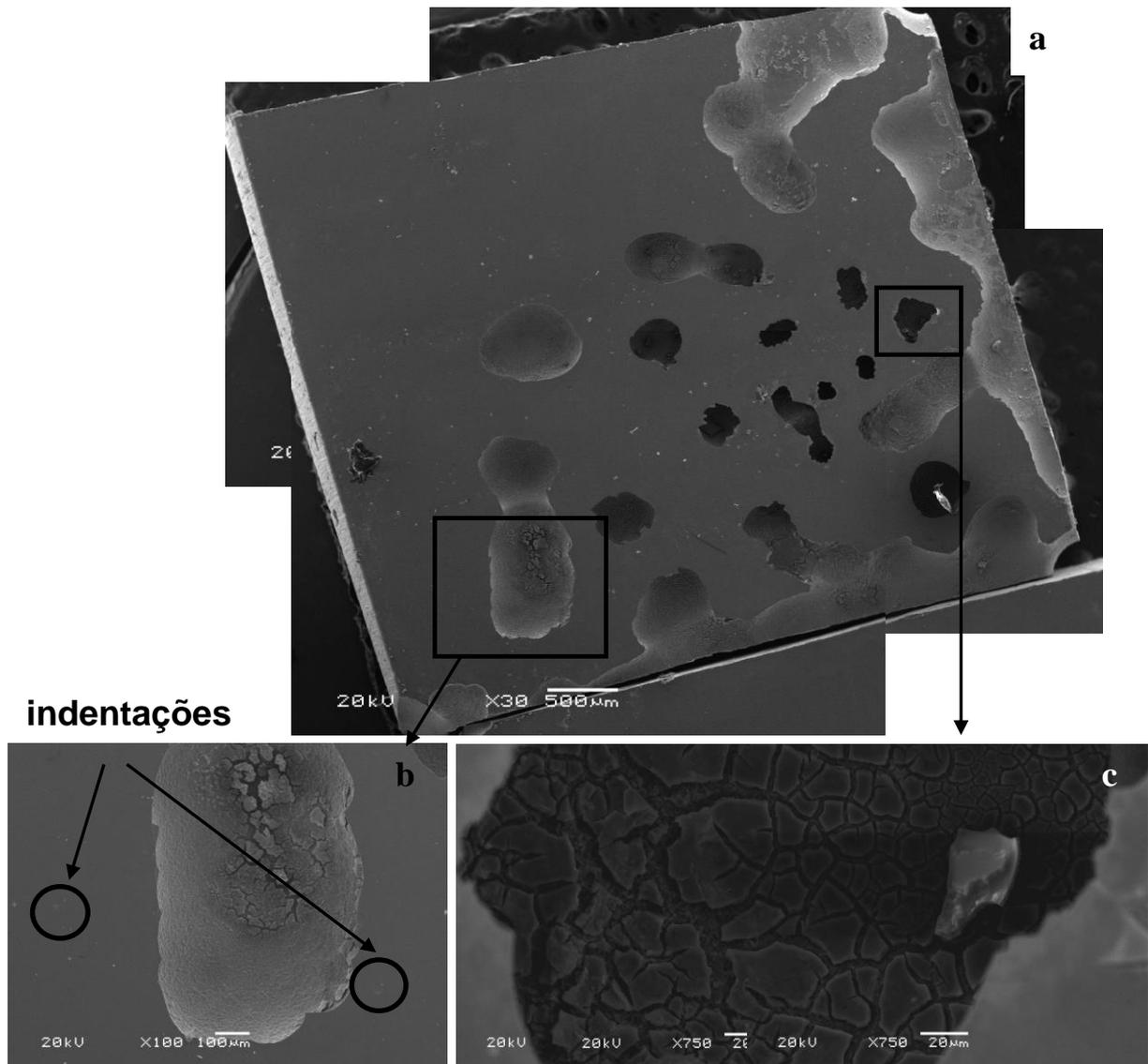


Figura 32 Micrografias de uma amostra de Ti indentada com força de 300gf e polarizada em 1M NaBr, 2,2V ($E_{(Ag/AgBr)}$), a 25°C.

Nas micrografias da Figura 32 estão em destaque regiões de nucleação e crescimento de pites, mostrando tanto o formato irregular das bordas de um pite na Figura 32c, quanto a união de pites com perímetros em formato aproximadamente circular, na Figura 30b.

A Figura 33 apresentam micrografias de uma amostra de titânio indentada com força de 300gf e polarizada em 0,5M NaBr, 2,2V ($E_{(Ag/AgBr)}$), a 25°C. Na Figura 33a estão indicados com círculos os locais onde foram feitas as indentações.

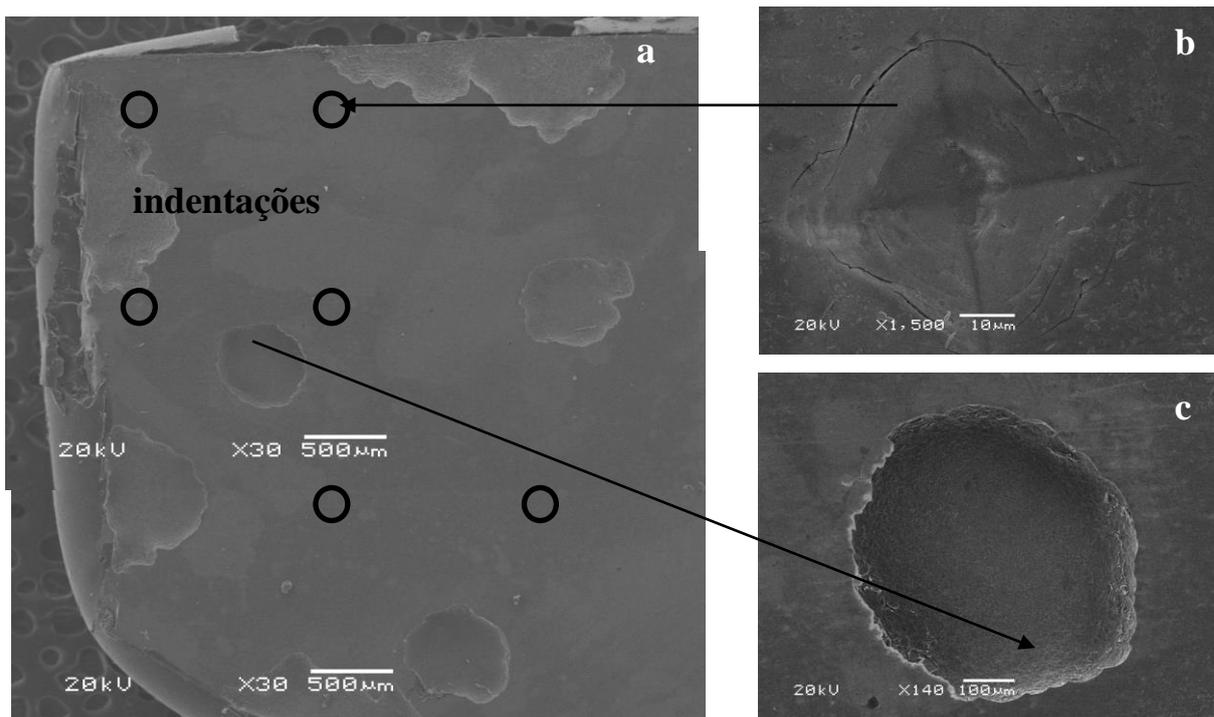


Figura 33 Micrografias de uma amostra de Ti indentada com força de 300gf e polarizada em 0,5M NaBr, 2,2V ($E_{(Ag/AgBr)}$), a 25°C, apresentando a) a corrosão por pites diferente do padrão das indentações, b) a indentação, c) a nucleação de pites.

A Figura 33 (b, c) apresenta, respectivamente, a região indentada e a região com um pite côncavo e perímetro circular. Na Figura 33a é mostrado que a deformação produzida pela indentação não favoreceu a localização dos pites. O objetivo deste estudo é promover a corrosão por pites em locais previamente marcados e orientar o crescimento do pite predominantemente em profundidade, em relação ao crescimento do pite em largura.

Em todos os testes realizados não foi possível obter o padrão de nucleação dos pites idêntico ao padrão das indentações, inclusive em condições adversas a nucleação, tais como a diminuição da concentração dos íons brometos, a diminuição da temperatura de realização dos testes e a diminuição do potencial aplicado, próximo ao potencial de nucleação dos pites.

5.2.3.4 Análise por Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X em amostras de Ti polarizadas potenciostaticamente em NaBr

Foram realizadas medidas de Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS) para medir a composição química de amostras de Ti corroídas por pites. A Figura 34 (a, b) apresenta, respectivamente, as micrografias de superfícies de Ti indentada com força de 300gf e polarizada em 0,1M NaBr, 2,2V ($E_{(Ag/AgBr)}$) a 20°C e indentada com força de 500gf, polarizada em 1M NaBr, 2,5V ($E_{(Ag/AgBr)}$) a 25°C. Os valores de concentração dos elementos (% atômica), nas Tabelas 11 e 12, foram obtidos em regiões indicadas na Figura 34(a, b).

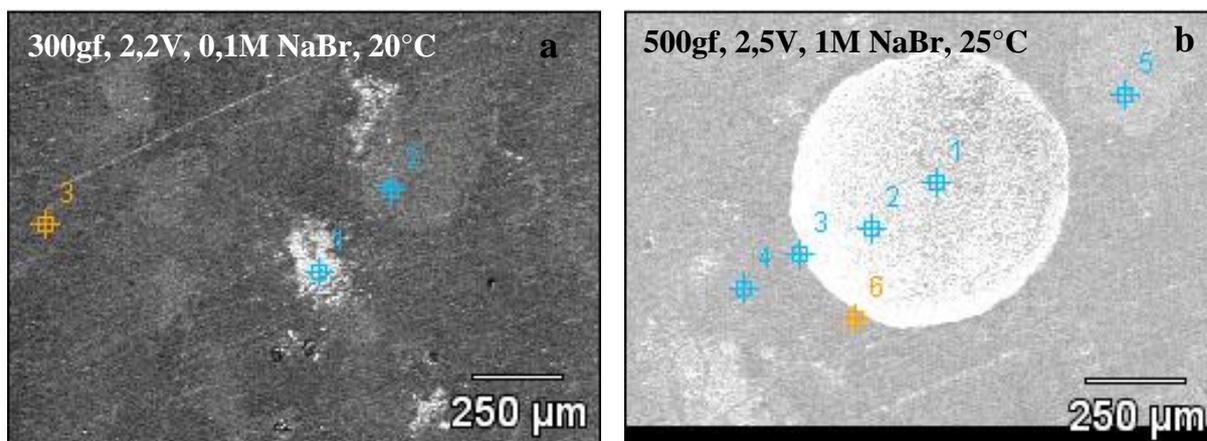


Figura 34 Micrografias de amostras de Ti indentadas com a) 300gf e polarizada em 0,1M NaBr, 2,2V ($E_{(Ag/AgBr)}$), a 20°C e de b) 500gf e polarizada em 1M NaBr, 2,5V ($E_{(Ag/AgBr)}$), a 25°C.

Tabela 11 Análise de EDS mostrando a composição da superfície de Ti indentada com força de 300gf e polarizada em 0,1M NaBr, 2,2V ($E_{(Ag/AgBr)}$), a 20°C.

	O	Na	Ti	Br
ponto 1	2,34	0,52	97,12	0,03
ponto 2	4,01	0,00	94,92	1,17
ponto 3	3,54	<u>0,00</u>	96,35	<u>0,00</u>

Tabela 12 Análise de EDS mostrando a composição da superfície de Ti indentada com força de 500gf e polarizada em 1M NaBr, 2,5V ($E_{(Ag/AgBr)}$), a 25°C.

	O	Na	Ti	Br
ponto 1	1,62	0,58	96,90	0,91
ponto 2	11,73	0,53	86,89	0,86
ponto 3	0,79	0,63	98,58	0,00
ponto 4	2,73	0,37	96,90	0,00
ponto 5	13,75	0,64	85,36	0,26
ponto 6	18,17	0,55	81,28	0,00

A comparação entre regiões da superfície da amostra corroída por pites apontou, na Tabela 11, uma maior concentração de Br (em negrito) em regiões onde há produtos de corrosão (pontos 1 e 2 da Figura 34a), em relação a uma região com pouco produto de corrosão (ponto 3) e com pouca concentração desses elementos (sublinhado na tabela). A Tabela 12 mostra uma maior porcentagem de Br dentro do pite (em negrito) (pontos 1 e 2 da Figura 34b), apontando que a redução do bromo acontece dentro do pite, aumentando a concentração de brometo nessa região.

5.3 Produção de poros por anodização a plasma (após centelhamento) e por anodização nanotubular

5.3.1 Polarização galvanostática do Ti (anodização após centelhamento) em H_3PO_4 e Na_2SO_4

Na polarização galvanostática foi usada uma célula com o eletrodo de Ti e o contra-eletrodo de platina. Os transientes de potencial foram feitos em 1M H_3PO_4 e 1M Na_2SO_4 (Figura 35 (a, b), respectivamente) com densidade de corrente de $40\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, mantida por 102 segundos após o início do centelhamento, a 25°C .

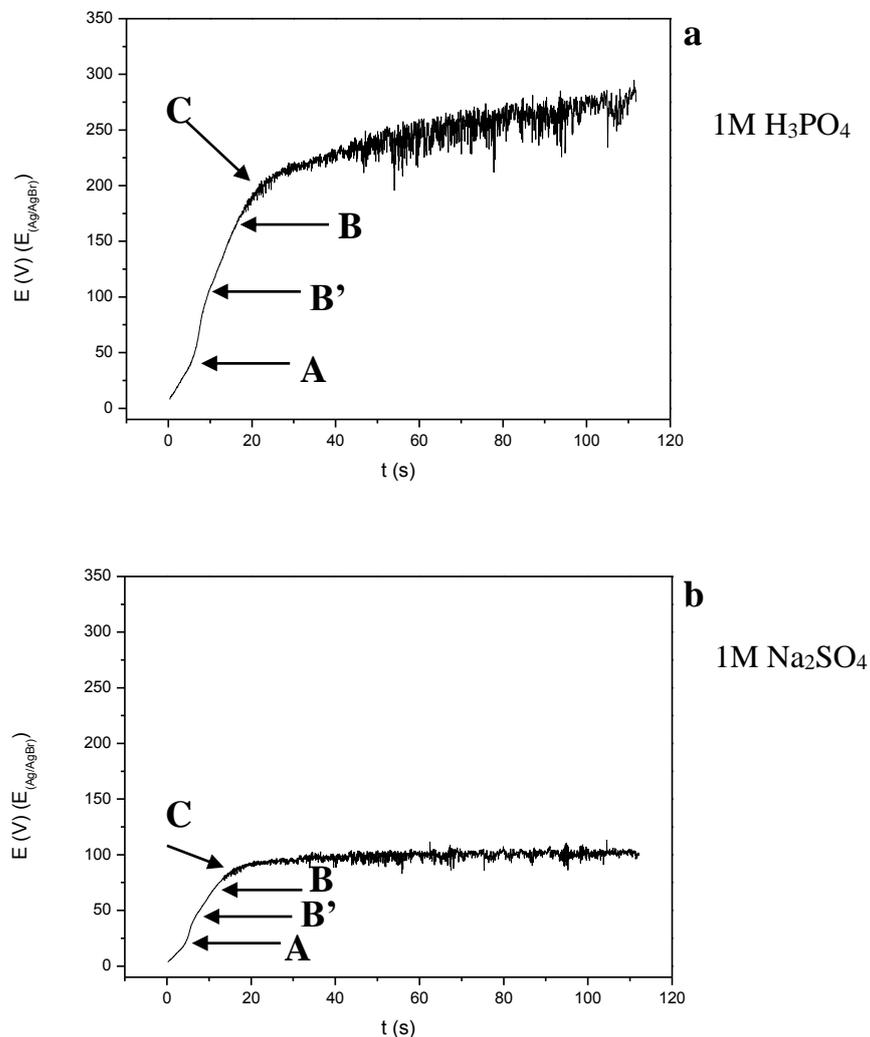


Figura 35 Transientes de potencial de amostras de Ti polarizadas em a) 1M H_3PO_4 e b) 1M Na_2SO_4 , a $40\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, por 102s após início do centelhamento, a 25°C .

É observado na Figura 35(a, b) que os transientes de potencial de amostras de Ti polarizadas em 1M H_3PO_4 e 1M Na_2SO_4 possuem os mesmos três estágios, porém com taxas de anodização diferentes.

O primeiro estágio é, possivelmente, dividido em duas taxas de anodização ($\partial E/\partial t$). No início, até a indicação A, é observada uma variação pequena na declividade da curva de potencial, que está relacionada às diferentes etapas da anodização, acarretando o crescimento de camadas de óxidos sobrepostas, com diferentes propriedades elétricas [35]. Em seguida, o crescimento da curva apresenta um aumento na taxa de anodização do óxido, com $(\partial E/\partial t)_1 > (\partial E/\partial t)_{\text{inicial}}$, mostrando um crescimento linear, até a indicação B'.

No segundo estágio é observada uma diminuição da taxa de anodização (indicado pelo primeiro degrau da curva de potencial) que acontece aproximadamente em 100V (na Figura 35a) e em 35V ($E_{(\text{Ag}/\text{AgBr})}$) (Figura 35b). Este episódio indica a ruptura do dielétrico (*electrical breakdown*), caracterizado por um decréscimo na taxa de crescimento do potencial $(\partial E/\partial t)_2 < (\partial E/\partial t)_1$, linear e constante. O potencial de ruptura limita o crescimento normal do óxido. A partir deste estágio, o crescimento do óxido é caracterizado pela recuperação parcial dos defeitos que são produzidos no filme, quando se inicia a ruptura do dielétrico.

A mudança gradual na declividade da curva de potencial indica o início de uma intensa ruptura do dielétrico, observado em $180 \pm 10\text{V}$ (indicação B na Figura 35a) e $80 \pm 10\text{V}$ ($E_{(\text{Ag}/\text{AgBr})}$) (indicação B na Figura 35b). A partir desse momento, nota-se uma suave diminuição na taxa de anodização ($\partial E/\partial t$). Experimentalmente são verificados pequenos pontos de luz na superfície da amostra, que ficam intensos e vão se tornando escassos à medida que acontece uma diminuição do crescimento do potencial. Esses pequenos pontos de luz são chamados de centelhas, que se iniciam no potencial de centelhamento.

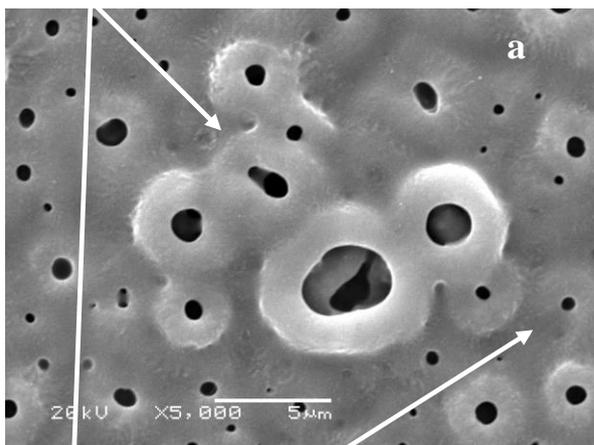
Nesta terceira etapa ocorre uma redução abrupta na declividade da curva de potencial, observada em torno de 200V (indicação C a Figura 35a) e 90V ($E_{(\text{Ag}/\text{AgBr})}$) (Figura 35b). A diminuição na taxa de anodização $(\partial E/\partial t)_3$ indica a redução expressiva na taxa de crescimento do óxido e são observadas oscilações na curva, tendendo a um valor estável do potencial. Cada oscilação está relacionada a uma fusão localizada, com emissão de som, luz e calor.

A duração do teste foi de 102s após o início do intenso centelhamento e o potencial máximo foi estabelecido pelo limite da fonte, em 300V. O tempo de duração do teste tem grande influência no crescimento do óxido anódico. O crescimento do óxido tem a sua taxa de crescimento reduzida à medida que o centelhamento se desenvolve e é limitado pelo valor do potencial final do teste. A Figura 35 (a, b) mostra um valor máximo de potencial em 275V e 100V ($E_{(\text{Ag}/\text{AgBr})}$), respectivamente. A velocidade de formação do óxido de titânio é maior em eletrólitos ácidos, em comparação com eletrólitos mais alcalinos, pois em eletrólitos ácidos, a velocidade de formação é maior que a velocidade de dissolução do óxido [131].

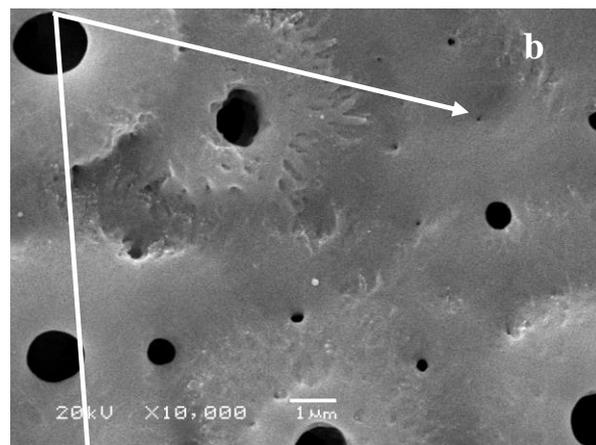
5.3.1.1 Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura de Amostras de Ti Polarizadas Galvanostaticamente em 1M H₃PO₄ e 1M Na₂SO₄

A Figura 36(a, b) e 36(c, d) apresenta micrografias, em vista de topo, das superfícies das amostras polarizadas galvanostaticamente, com corrente aplicada de 40mA.cm⁻², em soluções de 1M H₃PO₄ e 1M Na₂SO₄, respectivamente.

região III erupções



região I óxido plano e pequenos poros



região II poros médios

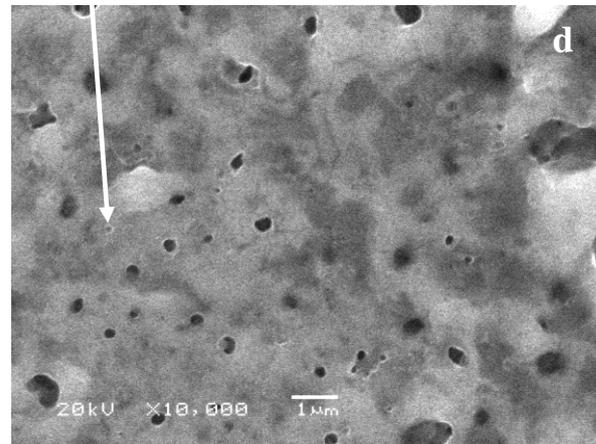
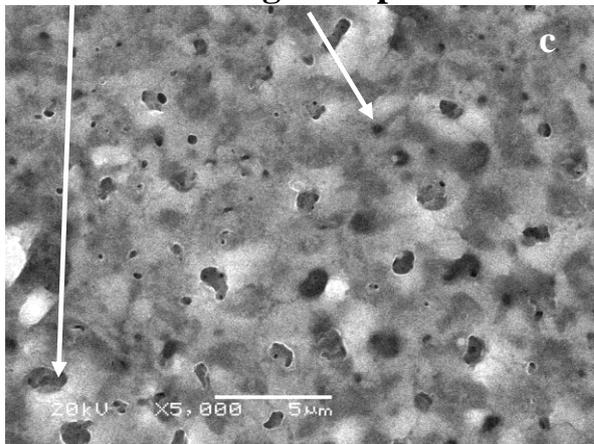


Figura 36 Micrografias de amostras de Ti polarizadas em a) e b) 1M H₃PO₄ e em c) e d) 1M Na₂SO₄, com 40mA.cm⁻², a 25°C.

As micrografias anteriores apresentam os óxidos formados após o intenso centelhamento, com topografia não homogênea, rugosa e porosa tipo “esponja”, com poros interconectados. Em algumas regiões é observado um óxido plano e com poros rasos, pequenos e circulares (região I), em outras regiões é verificado um óxido poroso com poros semi-circulares e com bordas bem definidas (região II) e regiões com um óxido volumoso e extremamente poroso com poros em formato de trilhas (região III). A irregularidade na textura do óxido pode ser explicada pelas diferentes intensidades de centelhamento.

A região I apresenta a morfologia do óxido em locais de centelhamento fraco. O óxido formado nesta região apresenta uma topografia plana e poros pequenos, circulares e com bordas definidas, indicando uma região de nucleação de poros. Na região III é mostrada a morfologia do óxido em um local de intenso centelhamento. Os poros em formato de trilhas e crateras, presentes em uma topografia extremamente rugosa indicam uma região de extrema fusão do óxido anódico. Os pequenos poros em torno desta trilha sustentam o crescimento dos poros e garantem a maior porosificação do óxido à medida que o potencial aumenta.

A porosificação e crescimento do óxido estão ligados ao tipo de eletrólito no qual ele é produzido e ao valor final de potencial alcançado. Os transientes de potencial das amostras de Ti apontaram um óxido final menos espesso e menos porosificado produzido em 1M Na₂SO₄, em comparação ao óxido produzido em ácido 1M de H₃PO₄. O estudo morfológico do óxido produzido em 1M H₃PO₄ mostra um óxido com porosidade de 4,2% e com diâmetro médio dos poros é de 529 (± 462)nm [132]. A grande porosidade da superfície produzida em H₃PO₄ se deve ao intenso centelhamento observado experimentalmente, indicando a fusão do óxido.

A caracterização química dos óxidos foi realizada por técnica de Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS), para se verificar a incorporação de elementos do eletrólito em condições de intenso centelhamento. Desta forma foi determinada a relação fósforo/oxigênio, indicando elementos no óxido formado em 1M H₃PO₄ e a relação enxofre/oxigênio, no óxido formado em 1M Na₂SO₄. As relações indicadas na Tabela 13 foram obtidas através da porcentagem atômica dos elementos.

Tabela 13 Relação fósforo/oxigênio e enxofre/oxigênio mostrando a incorporação PO₄³⁻ e SO₄²⁻, durante a anodização de titânio em 1M de H₃PO₄ e 1M Na₂SO₄.

elementos	região I	região II	região III
fósforo/oxigênio	0,09	0,21	0,32
enxofre/oxigênio	0,031	0,051	0,06

Na região III, em comparação com as regiões I e II, foi detectada uma maior relação P/O e S/O. Esses resultados indicam que durante a fusão do óxido, após o início do centelhamento, teores maiores de PO₄³⁻ ou SO₄²⁻ são incorporados. Na revisão bibliográfica [41] foi apontada que a incorporação desses elementos inicia no momento da ruptura do dielétrico e aumenta à medida que o óxido cresce porosificando cada vez mais em virtude do intenso centelhamento e se transformando em óxido cristalino na fase anatásio.

5.3.2. Polarização potencioestática (anodização nanotubular) do Ti em 1M H₃PO₄ + 1M NaOH + 0,4 %(peso) HF

As polarizações potencioestáticas foram realizadas em uma célula com a amostra de Ti e o contra-eletrodo de platina separados por 3mm. As polarizações foram feitas em solução de em 1M H₃PO₄ + 1M NaOH + 0,4 %(peso) HF com potencial aplicado de 20V por 2 horas, a 25°C. A Figura 37 apresenta o transiente de corrente obtido.

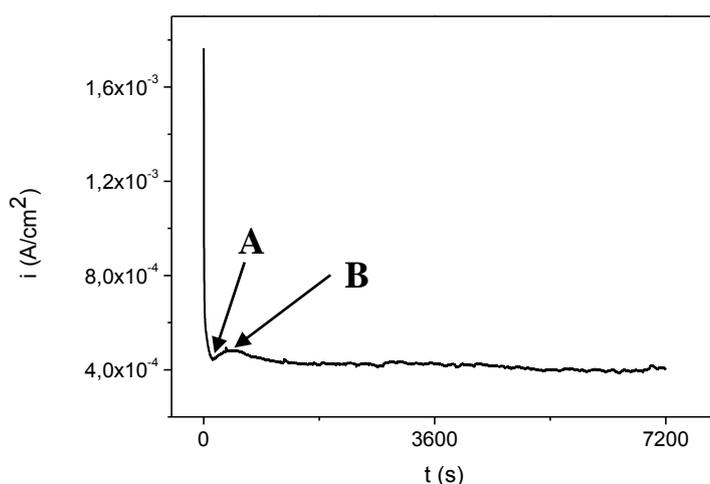


Figura 37 Transiente de corrente de Ti em 1M H₃PO₄ + 1M NaOH + 0,4 %(peso) HF, a 25°C.

Na anodização potencioestática de Ti, na Figura 37, é observada uma rápida diminuição da densidade de corrente até um valor mínimo (indicação A), que sugere a formação de um filme de óxido. No estágio seguinte, entre as indicações A e B, é observado um acréscimo na densidade de corrente devido ao aumento da área causada pela dissolução da superfície do filme, pelo eletrólito. Segundo Yasuda *et al.* [51] é durante este estágio de anodização que ocorre a separação das paredes dos poros adjacentes, formando um óxido nanotubular.

O crescimento da camada de óxido nanotubular ocorre até a indicação B, em seguida a densidade de corrente apresenta pequenas oscilações, convergindo para uma situação estável. Conforme Berenek *et al.* [52], esta situação de equilíbrio indica o simultâneo crescimento da camada de óxido e a ação de dissolução da camada pelo eletrólito, que ataca a base dos poros.

5.3.2.1 Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura de amostras de Ti polarizadas potencioestaticamente em 1M H₃PO₄ + 1M NaOH + 0,4% (peso) HF

A Figura 38 (a, b) apresenta micrografias da superfície das amostras polarizadas em soluções de 1M H₃PO₄ + 1M NaOH + 0,4% (peso) HF, no potencial de 20V, por 2 horas.

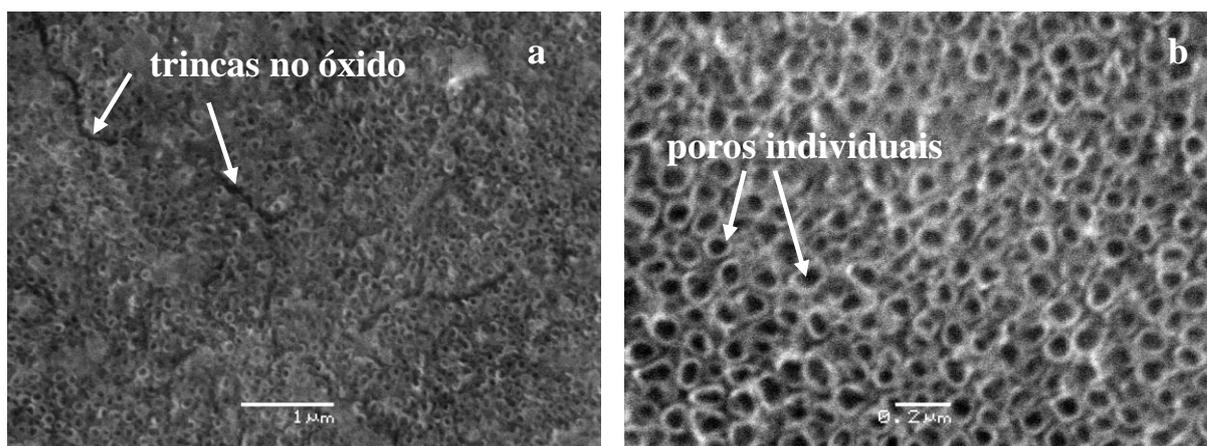


Figura 38 Micrografias, em vista de topo, da superfície de Ti polarizadas em 1M H₃PO₄ + 1M NaOH + 0,4 % (peso) HF, com potencial de 20V, por 2 horas, a 25°C.

A Figura 38 mostra um óxido com topografia quase plana, apontando uma condição de equilíbrio na competição entre a formação e dissolução da camada porosa. São observados também poros crescidos individualmente e regiões onde as paredes laterais dos poros estão afastadas, semelhante a trincas. A avaliação morfológica do óxido mostrou poros com borda de 20nm e diâmetro médio de 91,96nm e porosidade de, aproximadamente, 48,6%.

5.3.2.2 Análise por Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X em amostras de Ti polarizadas potenciostaticamente em 1M H₃PO₄ + 1M NaOH + 0,4% (peso) HF

Adicionalmente foram realizadas medidas de Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS) para determinar a composição química do óxido formado por anodização potenciostática. A Tabela 14 apresenta a concentração (em porcentagem atômica) de elementos no óxido provenientes do eletrólito, nas respectivas regiões indicadas pelos pontos 1 e 2 na micrografia em vista de topo da Figura 39.



Figura 39 Micrografia, em vista de topo, de uma amostra de Ti anodizada em 1M H₃PO₄ + 1M NaOH + 0,4% (peso) HF, com potencial de 20V, por 2 horas, a 25°C.

Tabela 14 Análise de EDS mostrando a concentração (% atômica) de flúor, sódio e fósforo em regiões da superfície do óxido de Ti formado por anodização nanotubular.

	O	F	Na	P	Ti
ponto 1	24,63	6,02	0,49	0,31	68,56
ponto 2	19,42	7,14	0,00	0,12	73,32

A Tabela 14 mostra uma maior concentração de flúor (em negrito), em comparação com de sódio e fósforo, indicando que a incorporação de elementos do eletrólito no óxido nanotubular é, em grande parte, devido à presença do HF, sendo fundamental para a formação dos nanotubos.

5.4 Processo de sulfetação em amostras de Ti modificadas superficialmente por métodos eletroquímicos

5.4.1 Processo de sulfetação, com taxa rápida de aquecimento e resfriamento em amostras de Ti corroídas por pites em NaBr

As amostras polarizadas em 1M NaBr, 2,5V ($E_{(Ag/AgBr)}$), a 25°C foram colocadas, com 100mg de pó de enxofre em uma ampola de quartzo, sob vácuo. Após, foram submetidas ao recozimento a 450°C e 650°C por 1h, com aquecimento e resfriamento fora do forno, na taxa de $\delta T/\delta t=200^\circ\text{C}/\text{min}$. As respectivas micrografias estão apresentadas na Figura 40(a, b).

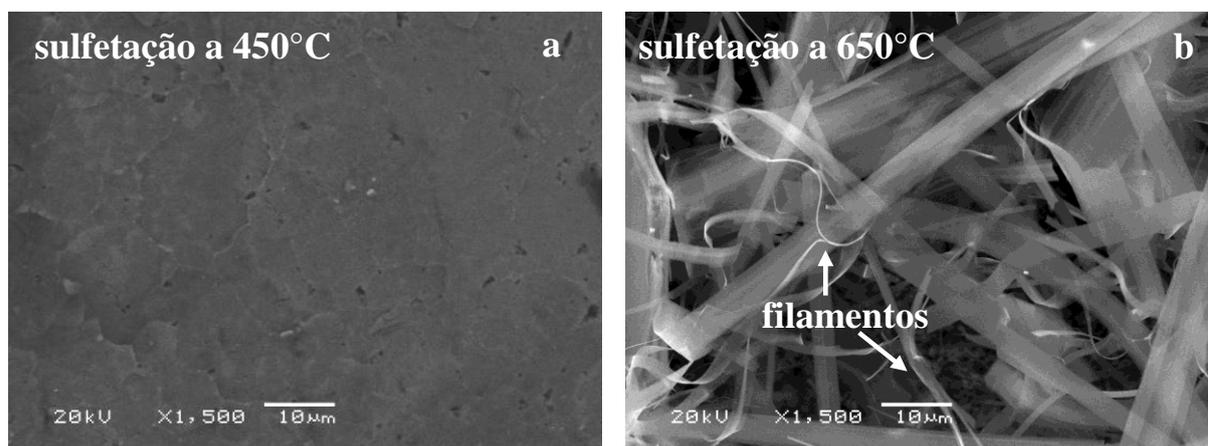


Figura 40 Micrografias, em vista de topo, de amostras de Ti corroída por pites em 1M NaBr e posteriormente sulfetadas em temperaturas de a) 450°C e b) 650°C.

As micrografias anteriores apresentam uma topografia plana e homogênea em sulfetações a 450°C e a formação de filamentos a 650°C. Porém, foi observada uma grande deposição sólida e amarela na superfície das amostras, devido à sulfetação com excesso de pó de enxofre, indicando a formação de enxofre sólido. Portanto, foram preparadas pastilhas de enxofre com 20mg para serem usadas nas próximas sulfetações.

5.4.1.1. Análise por Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS) em amostras de Ti polarizadas potenciostaticamente em NaBr

Foram realizadas medidas de EDS para medir a composição química das amostras de Ti corroídas por pites e sulfetadas. A Figura 41(a-d) indica as regiões medidas, com os resultados de concentração (% atômica), respectivamente apresentados nas Tabelas 15-18. As tabelas mostram os resultados obtidos em amostras de Ti indentadas com força de 300gf, polarizada em 2,2V ($E_{(Ag/AgBr)}$), 0,1M NaBr a 20°C e sulfetada por 1h com 100mg de pó de enxofre a 450°C (Tabela 15) e a 650°C (Tabela 16) e amostras indentadas com força de 500gf, polarizadas em 2,5V ($E_{(Ag/AgBr)}$), 1M NaBr a 25°C e sulfetadas por 1h com uma pastilha de 20mg de enxofre a 450°C (Tabela 17) e a 650°C (Tabela 18).

taxa rápida de aquecimento e resfriamento

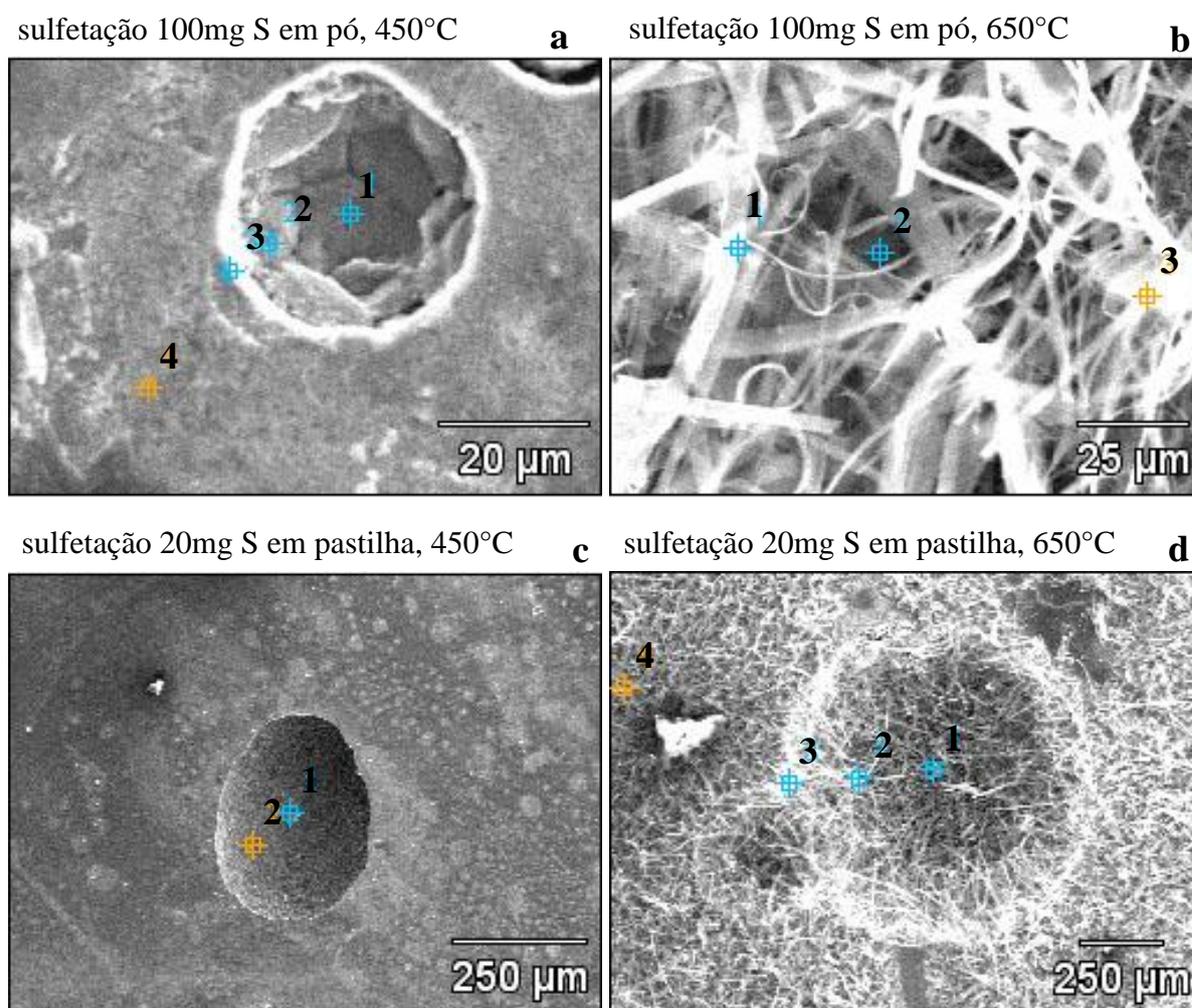


Figura 41 Micrografias de amostras de Ti indentada com força de 300gf, polarizada em 0,1M NaBr, 2,2V ($E_{(Ag/AgBr)}$) e sulfetada com 100mg de enxofre a a) 450°C e b) 650°C e indentada com força de 500gf, polarizada em 1M NaBr, 2,2V($E_{(Ag/AgBr)}$) e sulfetada com 20mg de enxofre a c) 450°C e d) 650°C.

Tabela 15 Elementos na superfície de Ti indentada com 300gf, polarizada em 2,2V ($E_{(Ag/AgBr)}$), 0,1M NaBr e sulfetada com 100mg de enxofre a 450°C.

	O	Na	S	Ti	Br
ponto 1	10,68	0,00	<u>0,59</u>	88,73	0,00
ponto 2	7,03	0,00	<u>0,60</u>	92,37	0,00
ponto 3	22,40	0,00	<u>3,89</u>	73,72	0,00
ponto 4	14,40	0,91	<u>9,07</u>	74,55	1,07

Tabela 16 Elementos na superfície de Ti indentada com 300gf, polarizada em 2,2V ($E_{(Ag/AgBr)}$), 0,1M NaBr e sulfetada com 100mg de enxofre a 650°C.

	O	Na	S	Ti	Br
ponto 1	33,82	0,00	<u>46,14</u>	<u>20,04</u>	0,00
ponto 2	24,18	0,47	<u>51,20</u>	<u>24,15</u>	0,00
ponto 3	18,60	0,49	<u>56,69</u>	<u>24,09</u>	0,13

Tabela 17 Elementos na superfície de Ti indentada com 500gf, polarizada em 2,5V ($E_{(Ag/AgBr)}$), 1M NaBr e sulfetada com pastilha 20mg de enxofre a 450°C.

	O	Na	S	Ti	Br
ponto 1	11,40	0,00	<u>0,39</u>	88,21	0,00
ponto 2	22,41	0,00	<u>0,86</u>	76,74	0,00

Tabela 18 Elementos na superfície de Ti indentada com 500gf, polarizada em 2,5V ($E_{(Ag/AgBr)}$), 1M NaBr e sulfetada com pastilha 20mg de enxofre a 650°C.

	O	Na	S	Ti	Br
ponto 1	27,53	0,06	<u>46,13</u>	<u>26,28</u>	0,00
ponto 2	27,42	0,00	<u>51,86</u>	<u>20,33</u>	0,39
ponto 3	27,92	0,00	<u>52,43</u>	<u>18,88</u>	0,77
ponto 4	21,09	0,17	<u>53,02</u>	<u>25,22</u>	0,50

As tabelas anteriores mostram uma menor concentração de enxofre (sublinhada) em sulfetações realizadas a 450°C (Tabelas 15 e 17), em comparação com as sulfetações a 650°C (Tabelas 16 e 18) (em negrito). Além disso, as sulfetações realizadas a 450°C apresentam uma relação Ti/S maior que 1, enquanto que em 650°C esta relação é menor que 1. Nota-se que, para as temperaturas idênticas, a porcentagem atômica dos elementos não sofre grandes alterações em função da quantidade de 100mg ou 20mg enxofre colocado dentro da ampola.

5.4.2. Processo de sulfetação, com taxa rápida de aquecimento e resfriamento, em amostras de Ti anodizadas a plasma (anodização por centelhamento)

Amostras de Ti anodizadas a plasma em 1M H₃PO₄ e em 1M Na₂SO₄ foram colocadas com uma pastilha de 20mg de enxofre em um tubo de quartzo, sob alto vácuo e foram recozidas a 450°C, 550°C, e 650°C, por 1h e 3h, com taxa de aquecimento de $\partial T/\partial t=200^\circ\text{C}/\text{min}$ e resfriamento fora do forno. O objetivo foi formar superfícies de TiO₂ poroso compostos por sulfetos e/ou oxissulfetos de titânio, produzindo assim, materiais para novos eletrodos de intercalação de íons lítio (Li⁺).

5.4.2.1 Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) em Ti anodizado em 1M H₃PO₄ e após sulfetado

As Figuras 42 e 43 mostram micrografias de amostras de Ti anodizadas em 1M H₃PO₄ e sulfetadas a 450°C, 550°C e 650°C, por 1h e 3h, respectivamente. As concentrações (% atômicas), obtidas por EDS (com o uso de padrões) estão indicadas conforme a região obtida.

taxa rápida de aquecimento e resfriamento

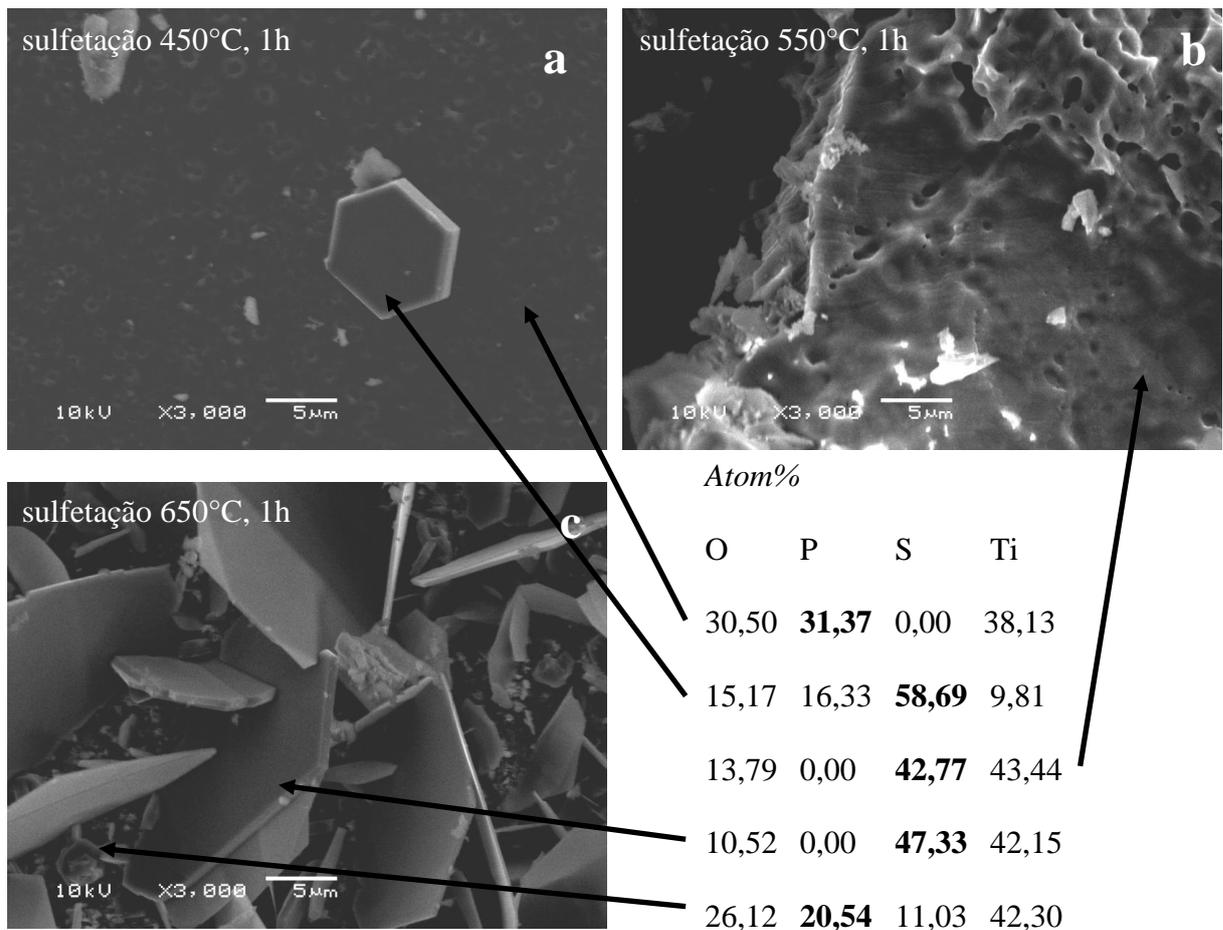


Figura 42: Micrografias em vista de topo, das superfícies de Ti anodizadas em 1M H₃PO₄, sulfetadas em temperaturas de a) 450°C, b) 550°C e c) 650°C, por 1h.

Na Figura 42a é apresentada a topografia de uma amostra sulfetada a 450°C por 1h, onde é observado um recobrimento e não homogêneo, que não cobre totalmente os poros do óxido, e com poucos e pequenos cristais. Resultados obtidos por EDS mostram que esse recobrimento possui grande concentração de fósforo e baixíssima concentração de enxofre.

Em sulfetações a 550°C se observa um recobrimento denso homogêneo e rico em enxofre, capaz de cobrir totalmente a estrutura nanoporosa do óxido anódico (Figura 42b). Com o aumento da temperatura para 650°C, é visto uma grande quantidade de cristais hexagonais, distribuídos ao longo do recobrimento (Figura 42c). Esses cristais apresentam uma alta concentração de enxofre, sem a presença de fósforo, enquanto que o recobrimento sob esses cristais apresenta uma grande quantidade de fósforo, porém pobre em enxofre.

Numa determinada temperatura entre 550°C e 650°C ocorre a nucleação dos cristais. Uma vez formados, pequenos fragmentos desses cristais podem se transformar em novos núcleos, explicando assim, a grande quantidade de cristais hexagonais na superfície sulfetada a 650°C. O crescimento dos cristais é o alargamento dos núcleos formados na nucleação. Na Figura 42c é observado um crescimento bidimensional, formando um cristal hexagonal.

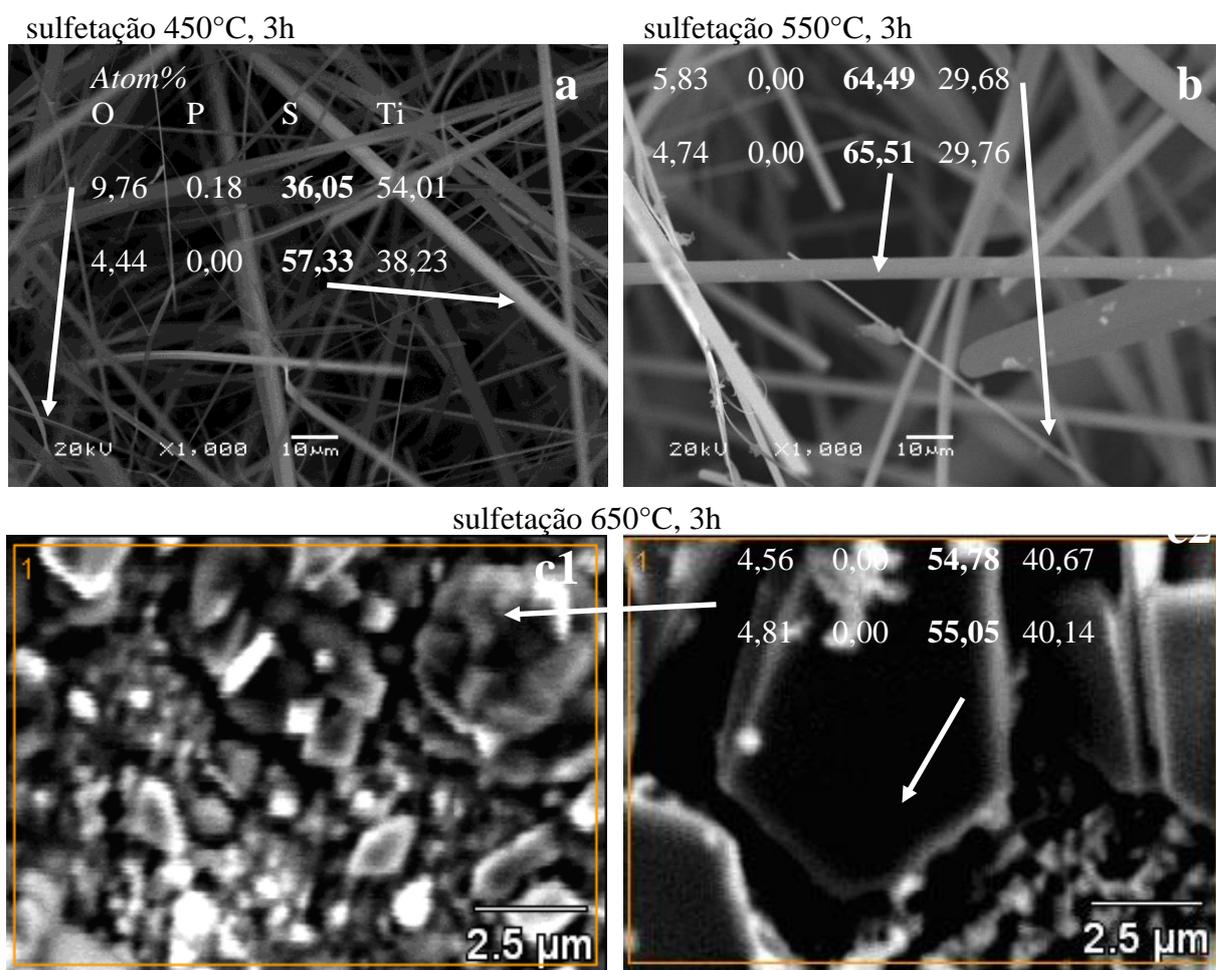


Figura 43 Micrografias em vista de topo, das superfícies de Ti anodizadas em 1M H₃PO₄, sulfetadas em temperaturas de a) 450°C, b) 550°C e c1) e c2) 650°C, por 3h.

No aumento do tempo de sulfetação a 450°C para 3h é observada a formação de micro e nanofitas sobre o TiO₂. Este fato evidencia a maior velocidade de crescimento em uma direção e, portanto, o processo de crescimento de nanofitas a partir do TiO₂ não é controlado por difusão na fase gasosa (S₂), e sim, pela incorporação de enxofre (S₂→S_{asdorvido}), por reação superficial ou outra reação deste tipo. Medidas de EDS mostram regiões menos ricas em enxofre, próximas à camada anodizada e o enriquecimento de enxofre nas nanofitas.

Em sulfetações realizadas a 550°C, são observadas micro e nanofitas com largura maior, indicando um crescimento lateral mais acentuado. Uma menor diferença de velocidades de crescimento dos 3 diferentes planos de crescimento da fita com o aumento da temperatura é típico de processos concorrentes com diferentes energias de ativação, pois, em altas temperaturas os processos mais lentos, com maior energia de ativação, se aproximam dos processos mais rápidos. Medidas de EDS apontam uma maior quantidade de enxofre nas nanofitas em comparação a amostra sulfetada em 450°C.

Na temperatura de 650°C nota-se um recobrimento com poucos e pequenos cristais em forma de prisma, em uma região onde a camada mais superficial da sulfetação se destacou espontaneamente (Figura 43c1), e cristais hexagonais presentes na região onde foi mantida a camada da sulfetação (Figura 43c2). Nesta temperatura, a sulfetação realizada por 1h apresenta uma maior quantidade e cristais maiores, em relação a sulfetação por 3h. Um tempo mais longo de sulfetação promove o crescimento dos cristais, favorecendo a falta de adesão ao filme, o que explicaria os pedaços de filme soltos sobre a amostra sulfetada por 3h.

5.4.2.2 Calcinação de amostras de Ti anodizadas a plasma (anodização por centelhamento) e sulfetadas ao ar

Foi feito um tratamento térmico de calcinação, posterior à sulfetação, com o objetivo de favorecer a decomposição térmica das ligações químicas das fases formadas no óxido sulfetado ou a remoção de fases voláteis quimicamente ligadas a um determinado sólido produzido na sulfetação. A Figura 44 mostra a superfície de uma amostra Ti anodizada a plasma em 1M H₃PO₄, sulfetada a 650°C, por 1h e calcinada a 550°C, ao ar, por 3h.

Dentre as sulfetações propostas, a sulfetação realizada a 450°C por 1h em uma amostra de titânio anodizada em 1M H₃PO₄ foi a única a manter exposta a superfície de óxido nanoporoso. Visando manter a topografia porosa nestas amostras e definir as fases geradas foi realizado um tratamento de calcinação a 250°C, ao ar, por 1h, 3h e 7h em amostras previamente anodizadas a plasma em H₃PO₄. A Figura 45(a-c) mostra as topografias produzidas após a calcinação ao ar.

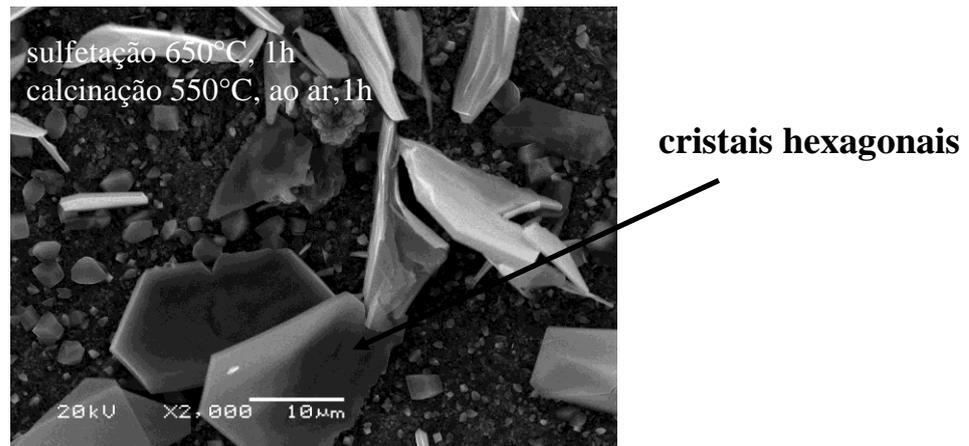


Figura 44 Micrografia da amostra de Ti anodizada por centelhamento em 1M H_3PO_4 , sulfetada a 650°C e calcinada a 550°C, ao ar, por 1h.

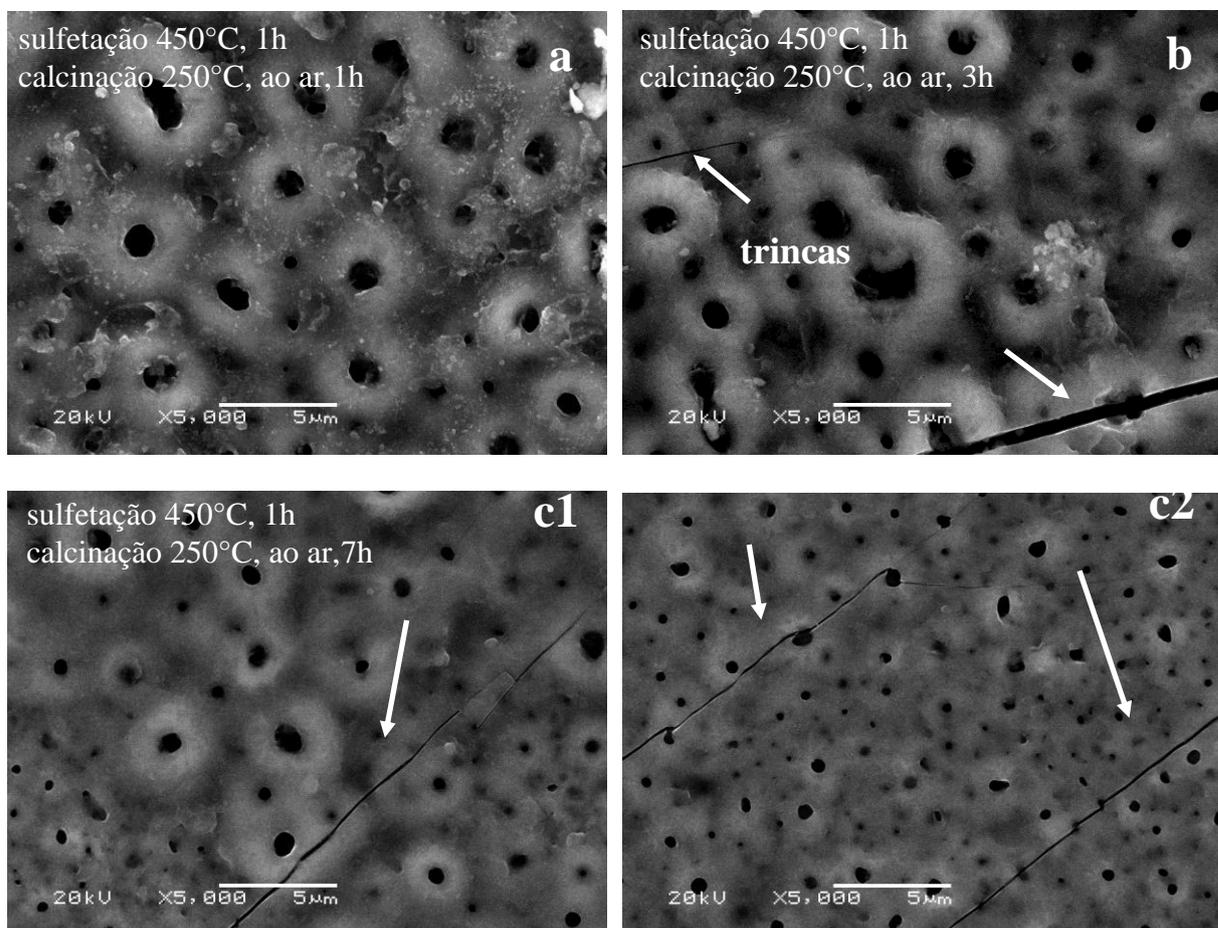


Figura 45 Micrografias de amostras de Ti anodizadas por centelhamento em 1M H_3PO_4 , sulfetadas a 450°C e calcinadas a 250°C, ao ar, por a) 1h, b) 3h e c1) e c2) 7h.

O tratamento de calcinação, na Figura 44, favoreceu a redução na quantidade de cristais hexagonais na superfície sulfetada, em comparação com a amostra não calcinada, na Figura 42c. A Figura 45(a-c) mostra que a calcinação manteve a estrutura nanoporosa, sem a presença dos cristais hexagonais na superfície sulfetada (vide Figura 42a, para comparação), porém o ponto negativo foi a ruptura e o aparecimento de trincas no óxido sulfetado, provavelmente por tensões decorrentes da variação volumétrica na calcinação.

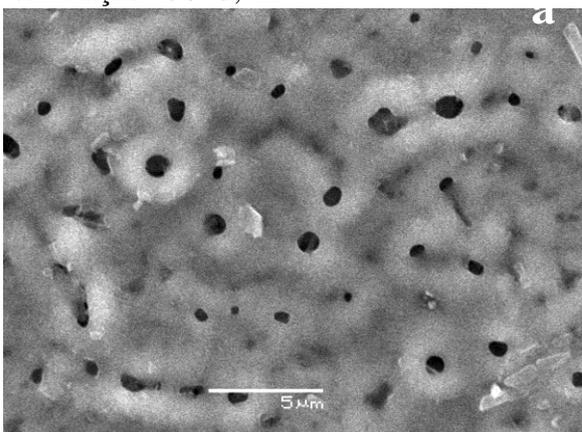
5.4.2.3 Processo de sulfetação, com taxa lenta de aquecimento e resfriamento, em amostras de Ti anodizadas após centelhamento

Foi realizado um novo recozimento, com o aquecimento e resfriamento dentro do forno com a intenção de controlar a nucleação e crescimento das fases no processo de sulfetação. O aquecimento e resfriamento $\partial T/\partial t=10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e $\partial T/\partial t=0,8^{\circ}\text{C}/\text{min}$, garantem uma taxa mais lenta que a taxa aplicada anteriormente de $\partial T/\partial t=200^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e resfriamento ao ar.

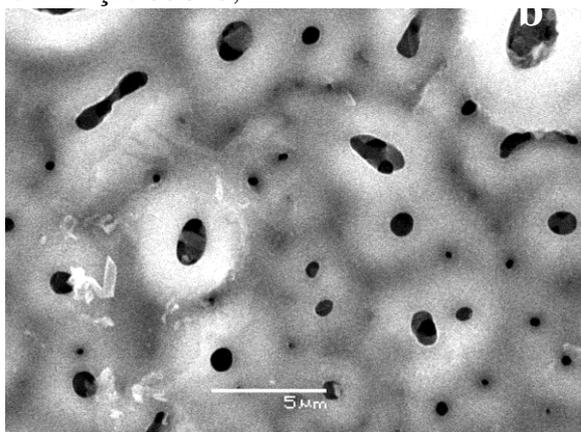
Alternativamente, amostras de Ti anodizadas a plasma foram sulfetadas em temperaturas entre 450°C e 650°C , com aquecimento e resfriamento dentro do forno, para verificar a influência do resfriamento lento no produto final obtido. A Figura 46 e Figura 47 apresentam, respectivamente, micrografias das amostras de Ti anodizadas em $1\text{M H}_3\text{PO}_4$ e em $1\text{M Na}_2\text{SO}_4$ e sulfetadas a (a) 450°C , (b) 500°C , (c) 550°C , (d) 600°C e (e) 650°C , por 1h.

taxa lenta de aquecimento e resfriamento

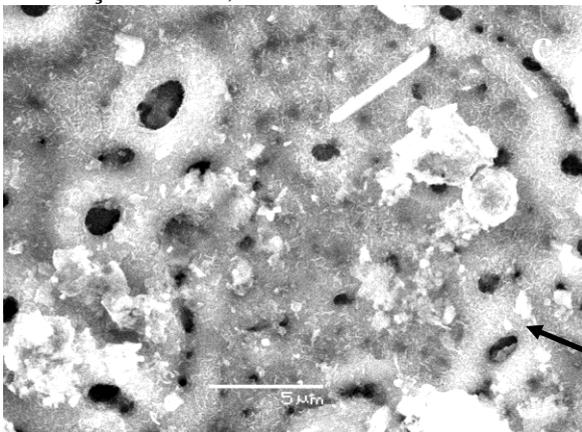
sulfetação 450°C, 1h



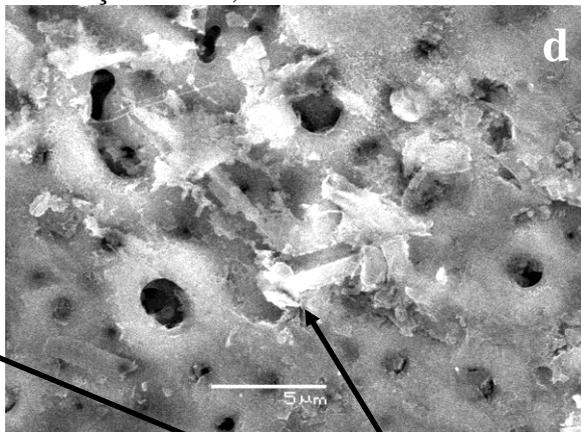
sulfetação 500°C, 1h



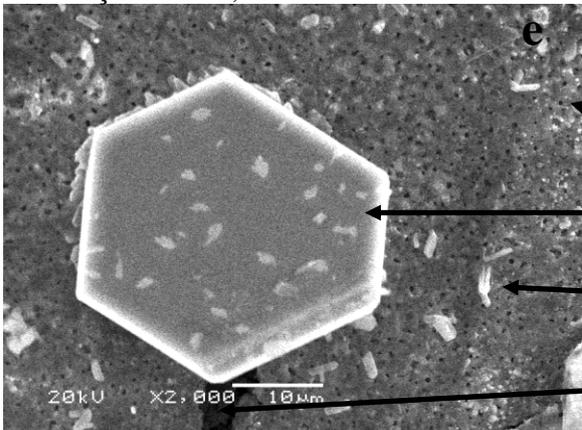
sulfetação 550°C, 1h



sulfetação 600°C, 1h



sulfetação 650°C, 1h



aglomerados

nanoporos

cristal hexagonal

cristais nanométricos

trinca

Figura 46 Micrografias de amostras de Ti anodizadas a plasma em 1M H_3PO_4 e sulfetadas a a) 450°C, b) 500°C, c) 550°C, d) 600°C e e) 650°C, por 1h.

As sulfetações realizadas com uma taxa lenta de resfriamento exibem superfícies mais homogêneas em relação às sulfetações realizadas em alta taxa. Na Figura 46(a, b) as amostras sulfetadas a 450°C e 500°C, mantem preservadas a superfície porosa, enquanto que na Figura 46(c, d), em sulfetações a 550°C e 600°C, se formam *clusters* (aglomerados) e pequenos cristais. Na Figura 46d, as sulfetações a 650°C formam cristais micrométricos, porém, foi observada uma trinca na superfície porosa, que compromete a funcionalidade do óxido.

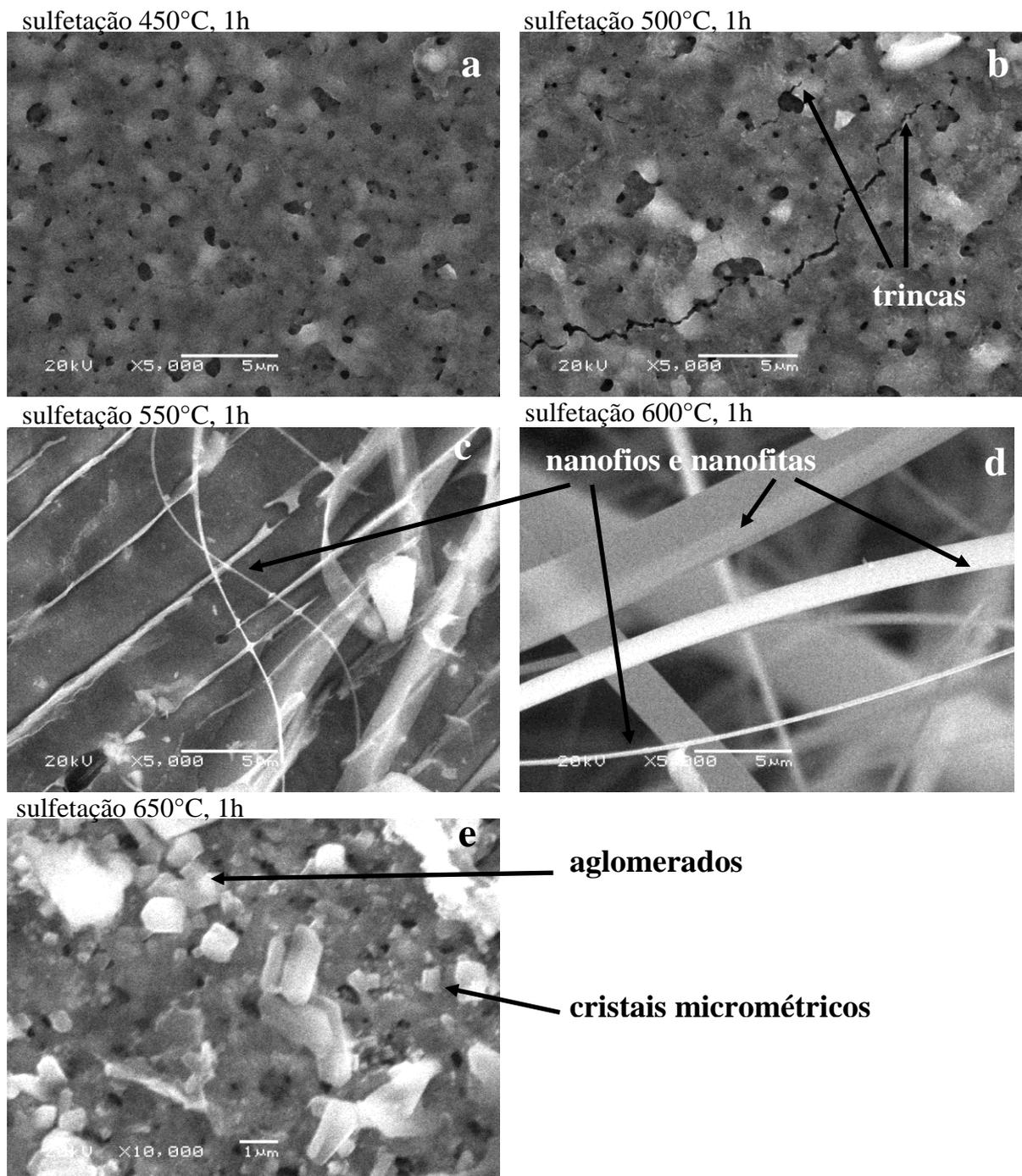


Figura 47 Micrografias de amostras de Ti anodizadas a plasma em 1M Na_2SO_4 e sulfetadas a a) 450°C, b) 500°C, c) 550°C, d) 600°C e e) 650°C, por 1h.

As sulfetações realizadas nos óxidos formados em Na_2SO_4 resultaram em amostras com menor adesão do óxido, mesmo em temperaturas mais baixas de 450°C (vide Figura 47a). Isso pode ser explicado pelo fato deste óxido ter crescido até potenciais inferiores ao do óxido anódico formado em H_3PO_4 , interferindo no crescimento e fusão do óxido durante o centelhamento. Amostras sulfetadas a 450°C e 500°C, na Figura 47(a, c), apresentam um recobrimento espesso sem interferir na porosidade do óxido. Para sulfetações em temperaturas de 550°C e 600°C (Figura 47(c, d)) são observadas a nucleação e crescimento de nanofios, enquanto que em 650°C (Figura 47e) são realçados aglomerados e cristais micrométricos.

5.5 Análise de Espectroscopia Raman

A Espectroscopia Raman foi usada para identificar as fases formadas na anodização e sulfetação. A Figura 48 mostra a intensidade relativa de picos Raman, normalizada em 100%, em relação ao pico máximo, para as substâncias de TiO_2 (anatásio e rutilo) TiS_2 , TiS_3 , e S.

Os espectros Raman das amostras de Ti anodizadas por centelhamento em 1M H_3PO_4 e em 1M Na_2SO_4 e por anodização nanotubular em 1M H_3PO_4 +1M NaOH +(0,4% peso) HF são apresentados na Figura 49. As intensidades dos picos foram normalizadas, em 100%, em relação ao valor máximo dos picos e estão apresentadas em unidades arbitrárias.

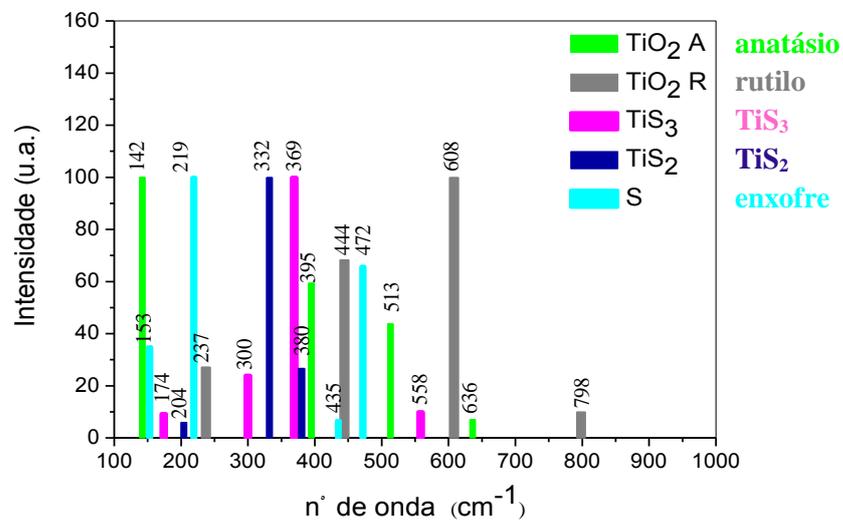


Figura 48 Intensidades relativas dos picos de deslocamento Raman das fases TiO_2 (anatásio e rutilo), TiS_2 , TiS_3 e enxofre [127], [128], [113], [114] e [129].

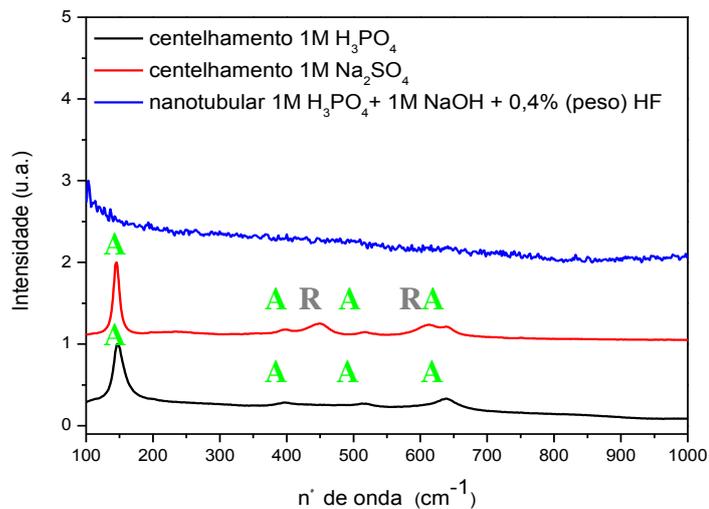


Figura 49 Espectros Raman de amostras de Ti anodizadas a plasma em 1M H_3PO_4 e 1M Na_2SO_4 e e anodizada nanotubular em 1M H_3PO_4 +1M NaOH +0,4%(peso) HF.

5.5.1 Análise de Espectroscopia Raman em amostras de Ti anodizadas a plasma e sulfetadas com taxa rápida de aquecimento e resfriamento

As figuras abaixo apresentam os espectros Raman das amostras de Ti anodizadas a plasma em 1M H₃PO₄ e sulfetadas a 450°C, 550°C e 650°C, por 1h (Figura 50a) e 3h (Figura 50b), com taxa rápida de aquecimento e resfriamento.

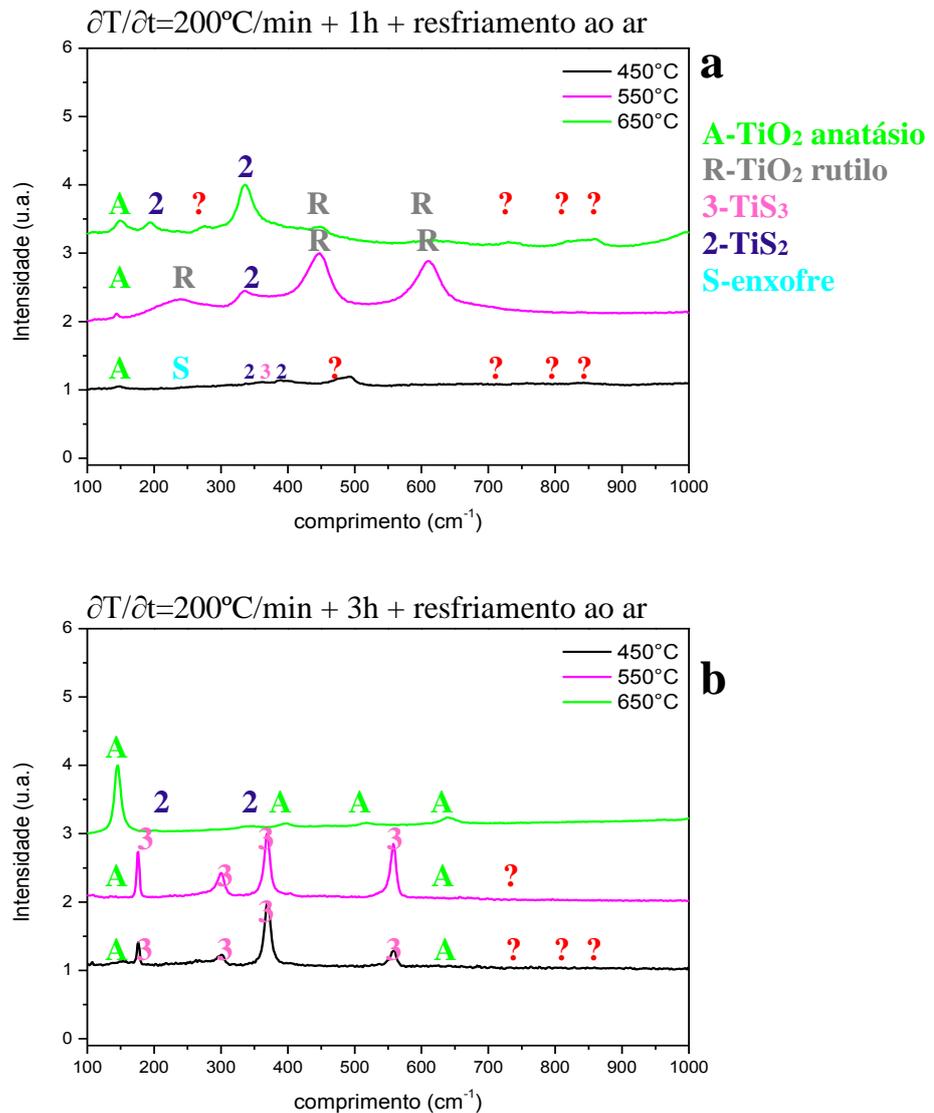


Figura 50 Espectros Raman de amostras de Ti anodizadas a plasma em 1M H₃PO₄ e sulfetadas a 450°C, 550°C e 650°C, por a) 1h e b) 3h.

A Figura 49 mostra um espectro Raman sem picos, confirmando a estrutura amorfa do óxido nanotubular. Por outro lado, os picos nos espectros Raman apontam a cristalinidade dos óxidos TiO₂ crescidos por centelhamento. O espectro Raman do óxido formado em Na₂SO₄ mostra picos nas fases rutilo e anatásio, enquanto que o espectro do óxido formado em H₃PO₄ mostra picos na fase anatásio, indicando que os fosfatos incorporados durante o centelhamento são responsáveis pela formação desta fase [48].

Para sulfetação realizada a 450°C por 1h, a Figura 50a, apresenta um pico Raman pouco intenso na fase anatásio, indicando a fase da camada fina sobre o óxido poroso, na Figura 42a. Um aumento na intensidade de picos Raman na fase de rutilo se destaca especialmente a 550°C, sugerindo que a camada plana e homogênea na Figura 42b seja constituída principalmente pela fase rutilo. Nos espectros da Figura 50a se encontram picos Raman de TiS_2 , que aumentam de intensidade com o aumento da temperatura. Na temperatura de 450°C, um pico de TiS_3 é observado em $367,4\text{cm}^{-1}$, sobreposto a picos de outras fases. Os picos Raman mais intensos de TiS_2 são observados no filme sulfetado a 650°C. Ressalta-se aqui que o filme sulfetado a 450°C, por 1h, exibe um pico desconhecido em torno de 500cm^{-1} , que poderia estar relacionado a algum tipo de oxissulfeto de titânio, como indicado por Kyeremateng [59] em nanotubos de TiO_2 sulfetados nas mesmas condições.

O TiS_2 formado a 650°C, confirma a fase prevista no diagrama de fases Ti-S [126] e ressalta a estrutura hexagonal dos cristais na Figura 42c. De forma semelhante, Murphy [133] observou a formação de um quase estequiométrico dissulfeto de titânio ($\text{Ti}_{1.002\pm 0.001}\text{S}_2$), obtido pela reação direta dos elementos, em temperaturas entre 600°C e 640°C.

Nas sulfetações realizadas a 450°C e 550°C por 3h, na Figura 50b, se observa a formação da fase TiS_3 com morfologia de micro e nanofitas. Para a temperatura de 650°C se encontram picos Raman de TiS_2 de menor intensidade que os picos observados na sulfetação por 1h. Tal comportamento, associado à preponderância dos picos de anatásio, poderia ser explicado pelos poucos cristais hexagonais aderidos à superfície do óxido de Ti, após descolamento de cristais hexagonais maiores do filme, conforme visto na Figura 43a. O filme que se mantém aderido ao substrato é, muito provavelmente, da fase anatásio.

Os resultados sugerem que dentro da ampola, em sulfetações a 450°C (abaixo da temperatura crítica de 632°C, no diagrama de fases Ti-S [126]), o vapor de enxofre reage com o substrato de Ti, produzindo formas instáveis de TiS_x na fase gasosa. O TiS_x formado reage com mais vapor de enxofre e condensa novamente sobre o substrato para formar núcleos estáveis de TiS_3 . A fase TiS_x e o vapor de enxofre remanescentes podem se combinar com núcleos de TiS_3 para formar as nanofitas de TiS_3 , que crescem quase que verticalmente sobre a superfície do substrato. Na reação a 650°C os núcleos de TiS_3 são decompostos e resultam em partículas de TiS_2 , indicando que o tempo de reação influencia as estequiometrias e morfologias dos produtos formados.

Nas Figuras 50(a, b) foram apontados picos não identificados, indicando a formação de outros compostos, como por exemplo, sulfóxidos de titânio ou óxidos de titânio fosfatados.

5.5.2 Análise de Espectroscopia de micro-Raman em amostras de Ti anodizadas a plasma e sulfetadas com baixa taxa de aquecimento e resfriamento

As Figuras 51(a, b) apresentam os espectros Raman dos óxidos formados em H_3PO_4 e Na_2SO_4 , respectivamente, sulfetados em temperaturas de 450°C até 650°C , por 1h, com baixa taxa de aquecimento e resfriamento, com amostras dentro do forno.

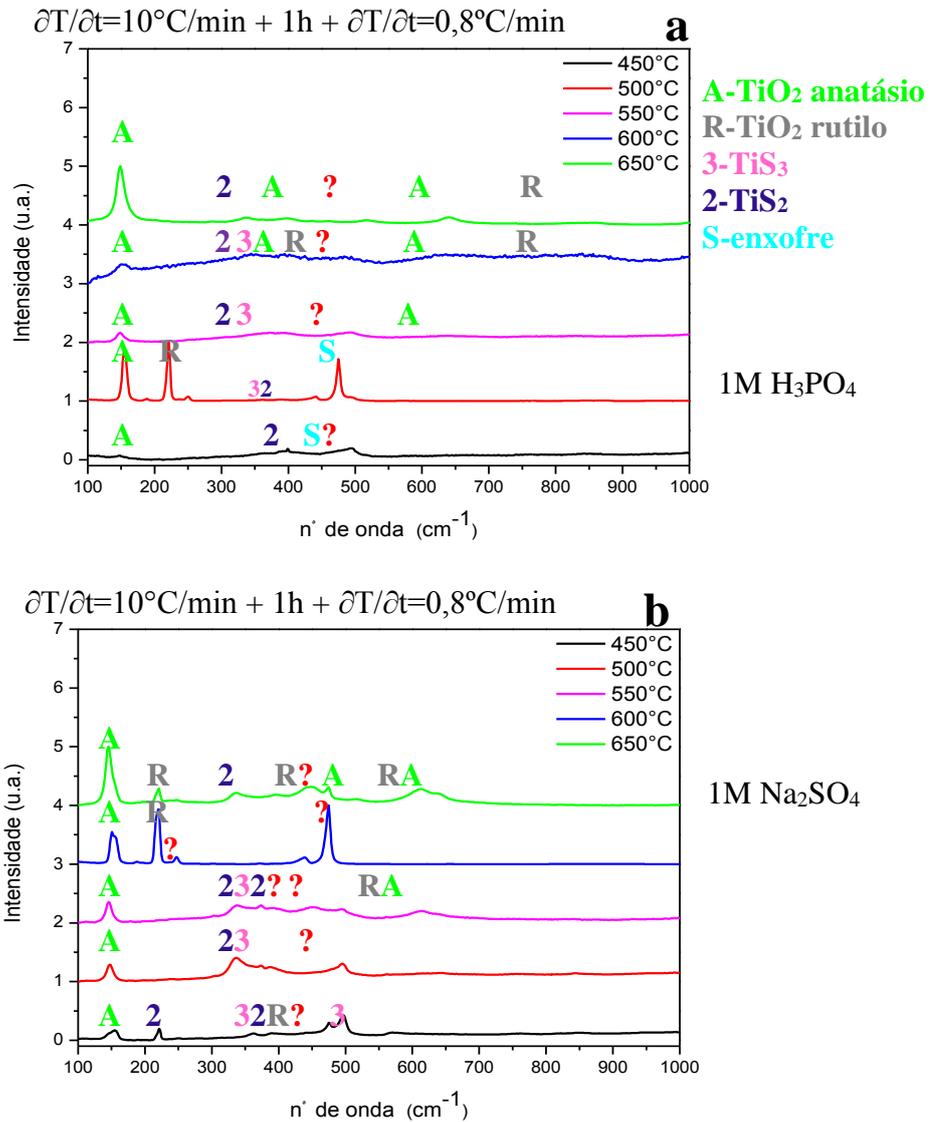


Figura 51 Espectros Raman de amostras de Ti anodizadas a plasma em a) 1M H_3PO_4 e b) 1M Na_2SO_4 e após sulfetadas a 450°C , 500°C , 550°C , 600°C e 650°C , por 1h.

Na Figura 51a são observados picos Raman nas fases anatásio e TiS_2 , igualmente observados em sulfetações com taxa rápida. Para sulfetações a 500°C , além dos picos Raman observados a 450°C é evidente um pico Raman na fase rutilo e picos sobrepostos nas fases TiS_2 e TiS_3 . Na temperatura de 550°C , o pico da fase rutilo desaparece, enquanto que nos picos sobrepostos se destaca o pico Raman do TiS_3 , apontando a nucleação e crescimento do TiS_3 em temperaturas inferiores a 500°C , quando o aquecimento e resfriamento são lentos.

Os espectros Raman de sulfetações realizadas a 600°C apresentam picos alargados na fase anatásio e rutilo, em contraponto com o pico bem definido na fase anatásio e a sobreposição picos Raman nas fases anatásio e rutilo em sulfetações a 650°C. Nestas temperaturas também é observado um largo pico Raman de TiS₂.

Os espectros Raman das amostras de Ti anodizadas em Na₂SO₄ estão apresentados na Figura 51b. Nas sulfetações a 450°C, a comparação com o espectros Raman da amostra anodizada em 1M H₃PO₄ mostrou, na amostra anodizada em Na₂SO₄, um pico Raman na fase rutilo e um largo pico na fase TiS₃, propondo que a prévia incorporação elementos contendo enxofre durante o centelhamento do óxido seja o nucleador da fase TiS₃.

Para sulfetações em temperaturas de 500°C e 550°C são observados picos Raman definidos na fase TiS₂ e picos Raman sobrepostos nas fases TiS₂ e TiS₃. Nos espectros Raman, em sulfetações a 600°C, são observados picos referentes ao óxido TiO₂, sugerindo o descolamento do filme modificado pela sulfetação. Na temperatura de 650°C são observados picos Raman nas fases anatásio e rutilo e um pico Raman na fase TiS₂. As sulfetações em temperaturas maiores que 500°C ocasionaram na quebra e descolamento do óxido anódico, apontando a grande instabilidade mecânica do óxido sulfetado, formado em alta temperatura.

Todos os espectros Raman de sulfetações realizadas com taxa lenta de aquecimento e resfriamento apresentam picos desconhecidos, como por exemplo, o pico próximo a 500cm⁻¹, que poderiam estar relacionados a algum tipo de oxissulfeto de titânio.

5.6 Análise de Difractometria de Raios-X (DRX)

Com o objetivo de determinar fases cristalinas dos óxidos formados por anodização a plasma e nanotubular e por sulfetação, foi utilizada a técnica da Difractometria de Raios-X. A investigação das propriedades estruturais destes materiais contribui para a interpretação das curvas de desempenho dos eletrodos produzidos nas baterias de íons lítio (Li⁺).

5.6.1 Análise de DRX em amostras de Ti anodizadas a plasma e nanotubular

A Figura 52 mostra a intensidade relativa de picos de DRX, normalizada em relação ao pico máximo, em ângulos de difração das fases anatásio e rutilo [127, 128]. Os picos de DRX da fase TiP₂O₇ e os respectivos planos cristalinos são medidos em 25,02° (1 0 1) e 48° (2 0 0) [86]. Os picos de DRX do enxofre estão entre 20° e 30° [122] e os picos de DRX das fases TiS₂ e TiS₃ foram identificados, segundo a literatura [100, 104, 113-115, 118, 119, 122].

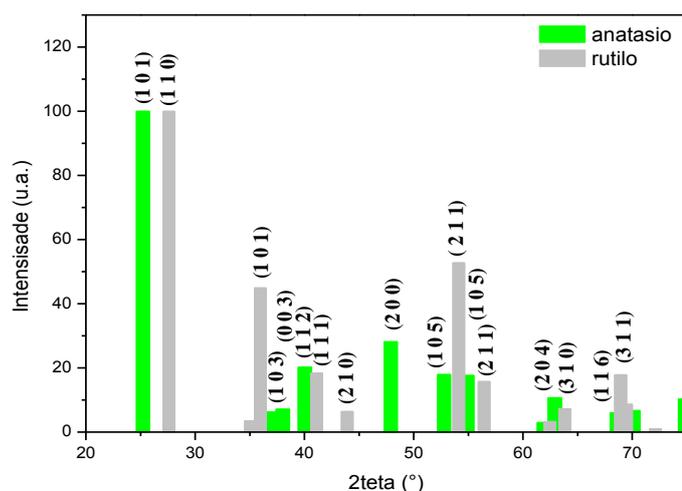


Figura 52 Intensidade relativa dos picos de Difrações de Raios-X das fases anatásio e rutilo [127]e [128].

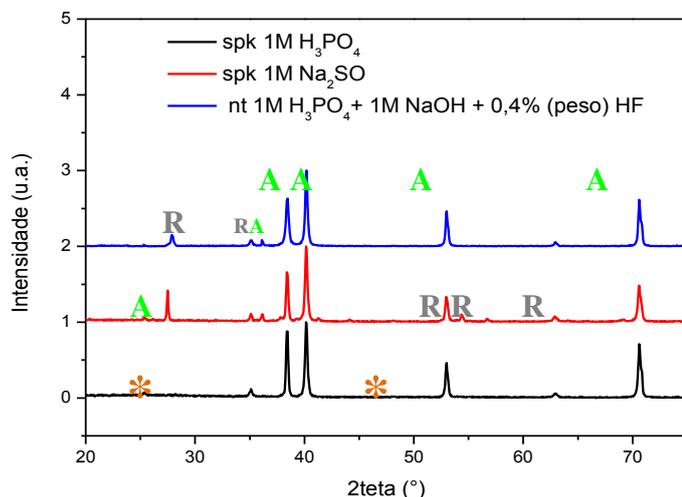


Figura 53 Difrações de Raios-X dos óxidos de Ti formados em 1M H₃PO₄, 1M Na₂SO₄ e em 1M H₃PO₄+ 1M NaOH + 0,4 % (peso) HF e tratado termicamente a 450°C.

A Figura 53 apresenta os picos de DRX do óxido formado em H₃PO₄, basicamente na fase anatásio. Os asteriscos indicam o ângulos de difração de TiP₂O₇. Segundo Jiang *et al.* [134], a incorporação de fosfato, durante o centelhamento, estabelece uma ligação estrutural com o TiO₂, que inibe o crescimento dos nanocristais e forma um óxido na fase anatásio, com baixa cristalinidade. O óxido formado em Na₂SO₄ apresenta picos de DRX nas fases rutilo e anatásio, menos intensos e mais largos que os picos do óxido na fase anatásio, formado em H₃PO₄, apontando a maior cristalinidade do óxido crescido em eletrólito ácido.

O óxido formado por anodização nanotubular e tratado termicamente a 450°C, apresentou picos de DRX nas fases anatásio e rutilo. Os resultados apontam um maior controle da cristalinidade do óxido crescido em H₃PO₄, principalmente na fase anatásio.

5.6.2 Análise de DRX em amostras de Ti anodizadas a plasma e sulfetadas

A Figura 54(a, b) apresenta os picos de DRX dos óxidos formados em 1M H₃PO₄ e 1M Na₂SO₄, respectivamente, e sulfetados em temperaturas entre 450°C e 650°C. Os planos cristalinos das fases TiS₂ e TiS₃ estão apresentados ao lado dos difractogramas.

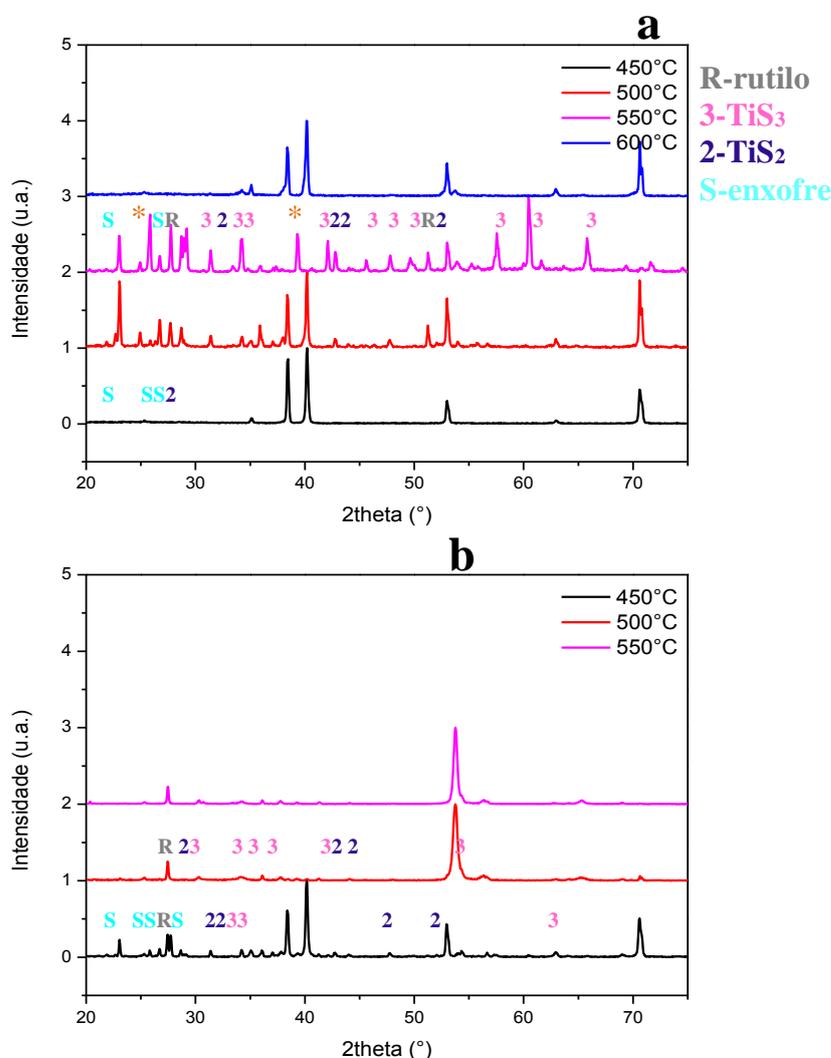


Figura 54 Difrações de Raios- X dos TiO₂ formados em a) 1M H₃PO₄ e b) 1M Na₂SO₄ e sulfetados por 1h.

Na Figura 54(a, b) são apresentados picos de DRX característicos à sulfetação, menos intensos que os picos de DRX característicos a anodização. Na Figura 54a se observa um predomínio de fases de TiS₃, com picos de DRX mais intensos na temperatura 550°C. A sulfetação a 450°C de uma amostra anodizada em 1 M Na₂SO₄ mostrou picos de DRX nas fases anatásio e rutilo e picos característicos a sulfetação menos intensos. Em temperaturas de 500°C e 550°C, os picos de DRX das fases TiS₂ e TiS₃ são pequenos (Figura 54b) provavelmente explicados pelo descolamento e perda do óxido sulfetado. As amostras sulfetadas a 600°C e 650°C não foram analisadas devido à quebra e o descolamento do óxido.

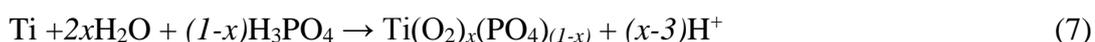
5.7 Avaliação dos materiais desenvolvidos como eletrodos para baterias de íons lítio

Neste trabalho foi desenvolvida a metodologia de conversão de superfícies de Ti em TiO₂, por anodização a plasma e a produção de superfícies sulfetadas. Os materiais obtidos foram testados como eletrodos para a intercalação em baterias de íons lítio (Li⁺).

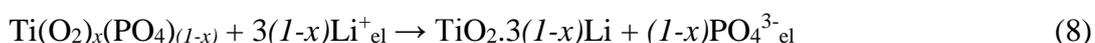
5.6.1 Avaliação do TiO₂ crescido por anodização a plasma (anodização por centelhamento) em H₃PO₄, ciclado como eletrodo de baterias de íons lítio

A Figura 55 apresenta as curvas de carga e descarga de amostras de Ti anodizadas em H₃PO₄ e cicladas com densidade de corrente de 5μA/cm², 20μA/cm², 25μA/cm² e 260μA/cm², num intervalo de potencial 2,6V a 0,5V (E_(Li⁺/Li)). Após o fechamento das células Swagelok foi medido um potencial inicial de, aproximadamente 3,1V. Porém, alguns minutos após o fechamento das células foi observada uma redução de potencial de, em média 20%, apontando uma descarga espontânea da bateria, que pode estar associada à incorporação de PO₄³⁻ no dos eletrodos de TiO₂ durante a anodização a plasma. Segundo Shi *et al.* [86] a máxima intercalação de íons Li⁺, em compostos TiPO_x ocorre em 2,4V ou 2,55V, 2,63V (E_(Li⁺/Li)).

Na anodização por centelhamento ocorre a incorporação de PO₄³⁻ e a formação de Ti³⁺ ao lado de Ti⁴⁺, segundo a reação:

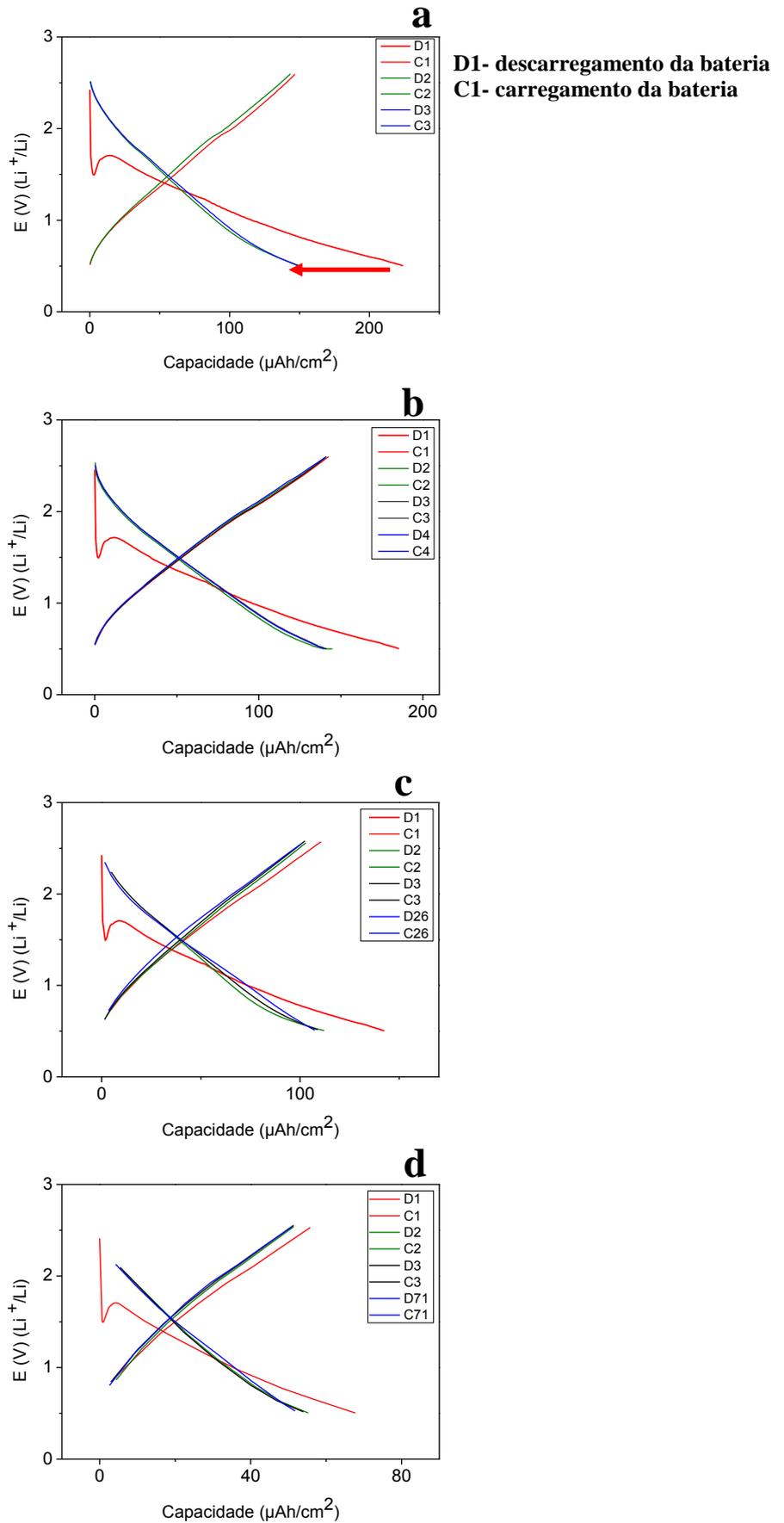


O óxido Ti(O₂)_x(PO₄)_(1-x) contém (1-x) íons Ti³⁺ por molécula, que podem se oxidar a Ti⁴⁺ com a liberação do PO₄³⁻ para o eletrólito como reação anódica, segundo:



Portanto, a incorporação de (1-x) íons PO₄³⁻ levará a intercalação espontânea de no máximo 3(1-x) íons Li⁺ por Ti(O₂)_x(PO₄)_(1-x).

Observa-se que os eletrodos produzidos por anodização a plasma em H₃PO₄ não apresentam inicialmente íons Li⁺, diferentemente dos eletrodos contendo íons Li⁺, produzidos por reação química. Portanto, a primeira formação “eletroquímica” do eletrodo envolverá determinadas reações de litiação que não mais se repetirão no eletrodo.



Figuras 55 Ciclagem do TiO_2 formado por anodização a plasma em H_3PO_4 , em densidades de corrente de a) $5\mu\text{A}/\text{cm}^2$, b) $20\mu\text{A}/\text{cm}^2$, c) $25\mu\text{A}/\text{cm}^2$ e d) $260\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

As Figuras 55 (a-d) mostram que na primeira intercalação Li^+ no TiO_2 (D1 na legenda) ocorre uma diminuição de potencial até, aproximadamente 1,49V ($E_{(\text{Li}^+/\text{Li})}$), com um pequeno aumento da capacidade da bateria. Em seguida, o potencial aumenta até o valor máximo de 1,71V e volta a diminuir, agora em uma taxa menor e com grande aumento da capacidade da bateria. Provavelmente este comportamento se deve a formação da camada *SEI* (camada de interface sólido-eletrólito) e pode ser explicada pela reação de intercalação de Li^+ , em 2 etapas, primeiro na fase rutilo e depois na fase anatásio.

Na literatura é prevista a intercalação de Li^+ na fase anatásio em potenciais de 1,70V ($E_{(\text{Li}^+/\text{Li})}$) [69, 75, 78 e 84]. Porém, nas curvas de descarga, na Figura 55, não são observados platôs ou semi-platô de potencial, indicando esta intercalação. Nas curvas seguintes é observado apenas, um pequeno degrau em 1,25V ($E_{(\text{Li}^+/\text{Li})}$), apontando a baixa cristalinidade do óxido. Nas curvas de carga também é observado um pequeno degrau em 2V ($E_{(\text{Li}^+/\text{Li})}$), valor que é apontado como o potencial desintercalação de Li^+ na fase anatásio [69, 75, 78].

As curvas de descarga após o segundo ciclo mostram que a capacidade da bateria não diminui ao longo da ciclagem. A maior perda de capacidade, ou capacidade irreversível, é percebida no segundo ciclo e está proporcionalmente relacionada à largura do pico na primeira descarga. Na figura 56a foram plotadas apenas as curvas da primeira intercalação de Li^+ no óxido *versus* a capacidade no final do primeiro ciclo. A Figura 56b apresenta evolução da capacidade por unidade de área geométrica, para as densidades de corrente aplicadas na ciclagem. A interpretação da Figura 56b pode ser feita com base na Tabela 19, que apresenta os valores da capacidade irreversível e da eficiência da bateria no quarto e no último ciclo.

No cálculo do valor teórico do *C-rate* ($1C=74,2\mu\text{A}/\text{cm}^2$) do TiO_2 formado em H_3PO_4 , foi considerada a espessura, área superficial geométrica e porosidade de um óxido somente na fase anatásio. O valor de 1C determina qual deve ser a densidade de corrente aplicada na bateria para descarregá-la totalmente em 1 hora. Densidades de corrente com valores menores ou maiores que 1C são chamadas, respectivamente, de *cinética lenta* ou *cinética rápida*.

Para ciclagens com $5\mu\text{A}/\text{cm}^2$, $20\mu\text{A}/\text{cm}^2$, $25\mu\text{A}/\text{cm}^2$ e $260\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (em torno de C/15, C/3,75, C/3 e 3,5C), o tempo necessário para a descarga total da bateria no primeiro ciclo, calculado teroricamente é de, 15h, 3,75h, 3h e (1/3,5)h. Porém, experimentalmente o tempo necessário foi de 45h, 9h, 6h e (1/2,6)h, sendo, portanto, quase 3 vezes maior que os tempos calculados, dependendo da descarga espontânea da bateria. Os resultados apontam um valor de *C-rate* maior, indicando a maior capacidade da bateria. Esta diferença pode ser atribuída por se ter considerado ser o óxido totalmente constituído na fase anatásio e que a porosidade de 4,2%, medida para a superfície do TiO_2 formado em H_3PO_4 , não varia ao longo da camada.

Assim, nesta interpretação foi levada em conta somente a área da superfície do eletrodo e não, de fato, toda a área ativa ao longo da espessura do óxido. Outro fator importante a ser considerado é o processo de intercalação de Li^+ no TiO_2 ser muito lenta.

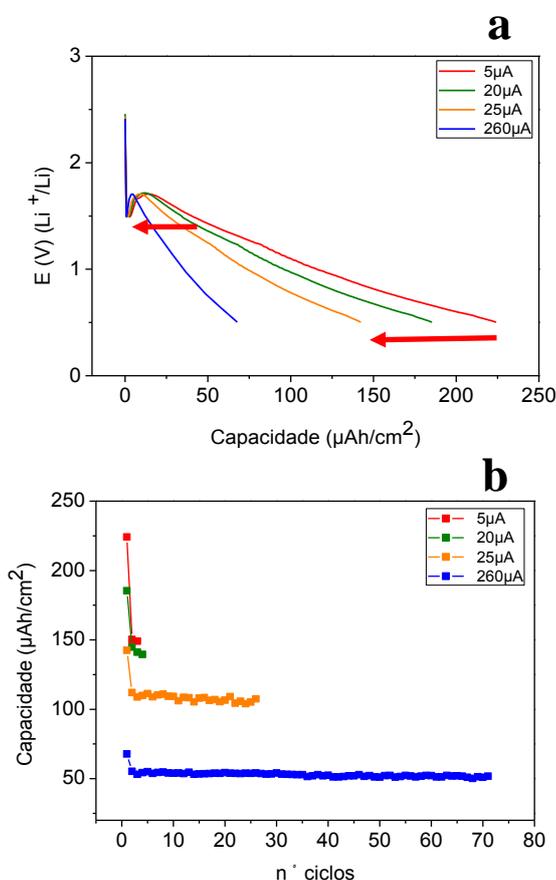


Figura 56 a) Primeiras curvas de descarga na ciclagem do TiO_2 formado em H_3PO_4 , em densidades de corrente de $5\mu\text{A}/\text{cm}^2$, $20\mu\text{A}/\text{cm}^2$, $25\mu\text{A}/\text{cm}^2$ e $260\mu\text{A}/\text{cm}^2$, entre 2,6V e 0,5V ($E_{\text{Li}^+/\text{Li}}$) e b) as respectivas evoluções das capacidades da bateria.

Tabela 19 Capacidade irreversível e eficiência de eletrodos de TiO_2 , ciclados em corrente de $5\mu\text{A}/\text{cm}^2$, $20\mu\text{A}/\text{cm}^2$, $25\mu\text{A}/\text{cm}^2$ e $260\mu\text{A}/\text{cm}^2$, entre 2,6V e 0,5V($E_{\text{Li}^+/\text{Li}}$).

Densidade de corrente ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Número de ciclos	Capacidade Irreversível	Eficiência (nº ciclo)
5	3	33%	99,2% (3)
20	4	21,9%	98,4% (4)
25	26	21,3%	98,2% (4) 97,4% (26)
260	71	18,4%	98,05% (4) 95,85% (71)

Na Figura 56a estão plotadas as primeiras curvas de descarga, apontando uma maior perda de capacidade da bateria para maiores densidades de correntes aplicadas. A capacidade irreversível no primeiro ciclo pode estar relacionada ao aprisionamento de íons lítio (Li^+) na estrutura cristalina do TiO_2 , durante a formação da camada *SEI* ou devido a formação de uma barreira criada pelos Li^+ no óxido, impedido a entrada dos Li^+ nas intercalações seguintes.

A Figura 56b mostra que densidades de corrente menores podem favor a maior capacidade de intercalação de Li^+ no TiO_2 , maior estabilidade e maior eficiência o longo dos ciclos, como por exemplo, a eficiência da bateria no quarto ciclo, quando ciclada a $20\mu\text{A}/\text{cm}^2$, na Tabela 19. No entanto, quando a capacidade da bateria é grande, correntes menores ocasionam na maior capacidade irreversível. Em corrente menores, os Li^+ têm a possibilidade de alcançar uma maior profundidade na espessura da camada, intercalando na rede cristalina do eletrodo TiO_2 . Este desempenho pode contribuir para o aumento da capacidade irreversível e na perda de capacidade ao longo dos ciclos, comprometendo a vida útil da bateria.

A Tabela 19 mostra ser alta a eficiência dos eletrodos de TiO_2 , por exemplo, acima de 95%, garantindo a grande vida útil da bateria. Em termos de eficiência coulombiana, também é observado, na Figura 55, uma relação de quase 100% entre a capacidade na carga e a capacidade na descarga, ao final de cada ciclo. Vale ressaltar que esta avaliação é feita a partir do segundo ciclo, sendo irreversível a capacidade no primeiro ciclo.

A porosidade do TiO_2 formado por centelhamento favorece uma grande capacidade da bateria, pois os íons lítio, ao serem intercalados, encontram mais material para reagir, conforme descrito na reação 1. Outra vantagem do TiO_2 formado por centelhamento é a condutividade elétrica garantida pela extrema adesão do óxido com o metal.

5.7.2 Avaliação do TiO_2 crescido por anodização a plasma em H_3PO_4 e sulfetado a 450°C , ciclado como eletrodo de baterias de íons lítio (Li^+)

Os eletrodos foram preparados por anodização do Ti em H_3PO_4 e sulfetação a 450°C , com taxa lenta de aquecimento e resfriamento. A Figura 57(a, b) apresenta as curvas de carga e descarga do eletrodo de TiO_2 sulfetado, ciclados com densidades de corrente de, respectivamente, $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ e $70\mu\text{A}/\text{cm}^2$, no intervalo de potencial de 3,3V a 0,5V ($E_{(\text{Li}^+/\text{Li})}$). A Figura 58(a, b) apresenta as curvas de carga e descarga de eletrodos de TiO_2 sulfetado, ciclados com densidades de corrente de, respectivamente, $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ e $70\mu\text{A}/\text{cm}^2$, entre 3,3V e 1,6V ($E_{(\text{Li}^+/\text{Li})}$). Segundo a literatura [112, 115, 119], o intervalo potencial de 3,3V a 1,6V ($E_{(\text{Li}^+/\text{Li})}$) é o mais adequado para a ciclagem, pois o TiO_2 sulfetado é considerado material catódico para a intercalação de Li^+ . As ciclagens a $70\mu\text{A}/\text{cm}^2$ foram realizadas imediatamente após as ciclagens a $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$, sem troca de eletrodos, na mesma célula.

A Figura 59(a, b) apresenta evolução da capacidade por unidade de área, para as densidades de corrente de $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ e $70\mu\text{A}/\text{cm}^2$, para os respectivos intervalos de potencial de 3,3V a 0,5V e de 3,3V a 1,6V ($E_{(\text{Li}^+/\text{Li})}$). Os valores da capacidade irreversível e da eficiência da bateria estão apresentados na Tabela 20.

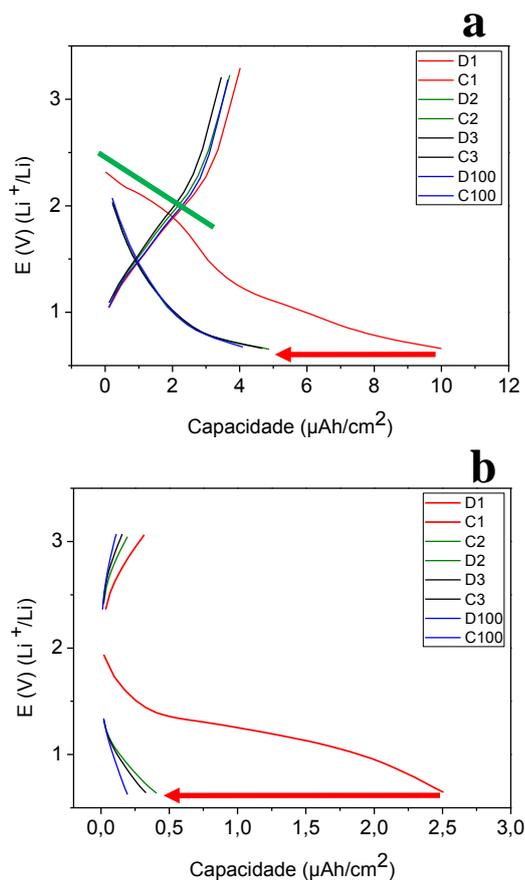


Figura 57 Ciclagem do TiO_2 sulfetado a 450°C , em densidades de corrente de a) $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ e b) $70\mu\text{A}/\text{cm}^2$, num intervalo de potencial de 3,3V a 0,5V ($E_{(\text{Li}^+/\text{Li})}$).

Nas baterias compostas por eletrodos de TiO_2 sulfetados foi observada uma redução espontânea do potencial inicial da bateria de 33 a 50%. Os potenciais de máxima intercalação de Li^+ no TiS_2 e TiS_3 , respectivamente 2,5V e 2,7V ($E_{(\text{Li}^+/\text{Li})}$) [100, 119], não foram observados na primeira curva de descarga. É provável que estas reações, com a máxima intercalação na estrutura cristalina dos materiais tenham acontecido na descarga espontânea e pode justificar a baixa capacidade do eletrodo de TiO_2 sulfetado a 450°C .

Na primeira curva de descarga, na Figura 57a se observa um semi-platô de 2,2V até 1,8V ($E_{(\text{Li}^+/\text{Li})}$), apontando a intercalação dos Li^+ na estrutura cristalina do eletrodo. Um segundo platô é observado entre 1,5V e 1V ($E_{(\text{Li}^+/\text{Li})}$) e também na Figura 57b. Em ambas as curvas de ciclagens a $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ e $70\mu\text{A}/\text{cm}^2$ é ressaltado o aumento da capacidade da bateria.

Análises de Espectroscopia de Raman e Difractometria de Raios-X apontaram picos das fases anatásio, TiS_2 e TiS_3 . Desta forma, primeiro semi-platô (indicado pela barra verde) pode estar relacionado com os potenciais de 1,77V, 1,87V e 2V ($E_{(\text{Li}^+/\text{Li})}$) [74], [100] e [119], respectivamente, referentes aos picos de anatásio, TiS_2 e TiS_3 , observados. O segundo semi-platô, acontece em 1,25V ($E_{(\text{Li}^+/\text{Li})}$), dentro do intervalo de potencial previsto para a intercalação de Li^+ na fase rutilo.

O primeiro semi-platô podem também estar relacionado à reação de formação do Li_2S . Na literatura [122] é relatada a intercalação de Li^+ na material, formando Li_2S , no potencial de 2,2V ($E_{(\text{Li}^+/\text{Li})}$), que é mais alto que os potenciais de intercalação dos Li^+ nas fases do TiO_2 .

Na Figura 57(a, b), as curvas de descarga seguintes não apresentam semi-platôs. A capacidade irreversível na segunda descarga esta vinculada ao segundo semi-platô da primeira descarga, nas ciclagens a $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ e $70\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Nas curvas de carga, na Figura 57a, é visto um degrau em 2V ($E_{(\text{Li}^+/\text{Li})}$), que diz respeito a desintercalação dos Li^+ na fase anatásio.

A Figura 58a apresenta as curvas de ciclagem em intervalo de potencial de 3,3V a 1,6V ($E_{(\text{Li}^+/\text{Li})}$). Inicialmente foi feito um ciclo de carga até o limite máximo de potencial (linha pontilhada), devido a grande diminuição do potencial inicial na descarga espontânea, alcançado o valor de 2,1V ($E_{(\text{Li}^+/\text{Li})}$). O valor da capacidade na primeira curva de descarga (sinalizado com um ponto) foi obtido a partir da curva de descarga da Figura 57a, em 1,6V.

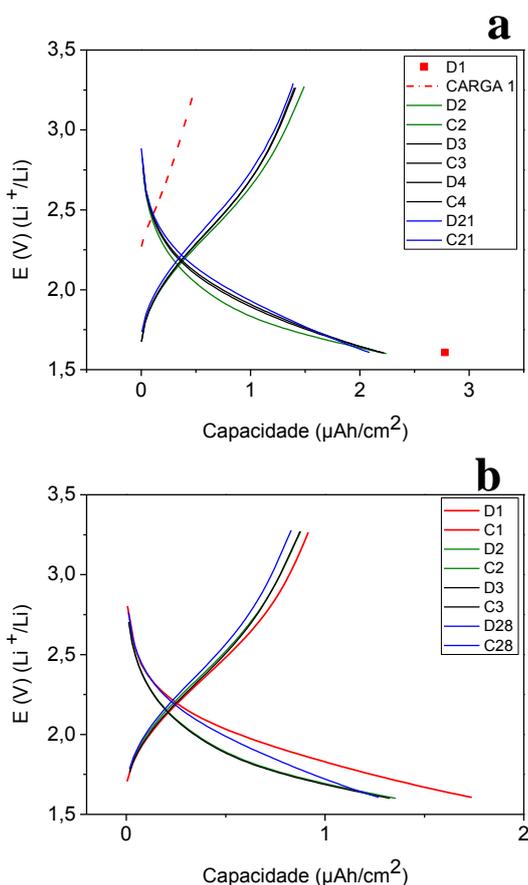


Figura 58 Ciclagem do TiO_2 sulfetado a 450°C , em densidades de corrente de a) $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ e b) $70\mu\text{A}/\text{cm}^2$, num intervalo de potencial de 3,3V a 1,6V ($E_{(\text{Li}^+/\text{Li})}$).

A eficiência coulombiana de, aproximadamente 70%, indica uma grande retenção dos Li^+ na estrutura cristalina do TiO_2 sulfetado. Foi reportado na revisão bibliográfica que os Li^+ intercalados na fase rutilo e TiS_3 podem ficar aprisionados na estrutura cristalina [77,100] e [96, 102], contribuindo na capacidade irreversível ao longo dos ciclos.

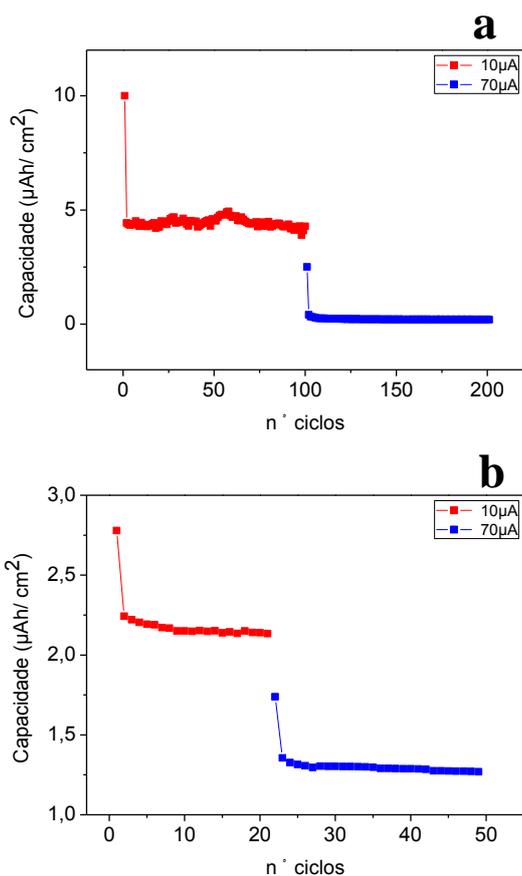


Figura 59 Evolução das capacidades das baterias de Li^+ , cicladas com eletrodo de TiO_2 sulfetados a 450°C , em densidades de corrente de $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ e $70\mu\text{A}/\text{cm}^2$, no intervalo de potencial de a) 3,3 a 0,5V e b) 3,3 a 1,6V ($E_{(\text{Li}^+/\text{Li})}$).

Tabela 20 Capacidade e eficiência do TiO_2 sulfetado a 450°C , ciclados em densidades de corrente de $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ e $70\mu\text{A}/\text{cm}^2$, em intervalos de potencial de 3,3V a 0,5V e 3,3 a 1,6V($E_{(\text{Li}^+/\text{Li})}$).

Densidade de corrente ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	ΔE (V)	Número de ciclos	Capacidade Irreversível	Eficiência (n° ciclo)
10	(3,3-0,5)	100	51%	92,6(21)% 87,8% (101)
70	(3,3-0,5)	101	87,7%*	52,4(21)% 46,6% (100)
10	(3,3-1,6)	21	22%	95(21)%
70	(3,3-1,6)	28	19,3%	94,8(21)% 93(28)%

Na Figura 58a foi observada que a diminuição do intervalo de potencial, devido ao aumento do limite inferior de 0,5V para 1,6V ($E_{(\text{Li}^+/\text{Li})}$), inibiu reações que aconteceriam em potenciais abaixo 1,6V ($E_{(\text{Li}^+/\text{Li})}$), por exemplo, as reações do segundo semi-platô na Figura 59. As ciclagens realizadas entre 3,3V e 1,6V ($E_{(\text{Li}^+/\text{Li})}$) resultam na redução das capacidades efetiva e irreversível da bateria (comparando a Figura 57) e no aumento da eficiência.

As ciclagens feitas a $70\mu\text{A}/\text{cm}^2$, em potenciais entre 3,3V e 0,5V ($E_{(\text{Li}^+/\text{Li})}$), apresentam uma maior capacidade irreversível (sinalizado com * na Tabela 20). Esse comportamento pode ser explicado por esta ciclagem ter sido realizada na mesma bateria ciclada a $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$. É provável que certa quantidade dos íons lítio intercalados nas ciclagens a $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ tenha ficado presa na estrutura cristalina do material, bloqueando a difusão dos outros íons lítio na ciclagem a $70\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Além disso, as intercalações de Li^+ nas ciclagens a $70\mu\text{A}/\text{cm}^2$ são mais breves, diminuindo a capacidade de intercalação de Li^+ a partir do segundo ciclo.

Outra provável explicação para a grande capacidade irreversível em ciclagens a $70\mu\text{A}/\text{cm}^2$ é o fato da ciclagem em $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ não ter completado a máxima capacidade irreversível, em virtude da grande capacidade do eletrodo.

5.7.3 Avaliação do TiO_2 crescido por anodização a plasma em H_3PO_4 e sulfetado a 500°C , ciclado como eletrodo de baterias de íons lítio (Li^+)

Foi realizado um ciclo de descarga até o potencial de 0,5V ($E_{(\text{Li}^+/\text{Li})}$) do eletrodo de TiO_2 sulfetado a 500°C , com a intenção de investigar platôs ou semi-platôs ainda não analisados. Como resultado, a curva mostrou apenas os semi-platôs observados na Figura 57a.

A Figura 60(a, b) apresenta as curvas de carga e descarga em outro eletrodo de TiO_2 sulfetado a 500°C , ciclados com densidade de corrente de, respectivamente, $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ e $70\mu\text{A}/\text{cm}^2$, no intervalo de potencial de 3,3V a 1,6V ($E_{(\text{Li}^+/\text{Li})}$). Primeiramente foi realizado ciclo de carga (sinalizada pela linha pontilhada na Figura 60a), devido à diminuição de potencial na descarga espontânea. A capacidade na primeira curva de descarga, no potencial de 1,6V, com o valor de $17,8\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$, foi obtida na ciclagem realizada até o potencial de 0,5V ($E_{(\text{Li}^+/\text{Li})}$). As ciclagens a $70\mu\text{A}/\text{cm}^2$ foram realizadas imediatamente após as ciclagens a $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$, na mesma célula.

A evolução das capacidades ao longo dos ciclos está apresentada na Figura 60c. As eficiências da bateria no 18º e no último ciclo são apresentadas na Tabela 21.

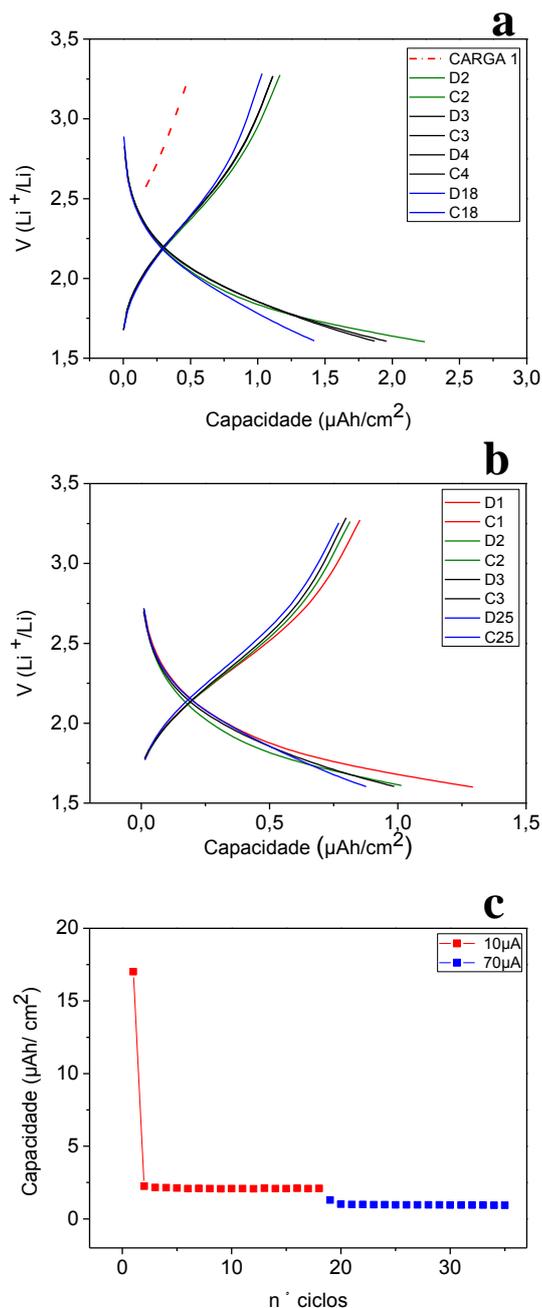


Figura 60 Ciclagem do TiO_2 sulfetado a 500°C , ciclado em densidades de corrente de a) $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ e b) $70\mu\text{A}/\text{cm}^2$, num intervalo de potencial de $3,3\text{V}$ a $1,6\text{V}$ ($E_{(\text{Li}^+/\text{Li})}$) e c) e as respectivas evoluções da capacidade das baterias.

Tabela 21 Capacidade e eficiência do TiO_2 sulfetado a 500°C , ciclado em densidade de corrente de $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ e $70\mu\text{A}/\text{cm}^2$, entre os potenciais $3,3\text{V}$ e $1,6\text{V}$ ($E_{(\text{Li}^+/\text{Li})}$).

Densidade de corrente ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Número de ciclos	Capacidade Irreversível	Eficiência (nº ciclo)
10	18	86,8%	93,4% (18)
70	25	21,5%*	92,7% (18) 89,9%(25)

Nas curvas de carga e descarga, na Figura 60(a, b) não foram observados semi-platôs, referentes aos potenciais de intercalação Li^+ no TiO_2 puro ou sulfetado. A Tabela 21 mostra a menor capacidade irreversível (sinalizada com *), em ciclagens a $70\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Este resultado pode ser explicado pela ausência da curva da primeira descarga específica devido à descarga espontânea. Em razão de se ter usada a mesma célula ciclada a $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$, não foram identificados os semi-platôs de máxima intercalação de Li^+ , os quais poderiam contribuir expressivamente para o aumento da capacidade irreversível. A eficiência coulombiana foi medida em torno de 60%, mostrando a grande retenção de íons lítio ao longo dos ciclos.

5.7.4. Avaliação do TiO_2 crescido por anodização a plasma em H_3PO_4 e sulfetado a 550°C , ciclado como eletrodo de baterias de íons lítio (Li^+)

Inicialmente foi realizado um ciclo de descarga até o potencial de 0,5V ($E_{(\text{Li}^+/\text{Li})}$) do eletrodo de TiO_2 sulfetado a 550°C , sendo observados apenas os semi-platôs observados na Figura 57a.

A Figura 61(a, b) apresenta as curvas de carga e descarga em outro eletrodo de TiO_2 sulfetado a 550°C , ciclados a $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ e $70\mu\text{A}/\text{cm}^2$, respectivamente, no intervalo de potencial de 3,3V a 1,6V ($E_{(\text{Li}^+/\text{Li})}$). A capacidade na primeira curva de descarga, no potencial de 1,6V, com o valor de $3,95\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$, foi obtida na ciclagem realizada até o potencial de 0,5V ($E_{(\text{Li}^+/\text{Li})}$). As ciclagens a $70\mu\text{A}/\text{cm}^2$ foram realizadas imediatamente após as ciclagens a $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$, na mesma célula. As respectivas evoluções das capacidades ao longo dos ciclos estão apresentadas na Figura 61c. As eficiências da bateria no 8º e no último ciclo são apresentadas na Tabela 22.

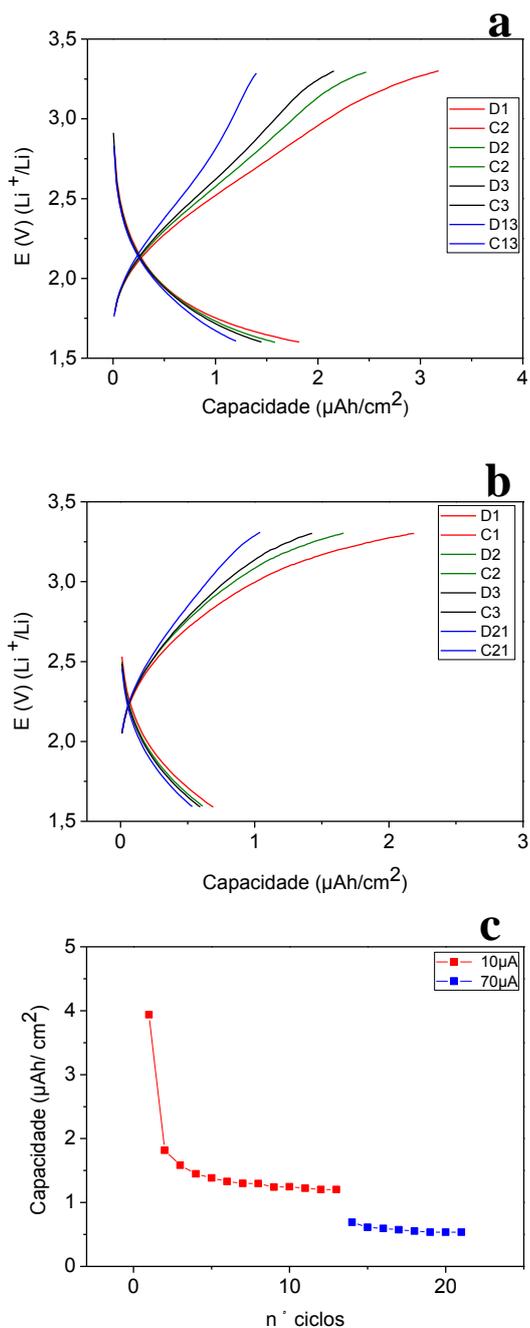


Figura 61 Ciclagem do TiO₂ formado em H₃PO₄ e sulfetadas a 550°C, em cinética de a) 10, b) 70μA/cm², no intervalo de potencial de 3,3-1,6V (E_(Li+/Li)) e c) a evolução das capacidades das baterias nas cinéticas aplicadas.

Tabela 22 Capacidade e eficiência dos eletrodos de TiO₂ sulfetados a 550°C, ciclados em cinéticas de 10 e 70μA/cm², entre 3,3 e 1,6V(E_(Li+/Li)).

Densidade de corrente (μA/cm ²)	Número de ciclos	Capacidade Irreversível	Eficiência (nº ciclo)
10	13	116,65%	71,3% (8) 66,1% (13)
70	8	11,3%*	87,3% (8)

A análise de Difractometria de Raios-X apontou dois picos definidos da fase rutilo e diversos picos a fase TiS_3 . A sulfetação a 550°C favorece a transformação do TiO_2 , uma vez que a fase rutilo pode ser encontrada em tratamentos térmicos acima de 450°C .

Na Figura 61a são vistas curvas de descargas incompletas até o potencial de $1,6\text{V}$ ($E_{(\text{Li}^+/\text{Li})}$). O semi-platô de máxima intercalação de Li^+ na fase rutilo poderia ser visto no intervalo de potencial de $1,5\text{V}$ a 1V ($E_{(\text{Li}^+/\text{Li})}$), valores, portanto, menores que o limite inferior escolhido que é $1,6\text{V}$ ($E_{(\text{Li}^+/\text{Li})}$). Desta forma a porção da capacidade, referente à intercalação dos Li^+ não contribui na capacidade efetiva da bateria. Na descarga da bateria é visto uma inflexão na curva entre $2,5\text{V}$ e $2,8\text{V}$ ($E_{(\text{Li}^+/\text{Li})}$), que pode ter relação com os potenciais de desintercalação de Li^+ das estruturas Li_xTiS_2 ($2,5\text{V}$ ($E_{(\text{Li}^+/\text{Li})}$)) e Li_xTiS_3 ($2,7\text{V}$ ($E_{(\text{Li}^+/\text{Li})}$)), conforme as reações 3 e 2, respectivamente.

A bateria ciclada com a $70\mu\text{A}/\text{cm}^2$ apresenta curvas similares, sem semi-platôs, com redução na capacidade efetiva. Porém, é observado uma grande atenuação nas inflexões das curvas de carga, durante a desintercalação de Li^+ das estruturas Li_xTiS_2 e Li_xTiS_3 .

As medidas de DRX apontam a presença de TiS_3 , fase esta que pode ser responsável pela capacidade irreversível de $166,65\%$, na Tabela 21, e pelas curvas decrescentes de capacidade, na Figura 61c. Como consequência da diminuição da capacidade ao longo dos ciclos é medida uma baixa eficiência, na Tabela 22, que compromete a vida útil da bateria.

5.7.5 Avaliação do TiO_2 crescido por anodização a plasma em H_3PO_4 e sulfetado a 600°C , ciclado como eletrodo de baterias de íons lítio (Li^+)

Foi realizado um ciclo de descarga até $0,5\text{V}$ ($E_{(\text{Li}^+/\text{Li})}$) do TiO_2 sulfetado a 600°C , sendo observados apenas os semi-platôs referentes ao sulfetos, como na Figura 57a.

A Figura 62(a, b) apresenta as curvas de carga e descarga em novo eletrodo de TiO_2 sulfetado a 600°C e ciclados, respectivamente, a $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ e $70\mu\text{A}/\text{cm}^2$, entre $3,3\text{V}$ e $1,6\text{V}$ ($E_{(\text{Li}^+/\text{Li})}$). Em duas horas, após o fechamento de bateria foi observado uma diminuição de potencial até $2,5\text{V}$ ($E_{(\text{Li}^+/\text{Li})}$). Desta forma, foi feita uma curva de carga até o limite superior de potencial (linha pontilhada na Figura 62a). A capacidade na primeira curva de descarga, medida no potencial de $1,6\text{V}$, com o valor de $1,12\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$, foi obtida na ciclagem anterior, realizada até o potencial de $0,5\text{V}$ ($E_{(\text{Li}^+/\text{Li})}$). As ciclagens a $70\mu\text{A}/\text{cm}^2$ foram realizadas imediatamente após as ciclagens a $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$, na mesma célula. As respectivas evoluções das capacidades ao longo dos ciclos estão apresentadas na Figura 62c. A eficiência no 25º ciclo, do eletrodo de TiO_2 sulfetado, está apresentada na Tabela 23.

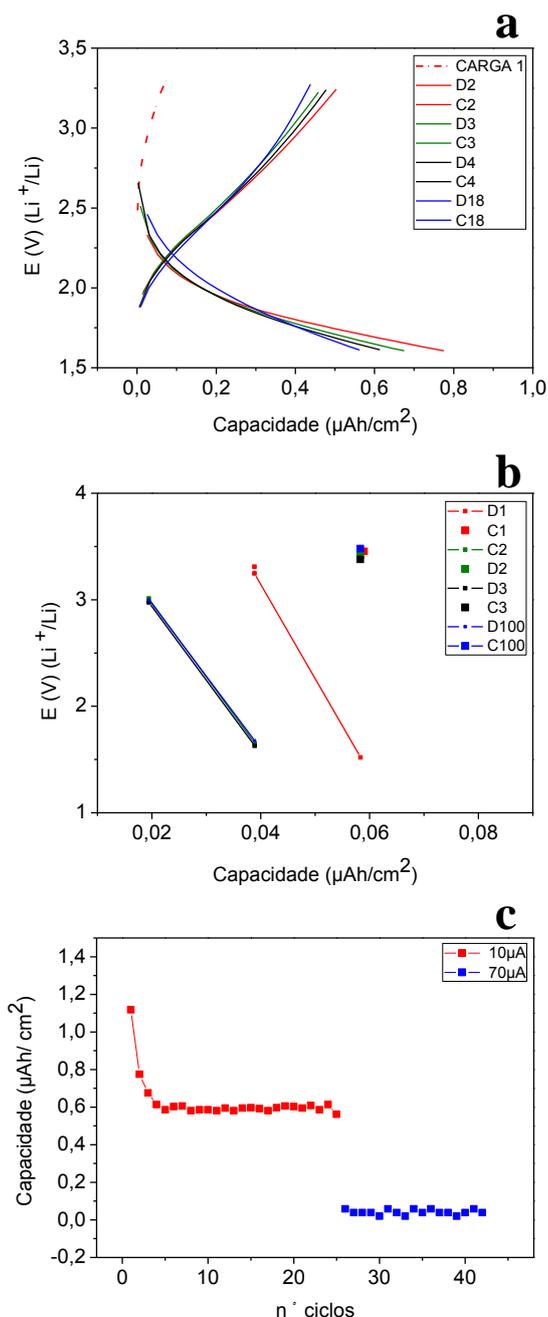


Figura 62 Ciclagem do TiO₂ sulfetado a 600°C, e ciclado a a) 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, b) 70 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, entre 3,3V e 1,6V ($E_{(\text{Li}^+/\text{Li})}$) e c) a evolução das capacidades das baterias.

A Figura 62a mostra curvas de carga e descarga sem semi-platôs característicos da sulfetação do TiO₂. Vale lembrar que a sulfetação realizada nesta temperatura ocasionou o descolamento do material sulfetado na superfície do óxido.

Experimentalmente, nas ciclagens a 70 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, foi observado um tempo de descarga e carga de 5 e 3 minutos, com, respectivos, dois e um ponto na curva (Figura 62b). A Figura 63 mostra o potencial alcançado pela bateria, em comparação com o potencial de 1,6V ($E_{(\text{Li}^+/\text{Li})}$), aplicado pelo equipamento. A capacidade da bateria *versus* n° ciclo, na Figura 62c, indicam os valores da capacidade irreversível e a eficiência, que estão apresentados na Tabela 23.

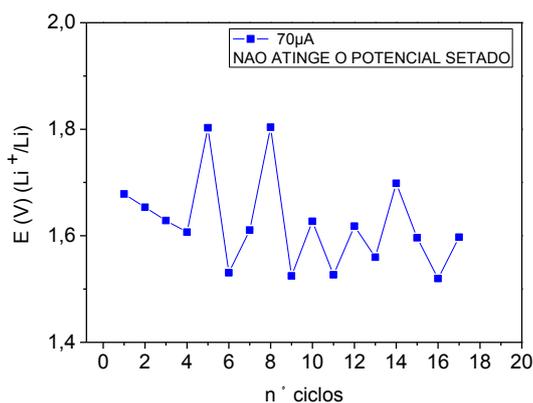


Figura 63 Ciclagem galvanostática do TiO₂ sulfetado a 600°C, destacando o potencial alcançado durante a ciclagem, em relação ao limite de 1,6V (E_(Li+/Li)) setado.

Tabela 23 Capacidade e eficiência do TiO₂ sulfetado a 600°C, ciclados em densidades de corrente de 10 µA/cm² e 70µA/cm², entre 3,3V e 1,6V(E_(Li+/Li)).

Densidade de corrente (µA/cm ²)	Número de ciclos	Capacidade Irreversível	Eficiência (nº ciclo)
10	25	30,7%	72,5% (25)
70	17	33,3%*	-

A Figura 63 mostra que o potencial foi setado em 1,6V (E_(Li+/Li)), porém a instabilidade da bateria ao longo dos ciclos, em ciclagens a 70µA/cm², faz com que a bateria não respeite este limite setado no equipamento. A Tabela 23 aponta a baixa eficiência do TiO₂ sulfetado a 600°C, quando ciclados eletrodos para baterias de íons lítio, com curvas irregulares e decrescentes, em capacidades ao longo dos ciclos, na Figura 62c.

5.7.6 Avaliação do TiO₂ crescido por anodização a plasma em Na₂SO₄, ciclado como eletrodo de baterias de íons lítio (Li⁺)

A Figura 64 (a, d) apresenta as curvas de carga e descarga de uma amostra de TiO₂ formado por anodização por centelhamento em 1M Na₂SO₄ e ciclado como eletrodos para intercalação de Li⁺, com densidades de corrente na ordem de 5µA/cm², 20µA/cm², 25µA/cm² e 260µA/cm², em um intervalo de potencial 2,6V a 0,5V (E_(Li+/Li)). Em todas as ciclagens se manteve a mesma célula, sem trocar o eletrodo de TiO₂ sulfetado. A linha pontilhada na Figura 42a informa que a ciclagem do eletrodo começou por uma curva de carga até o limite superior de potencial de 2,6 V (E_(Li+/Li)).

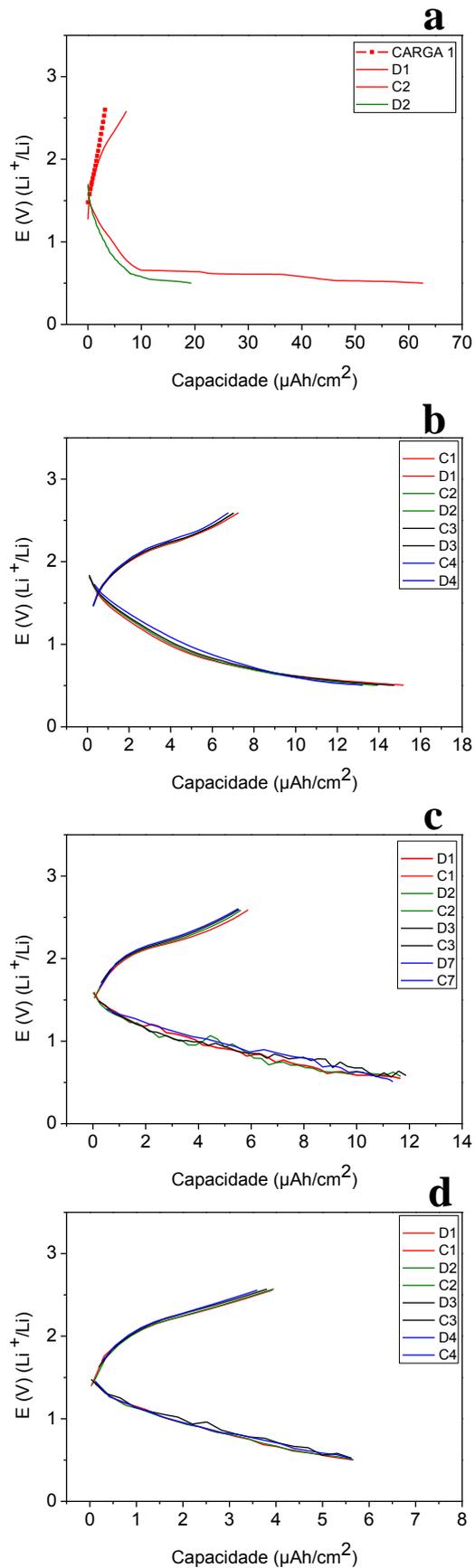


Figura 64 Ciclagem do TiO_2 formado em Na_2SO_4 , em densidade de corrente de a) $5\mu\text{A}/\text{cm}^2$, b) $20\mu\text{A}/\text{cm}^2$, c) $25\mu\text{A}/\text{cm}^2$ e d) $260\mu\text{A}/\text{cm}^2$, em um intervalo de potencial 2,6V a 0,5V ($E_{(\text{Li}^+/\text{Li})}$).

Na primeira curva de descarga, na Figura 64a, não é evidente os platôs ou semi-platôs referentes às reações de intercalação de Li^+ nas fases anatásio ou rutilo. Tampouco é observado algum platô referente aos compostos de enxofre, referente à pequena incorporação de sulfato proveniente do eletrólito 1M Na_2SO_4 . É observado apenas um platô em 0,6V ($E_{(\text{Li}^+/\text{Li})}$), que, segundo Pfanzelt *et al.* [73], pode estar associada à contribuição irreversível da capacidade, devido à interface sólido-eletrólito (*SEI*).

Na Figura 64(b, c), as curvas de carga apresentam uma inflexão em 2,2V ($E_{(\text{Li}^+/\text{Li})}$), sendo este potencial, reportado na literatura, como o potencial de intercalação de Li^+ na fase TiS_2 [115]. Em ciclagens a $25\mu\text{A}/\text{cm}^2$ e $260\mu\text{A}/\text{cm}^2$ são destacadas a instabilidade do potencial, nas curvas de intercalação Li^+ , na Figura 64(c, d). As curvas de potencial *versus* tempo e a capacidade *versus* n° ciclo são apresentadas, nesta ordem, na Figura 65(a, b).

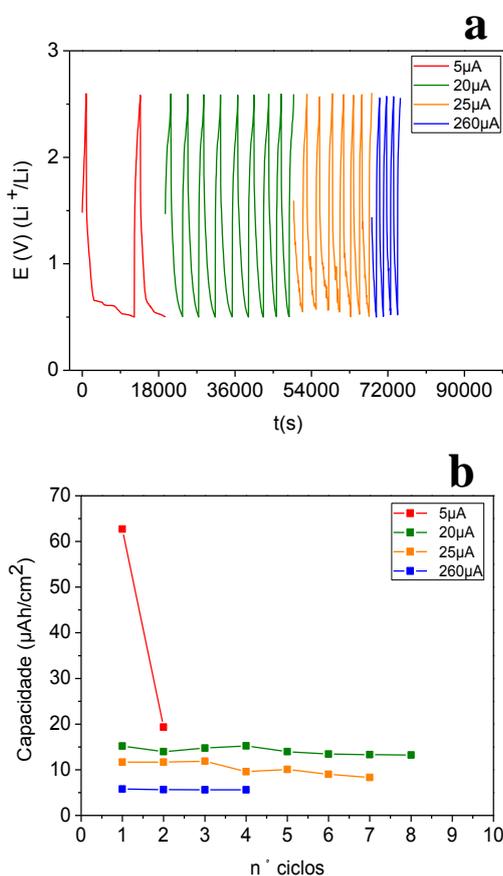


Figura 65 a) Transiente de potencial *versus* tempo e b) evolução das capacidades em curvas de ciclagem do TiO_2 formado em Na_2SO_4 , em densidades de corrente de $5\mu\text{A}/\text{cm}^2$, $20\mu\text{A}/\text{cm}^2$, $25\mu\text{A}/\text{cm}^2$ e $260\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

A Figura 65a mostra que, em cinéticas de $25\mu\text{A}/\text{cm}^2$ e $260\mu\text{A}/\text{cm}^2$, as curvas não atingem o limite de potencial setado no equipamento, em 0,5V ($E_{(\text{Li}^+/\text{Li})}$). A capacidade irreversível e a eficiência da bateria, observados na Figura 65b estão apresentados na Tabela 24.

Tabela 24 Capacidade e eficiência dos eletrodos de TiO₂ formado em Na₂SO₄, ciclados a 5μA/cm², 20μA/cm², 25μA/cm² e 260μA/cm², entre 2,6V e 0,5V (E_(Li+/Li)).

Densidade de corrente (μA/cm ²)	Número de ciclos	Capacidade Irreversível	Eficiência (nº ciclo)
5	1	70,2%	-
20	4	8,15%*	94,8%-
25	7	-5,4%	71,2%
260	4	2%	99,2%

A interpretação da Figura 65b, mostrada na Tabela 24 sugere a diminuição da capacidade irreversível e o aumento da eficiência da bateria em ciclagens a 260μA/cm², lembrando que foram feitas ciclagens anteriores nesta bateria.

A medida de Espectroscopia Raman apontou a presença da fase rutilo no óxido formado em 1M Na₂SO₄, no entanto, na Figura 65(a, b) não é observado o semi-platô de potencial, característico da intercalação de Li⁺ nesta fase.

Bonino *et al.* [85] relatou que a eficiência de uma bateria com eletrodo na fase anatásio, tende a um valor estável. Como comparação, a Figura 65 mostra a instabilidade e decréscimo da eficiência ao longo dos ciclos, com a conseqüente diminuição da capacidade.

Alguns autores tentam explicar, de diferentes formas, a contribuição do rutilo à capacidade irreversível da bateria. As características estruturais e distorções na rede cristalina do rutilo [107] favoreceriam a grande retenção de Li⁺ na estrutura cristalina da fase rutilo. Outra explicação está baseada no pequeno aquecimento relacionada à decomposição do filme na interface sólido-eletrólito (*SEI*), durante a intercalação de Li⁺ nesta fase [73]. Esta reação exotérmica é considerada um resultado não desejado para bateria de íons lítio [135].

5.7.7 Avaliação do TiO₂ crescido por anodização a plasma em Na₂SO₄ e sulfetado a 450°C, ciclado como eletrodo de baterias de íons lítio (Li⁺)

A Figura 66(a, b) apresenta as curvas de carga e descarga de um eletrodo de TiO₂, formado em 1M Na₂SO₄, sulfetado a 450°C e ciclado com densidade de corrente de 5μA/cm², em um intervalo de potencial de 2,6V a 0,5V (E_(Li+/Li)).

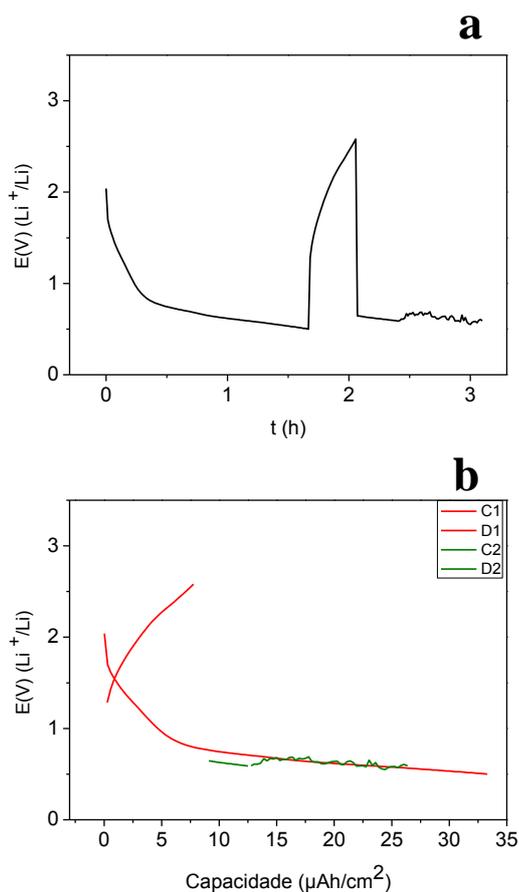


Figura 66 a) Transiente de potencial *versus* tempo e b) curva de ciclagem do TiO_2 formado em Na_2SO_4 e sulfetado a 450°C , em densidade de corrente de $5\mu\text{A}/\text{cm}^2$, no intervalo de potencial de 2,6V a 0,5V ($E_{(\text{Li}^+/\text{Li})}$).

A Figura 66a mostra a instabilidade dos ciclos de carga e descarga dos eletrodos de TiO_2 formado em Na_2SO_4 e sulfetado a 450°C . No final da segunda descarga, desintercalação dos Li^+ da estrutura cristalina do eletrodo é interrompida (ver Figura 66b). A diminuição rápida do potencial, na segunda ciclagem pode ter acontecido em razão de uma perda de contato entre o Ti e o óxido sulfetado, causada pelo descolamento do óxido.

5.7.8 Óxidos TiO_2 crescidos por anodização a plasma em 1M H_3PO_4 e 1M Na_2SO_4 e sulfetados em temperaturas acima de 500°C , que não puderam ser ciclados como eletrodo de baterias de íons lítio (Li^+)

As amostras anodizadas em 1M H_3PO_4 , sulfetadas a 600°C e anodizadas em 1M Na_2SO_4 e sulfetadas em temperaturas iguais ou superiores a 500°C , indicado em vermelho na Figura 67(a,b), não puderam ser cicladas como eletrodos para baterias de íons lítio.

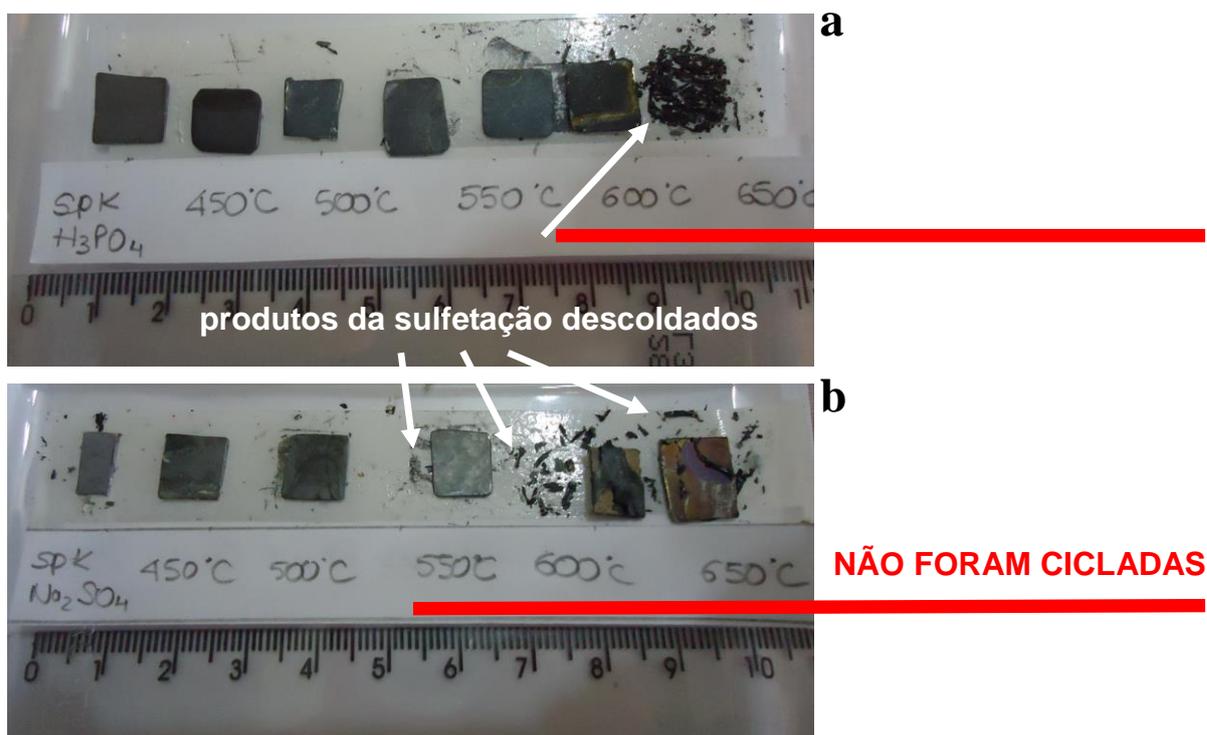


Figura 67 Fotografias apresentando o descolamento dos produtos de sulfetação em amostras de Ti anodizadas em a) 1M H₃PO₄ e b) Na₂SO₄.

A Figura 67(a, b) apresenta a formação de trincas e o descolamento dos produtos da sulfetação, em amostras anodizadas a plasma e posteriormente submetidas ao tratamento térmico de sulfetação em temperaturas acima de 500°C. Este mesmo comportamento foi observado por Jin *et al.* [136], mostrando a baixa estabilidade térmica do TiO₂ produzido por de oxidação eletrolítica a plasma, quando tratado termicamente a 600°C e 800°C, por uma hora e resfriados ao ar.

As amostras indicadas na Figura 67(a, b) não puderam ser cicladas em baterias, pois os cristais sulfetados descolados poderiam contaminar a câmara seca para a manipulação de lítio, durante o fechamento da célula Swagelok. E, além disso, a pouca adesão do óxido com o metal não garantiria a condutividade elétrica necessária para a avaliação dos materiais como eletrodos de baterias de íons lítio (Li⁺).

6.0 CONCLUSÕES

Neste trabalho se desenvolveu a metodologia para modificações superficiais em Ti, visando o uso como eletrodo para a intercalação de íons lítio (Li^+). As modificações foram caracterizadas quanto à morfologia, composição química e estrutural. As superfícies produzidas foram testadas como eletrodos em baterias de Li^+ e avaliadas em relação à capacidade efetiva, capacidade irreversível e eficiência ao longo dos ciclos. A partir dos tratamentos propostos e resultados observados foram estabelecidas as seguintes conclusões:

I. Na produção de poros por corrosão por pites sobre as deformações causadas por indentações foram destacados os seguintes parâmetros:

- O prévio tratamento térmico para alívio de tensões de 760°C por 2 horas e 15 minutos em superfícies indentadas com forças de 50gf a 500gf.
- Polarizações potenciodinâmicas até a nucleação de pites e polarizações potencioestáticas em soluções de 0,1M NaBr, 0,5M NaBr e 1M NaBr, potencial aplicado de 2,2V ($E_{(\text{Ag}/\text{AgBr})}$) e 2,5V ($E_{(\text{Ag}/\text{AgBr})}$), a 25°C e 20°C .

Na polarização potenciodinâmica se mediu o aumento do potencial de nucleação de pites (E_{pite}), relacionado a superfícies indentadas com 50gf, a eletrólitos menos concentrados 0,1M NaBr e à temperatura de 20°C . Em amostras polidas, tratadas termicamente e sem indentações e polarizadas, se conclui que a temperatura crítica para a não nucleação dos pites está entre 15°C e 25°C , independentemente da concentração do eletrólito.

As diminuições do potencial aplicado para 2,2V ($E_{(\text{Ag}/\text{AgBr})}$) e da temperatura para 20°C não influenciara a localização da nucleação e o crescimento dos pites sobre as indetações. Foi observado um aumento do tempo de nucleação de pites (t_{np}) em superfícies indentadas com menor força (50gf) e em eletrólitos menos concentrados (0,1M NaBr). Os resultados mostraram que o princípio da corrosão por pites não depende da temperatura do teste ou da deformação provocada pelas indetações, em superfícies com “alívio de tensões”.

II. Na formação de TiO_2 por anodização a plasma (por centelhamento) em 1M H_3PO_4 e 1M Na_2SO_4 , ou por anodização nanotubular em 1M H_3PO_4 + 1M NaOH + 0,4 % (peso) HF e posterior tratamento térmico a 450°C por 3h para propiciar a cristalização do TiO_2 nanotubular, foi concluído que:

Os óxidos produzidos a plasma em 1M Na_2SO_4 exibiram bordas e poros menores e topografia menos rugosa e menor incorporação de íons do eletrólito, em comparação com óxidos produzidos em 1M H_3PO_4 , com uma relação de $\text{S/O} < \text{P/O}$. Esses comportamentos podem estar relacionados ao menor potencial final alcançado e a menor velocidade de formação do TiO_2 tipo “esponja” em eletrólitos não ácidos. Foi medido que o TiO_2 formado em H_3PO_4 está na fase anatásio, enquanto que o TiO_2 formado em Na_2SO_4 é uma combinação de fases anatásio e rutilo. Como vantagem foi observada a grande aderência do TiO_2 quando formado por centelhamento, que propicia o crescimento de um óxido sob fusão, extremamente aderido ao metal.

Os óxidos nanotubulares auto-organizados, apresentaram menor incorporação de íons provenientes do eletrólito e maior porosidade na superfície que os óxidos crescidos por anodização por centelhamento. O óxido nanotubular foi convertido em cristalino, basicamente na fase anatásio, ao ser submetido ao tratamento térmico a 450°C . Como desvantagem foi destacada a pouca aderência do óxido com o metal, em comparação com o óxido formado por centelhamento, que propicia o crescimento de um óxido sob fusão, extremamente aderido ao metal.

III. Na sulfetação de superfícies de Ti corroídas por pites e de TiO₂ formada por anodização, realizadas em temperaturas entre 450°C e 650°C e na análise dos TiO₂ formados em 1M H₃PO₄, calcinados a 550°C, por 3h e a 250°C por 1h, 3 e 7h, foi concluído que:

As sulfetações, realizadas com 100mg de S, por 1h, em superfícies corroídas por pites apresentaram um recobrimento espesso com superfície plana a 450°C e um crescimento de nanofitas a 650°C, porém resultam em superfícies com grande quantidade de enxofre solidificado.

Sulfetações realizadas com 20mg de S, por 1h, com rápido $\partial T/\partial t$, em TiO₂ formado em 1M H₃PO₄ apresentaram um recobrimento fino, mostrando a nanoporosidade do óxido na fase anatásio e cristais hexagonais na fase TiS₂ a 450°C, um recobrimento compacto nas fases anatásio e rutilo e cristais de TiS₂ a 550°C e muitos cristais hexagonais fase TiS₂ a 650°C, enquanto que as sulfetações por 3h exibem nanofios na fase TiS₃, a 450°C, nanofitas TiS₃ a 550°C e cristais hexagonais na fase TiS₂, a 550°C.

A calcinação em TiO₂ sulfetado a 450°C, por 1h resulta em um recobrimento ainda com a estrutura nanorugosa e nanoporosa aparente, porém resultou em trincas no óxido. A calcinação em TiO₂ sulfetado a 650°C por 1h, ocasionou diminuição da quantidade dos cristais hexagonais sobre a superfície do óxido.

As sulfetações realizadas com 20mg, por 1h, com lento $\partial T/\partial t$ em TiO₂ em TiO₂ formado em 1M H₃PO₄ apresentaram um recobrimento espesso com a estrutura nanoporosa aparente na fase TiS₂. A conversão parcial do TiO₂ para fase rutilo e a nucleação da fase TiS₃ são observadas em temperaturas acima de 500°C. Em temperaturas de 550°C e 600°C é ressaltado um recobrimento espesso com pequenos aglomerados nas fases TiS₂ e TiS₃. Cristais hexagonais na fase TiS₂ surgem em sulfetações a 650°C.

As sulfetações realizadas com 20mg de S, por 1h com lento $\partial T/\partial t$ em TiO₂ formado em 1M Na₂SO₄ apresentaram um recobrimento espesso com a estrutura nanoporosa aparente nas fases anatásio, rutilo, TiS₂ e TiS₃ a 450°C e 500°C e basicamente a formação de nanofios a 550°C e nanofitas a 600°C, ambos nas fases TiS₂ e TiS₃. As sulfetações a 650°C resultaram na quebra e descolamento do óxido sulfetado.

IV. Na avaliação eletroquímica dos TiO_2 formados por anodização a plasma em 1M H_3PO_4 e 1M Na_2SO_4 , com ou sem processo de sulfetação, como eletrodos para baterias de íons lítio (Li^+), o desempenho dos eletrodos propostos foi analisado através de curvas de intercalação/desintercalação de Li^+ , com a aplicação dos seguintes parâmetros:

- Nas células ($\text{Li} / \text{LiPF}_6$ (CE: DEC) / TiO_2) foram aplicadas densidades de corrente de $5\mu\text{Acm}^{-2}$, $20\mu\text{Acm}^{-2}$, $25\mu\text{Acm}^{-2}$ e $260\mu\text{Acm}^{-2}$, entre 2,6V e 0,5V ($E_{(\text{Li}^+/\text{Li})}$)
- Nas células ($\text{Li} / \text{LiPF}_6$ (CE: DEC) / TiO_xS_y (TiS_2 , TiS_3)) foram aplicadas densidades de corrente de $10\mu\text{Acm}^{-2}$ e $70\mu\text{Acm}^{-2}$, entre 3,3V e 1,6V ($E_{(\text{Li}^+/\text{Li})}$).

Nas intercalações de Li^+ nos eletrodos anódicos de TiO_2 formados em H_3PO_4 foi observada uma capacidade irreversível que pode ser associada à reação na interface sólido-eletrólito (*SEI*). Ciclagens em correntes maiores apresentam maiores valores de capacidades irreversíveis.

As curvas de ciclagem mostraram uma maior capacidade efetiva, em eletrodos de TiO_2 formados em 1M H_3PO_4 , em comparação aos eletrodos de TiO_2 formados em 1M Na_2SO_4 . Esta maior capacidade pode estar vinculada a maior área superficial ocasionada por poros maiores e interconectados e pela presença unicamente da fase anatásio, observados na anodização por centelhamento em eletrólitos ácidos.

A maior capacidade irreversível observada na ciclagem do TiO_2 formado em 1M Na_2SO_4 deve-se a grande irreversibilidade do processo de intercalação de Li^+ provocada pela fase rutilo. A mesma interpretação é feita para explicar a menor eficiência coulombiana de eletrodos de TiO_2 formado em 1M Na_2SO_4 .

Nas intercalações de Li^+ dos eletrodos catódicos formados em 1M H_3PO_4 e sulfetados foram observadas altos valores de capacidades irreversíveis que podem ser explicadas pela presença das fases rutilo e TiS_3 . Na ciclagem do TiO_2 sulfetado a 650°C foi observada a perda de contato devido a pouca adesão do óxido sulfetado com o metal base.

7.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MACDONALD, D.D. - Pure Applied. Chemistry, 71, pág. 951–978, (1999).
- [2] SUN A., *et al.* - Journal of Electrochemical Society, 153, pág. 260-277, (2006).
- [3] BARTH WAL, S. KIM Y. S., LIM S.-H. - Journal of Colloid and Interface Science, 400, pág. 123–129, (2013).
- [4] YEON, H. Y., PRABU A .A., KIM D. Y., KIM K. J. - Solar Energy, 85, pág. 1551-1559, (2011).
- [5] CHEN, X., MAO, S. - Chemical Review, 107, pág. 2891-2959, (2007).
- [6] CHEN, Y., WANG X. M., LU S. S., ZHANG X.. - Electrochemistry Communications, 12, pág. 86–89, (2010).
- [7] MUTALIB, A., LOSIC D., VOELCKER N. H. - Progress in Materials Science, 58, pág. 636–704, (2013).
- [8] ORTIZ G. F., HANZU I., LAVELA P., TIRADO J. L., KNAUTH P., DJENIZIAN T. - Journal of Materials Chemistry, 20, 4041 (2010).
- [9] KONSTANTINOS, C. C., FIGUEROA S. J. A., GARCIA M. F - Applied Catalysis B: Environmental, 117–118, pág. 310–316, (2012).
- [10] PESQUERO N. C., BUENO P. R., VARELA J. A. , LONGO E., - Cerâmica, vol. 54 n° 330, (2008).
- [11] DONACHIE, J. M. Jr. - Titanium, a Technical Guide 2nd. ASM International, (1989).
- [12] TROMPETTE, J. L., MASSOT L., ARURAUULT L., FONTORBES S. - Corrosion Science, 53, pág. 1262–1268, (2011).
- [13] SHARLAND, S. M., - Corrosion Science, vol. 27, n°3, pág. 289-323, (1987).
- [14] PETIT, J.A.; KONDRO, B.; DABOSI, F. - Corrosion-NACE, v.36, n.3, pág.145-151, (1980).
- [15] ZHONGLIN, J., NORBY T., MIDDLETON H.. - Corrosion Science, 52, pág. 3158–3161, (2010).
- [16] ZHU, C., SHIBATA T., - Corrosion Science, 37, pág. 853-862, (1995).
- [17] ZHONGLIN, J., DAI X., NORBY T., MIDDLETON H. - Corrosion Science, 53, pág. 815–821, (2011).

- [18] GALVELE, J. R. In Passivity of Metals Pennington: (Ed. R.P. Frenkenthal and J.Kruguer), Electrochemical Soc. Inc. New York, 285 pág, (1978).
- [19] FRANKEL, G. S.; STOCKERT, L.; HUNKELER, F.; BOEHNI, H. - Corrosion - NACE, v. 43, n. 7, pág.. 429-436, (1987).
- [20] SMIALOWSKA, S. Z. Pitting Corrosion on Aluminium. Corrosion Science, v. 41, pág. 1743-1767, (1999).
- [21] SCHEIVE, R. H. J. - Corrosion, v. 34, n. 12, pág.. 437-442, (1978).
- [22] CASILLAS, N.; CHARLEBOIS, S.; SMYRL, W.H.; WHITE H.S. Pitting Corrosion of Titanium. Journal of Electrochemical Society, v 141, n. 3, pág.. 636-642, (1994).
- [23] GARFIA, M., L.F.; ALODAN, M.; JAMAES P.I.; SMYRL, W.H. - Journal of Electrochemical Society, v. 145, n. 6, pág. 2005-2010, (1998).
- [24] HUO, S.; MENG, X. - Corrosion Science, v. 31, pág. 281-286. (1990).
- [25] RABBOH, A. A. F.; BODEN, P. J. - In: Conference on Localized Corrosion, Williamsburg: NACE, v. 1, pág. 653-660, (1971).
- [26] DUGDALE, J.; COTTON, J. B. - Corrosion Science, v.4, (1964).
- [27] OKADA, T - Corrosion Science, 3, pág 453-458, (1990).
- [28] RAJA, K. S.; MISRA, M.; PARAMGURU, K. - Electrochimica Acta, v. 51, pág. 154-165, (2005).
- [29] DIAMANTINI, M. V., *et al.* - Corrosion Science, 52, pág. 1824-1829, (2010).
- [30] GUÑON, J. L.; GARCIA-ANTON, J.; PEREZ-HERRANZ, V.; LACOSTE, G. - Corrosion Engineering, v. 50, n. 3, pág. 240-246, (1994).
- [31] BECK, T. R. - Williamsburg: NACE, v. 1, pág.644-652, (1971).
- [32] BLASCO-TAMARIT E., IGUAL-MUNÓZ A., ANTÓN J. G.- Corrosion Science, 49, pág. 1000-1026, (2007).
- [33] BLASCO-TAMARIT E., IGUAL-MUNÓZ A., ANTÓN J. G, GARCÍA-GARCÍA- Corrosion Science, 51, pág. 1095-1102, (2009).
- [34] ZIXUE, S., - Porous Anodic Metal Oxides. Science Foundation in China, pág. 16-36, (2008).
- [35] LOHRENGEL. M. M.; - Materials Science and Engineering, v. 2, pág. 243-294, (1993).
- [36] IKONOPISOV,S.; GIRGINOV, A.; MACHKOVA, M. - Electrochimica Acta, v. 24, pág. 451-456, (1979).

- [37] MONTERO, I. *et al.* - Journal of Electrochemical Society, vol.132, nº 4, pág. 814-818, (1985).
- [38] JACKSON, M. J., AHMED, W. - Surface Engineered Surgical Tools and Medical Devices, 46, pág. 21-47, (2007).
- [39] SCHRECKENBACH, J. P.; MARX, G.; SCHLOTTIG, F.; TEXTOR, M.; Spencer, N.D. - Journal of Materials Science: Materials in Medicine, v. 10, pág. 453-457, (1999).
- [40] DELPLANCKE, J.L.; WINAND, R. - Electrochimica Acta, v. 33, n. 11, pág. 1539-1549, (1988).
- [41] MAFFIA, E. G. (Tese de Doutorado) Estudo da Corrosão e Anodização do Titânio para Aumento da Área Superficial de Implantes. Porto Alegre, 114p., 2005 Tese (Doutorado em Engenharia) - Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da UFRGS.
- [42] ALBELLA, J. M.; MONTERO I.; FERNANDEZ, M; GOMEZ, A. C.; MARTINEZ, D. J. M., - Electrochimica Acta, v. 30, n. 10, pág. 1361-1364, (1985).
- [43] FERDJANI, S.; DAVID, D.; BERENGER, G. - Journal of Alloys and Compound, v. 200, pág. 191-194, (1993).
- [44] KONSTANTIN I., *et al.* - Journal of Catalisys, 116, pág. 498-505 (1989).
- [45] MANICKAM M. - Journal of Power Sources, 113, pág. 179-183 (2003).
- [46] JIANG, H., *et al.* - Chemical Engineering Journal, nº 215-216, pág. 348-357 (2013).
- [47] ELGHNIJI, K. – Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, nº43, pág. 132-139 (2012).
- [48] OHTSUKA, T.; GUO J.; SATO, N. Raman Spectra of the - Journal of Electrochemical Society, v. 133, n. 12, pág. 2473-2476, (1986).
- [49] MARINO, C. E. B., OLIVEIRA, E. M., ROCHA-FILHO, R. C., BIAGGIO, S. R. - Corrosion Science, v. 43, pág. 1465-1476, (2001).
- [50] KUROMOTO, N. K.; SIMÃO, R. A.; SOARES, G. A. - Materials Characterization, v. 58, pág. 114-121, (2007).
- [51] YASUDA K., MACAK J. M., BERGER S., GHICOV A., SCHMUKI P. - Journal of Electrochemical Society, 154, pág. 472, (2007).
- [52] BERENEK, R. HILDEBRAND H.; SCHMUKI, P. - Electrochemical and Solid-State Letters, v. 6, pág. 212-B14, (2003).
- [53] SUL, Y.-T.; JOHANSSON, C. B.; YONGSOO, J.; ALBREKTSSON, T. - Medical Eng. & Physics, v. 23, pág. 329-346, (2001).

- [54] KANECO, S., CHEN Y., WESTERHOFF P., CRITTENDEN J.C - Scripta Materialia, 56, pág. 373–376, (2007).
- [55] VARGHESE, O. K.; GONG, D.; PAULOSE, M.; ONG, K.G.; GRIMES, A.; DICKEY, E. C. - Journal of Materials Research, v. 18, n. 1, pág. 156-165, (2003).
- [56] BERANEK R., TSUCHIYA H., SUGISHIMA T., MACAK J. M., TAVEIRA L., FUJIMOTO S., KISCH H., AND SCHMUKI P. - Applied Physics. Letters. 87, 243114 (2005).
- [57] GHICOV A., TSUCHIYA H., MACAK J.M., SCHMUKI P. - Physics Solid State A, 203 (2006).
- [58] MACAK J. M., TSUCHIYA H., GHICOV A., YASUDA K., HAHN R., BAUER S., SCHMUKI P., - *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 11 v. 3 (2007).
- [59] KYEREMATENG, N. A., PLYLAHAN N. SANTOS A. C. TAVEIRA L. V. DICK L. F. P. DJENNIZIAN T. - Chemical Communications, 49, pág. 4205-4207 (2013).
- [60] MIGOWSKI, P. – (Tese de Doutorado) Nanotubos de TiO₂ aplicados a geração de H₂ a partir da fotólise da água: desenvolvimento de deposição de cocatalisadores metálicos - - Instituto de Química da UFRGS, (2013).
- [61] BALAKRISHNAN, M., NARAYANAN,R. - Thin Solid Films disponível em journal homepage: www.elsevier.com/locate/tsf (2013).
- [62] UMEBAYASHI T., YAMAKI T., ITOH H., ASAI K. - Applied. Physics. Letters, 81, pág. 454 (2002).
- [63] JULIEN, C., NARZI, G.A. -Solid-State Batteries Kluwer Academic Pub. USA, (1994).
- [64] SULLIVAN, J., *et al.* - Energy Conversion Management, 58, pág. 134-148, (2012).
- [65] DAHN J. R., SLEIGH A. K., SHI H., WAY B. M., WEYDANZ W. J., REIMERS J. N., ZHONG Q., VON SACKEN U. - "Lithium Batteries, New Materials, Developments and Perspectives", G. Pistoia, capítulo1, Amsterdam, (1994).
- [66] ERJAVEC, B., DOMINKO R., UMEK P., STURM S., PINTAR A., GABERSCEK M. - Journal of Power Sources, 189, pág. 869–874, (2009).
- [67] HIBINO, M., ABE K., MOCHIZUKI M., MIYAYAMA M. - Journal of Powers Sources, 126, pág. 139-143, (2004).
- [68] FU, L. J., *et al.* - Electrochemistry Communications, 9, pág. 2140-2144, (2007).
- [69] LINDSAY M. J., SKYLLAS-KAZACOS M., LUCA V. - Electrochimica Acta, 54, pág. 3501-3504, (2009).

- [70] ORTIZ, G. F., HANZU I., DJENIZIAN T., LAVELA P., TIRADO J. L., KNAUTH P. – Chemical Materials, 21, pág.63-67, (2009).
- [71] KNAUTH, P., *ET AL.* – Journal of Materials Chemistry, 21, pág. 9925-9937, (2011).
- [72] YANG, X., DU G., GUO Z., YU X., CHEN Z., GUO T., SHARMA N., LIU H. – Electrochemistry Communications, 13, pág. 1098-1101, (2011).
- [73] PFANZELT, M., KUBIAK P., FLEISCHHAMMER M., MEHRENS M.-W. – Journal of Power Sources, 196, pág. 6815-6821, (2011).
- [74] WU, F. *et al.* – Journal of Alloys and Compounds, 509, pág. 3711-3715, (2011).
- [75] PANDA S. K., YOON Y., JUNG H. S., YOON W. S., SHIN H.. – Journal of Power Sources, 204, pág. 162-167, (2012).
- [76] CHEN, J. *et al.* – Journal of Power Sources, 200, pág. 59-66, (2012).
- [77] TI, T.-F. *et al.* – Journal of Power Sources, 198, pág. 318-321, (2012).
- [78] KYEREMATENG, N. A., HORNEBECQ V., KNAUTH P., DJENIZIAN T.– Electrochimica Acta, 62, pág. 192-198, (2012).
- [79] SULLIVAN, J.L. *et al.* – Energy Conversion and Management, 58, pág. 134-148, (2012).
- [80] WANG B., LI C. F., LAI W. J, YEN S. K. – Journal of Alloys and Coumpounds, 527, pág. 132-136, (2012).
- [81] JIANG, Y.-M., WANG K. X., GUO X. X., WEI X., WANG J.F, CHEN J. S. - Journal of Power Sources, 214, pág. 298-302, (2012).
- [82] Bi, Z. *et al.* - Journal of Power Sources, 222, pág.461-466, (2013).
- [83] KYEREMATENG, VACANDIO N. A. F., SOUGRATI M.-T., MARTINEZ H., JUMAS J.-C., KNAUTH P., DJENIZIAN T. - Journal of Power Sources, 224, pág. 269-277, (2013).
- [84] KYEREMATENG N. A., LEBOUIN C., KNAUTH P., DJENIZIAN T. – Electrochimica Acta, 88, pág. 814-820, (2013).
- [85] BONINO, F. *et al.* - Journal of Power Sources, 6, pág. 261-270, (1981).
- [86] SHI Z. *et al.* – Microporous and Mesoporous Materials, 88, pág. 232-237, (2006).
- [87] ORTIZ, G. F., HANZU I., KNAUTH P., LAVELA P., TIRADO J. L., DJENIZIAN T. - Electrochimica Acta 54, pág. 4262-4268, (2009).
- [88] FERGUS, J. W. Journal of Power Sources, 195, pág. 939-954, (2010).

- [89] KYEREMATENG, N. A., DUMUR F., KNAUTH P., PECQUENARD B., DJENIZIAN t. - *Electrochemistry Communications*, 13, pág. 887-894, (2011).
- [90] KYEREMATENG, N. A., DUMUR F., KNAUTH P., PECQUENARD B., DJENIZIAN T, – *Comptes Rendus Chimie*, 16, pág. 80-88, (2013).
- [91] XU, R., LI J., TANG Z., ZHANG Z. – *Electrochimica Acta*, 56, pág. 6330-6335, (2011).
- [92] TARASCON, J. M., ARMAND, M. – *Nature*, 414, pág. 6861 359, (2001).
- [93] CRISTIAN, J., GHOLAM, N. - *Solid State Batteries: Materials Design and Optimization*, Kluwer, Boston (1994).
- [94] CRISTIAN, J., STOYANOV, Z. - *Materials for lithium batteries*, Kluwer, Boston (2000).
- [95] PISTOIA, G. - *Lithium Batteries: Science and Tecnology*, Gholam, New York (2003).
- [96] LINDEN D.- *Handbook of Batteries*, MC Graw-Hill, Ed.; New York (1995).
- [97] BILTZ, W, EHRILICH, P., ANORG, Z.- *All Chemical*, 234, pág.97 (1937).
- [98] WHITTINGHAM, M. S. – *Journal of Electrochemical. Society*, 122, pág. 526, (1975).
- [99] CANADELL, E., THIEFFRY C., MATHEY Y., WHANGBO M. H. - *Inorganics. Chemistry*, 28, pág. 3043, (1989).
- [100] WHITTINGHAM M. S. *et al.* - *Solid Sate Ionics*, 94, pág. 227-238, (1997).
- [101] disponível em http://www.passo-a-passo.com/mec/3.1.1/05_teorias.htm, acessado em 26/11/13.
- [102] WHITTINGHAM, M. S. - *Chemical. Review.* vol. 104, nº10, pág. 4271 (2004).
- [103] MOR, G. P. *et al.* - *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 90, pág. 2011-2075, (2006).
- [104] WU X. C., TAO Y. R., GAO Q. X. – *Nano Research*, 2, pág. 558-564, (2009).
- [105] BAE, C., BAO Q. L., LI C. M, DONG Z. L – *Applied Materials & Interfaces*, vol 2, nº6, pág. 1581-1587, (2010).
- [106] CHEAH, S. K., *et al.* – *Nano Letters*, vol 9, nº 9, pág. 3230-3233, (2009).
- [107] DZIEWONSKI, P.M., *et al.* *Journal of Power Sources*, 190, pág. 545-552, (2009).
- [108] FUJISHIMA, A., HONDA, K. - *Nature*, 238, pág. 37 (1972).
- [109] O'REGAN, B., GRÄTZEL, M., - *Nature*, 353, pág. 737 (1991).
- [110] DIEBOLD, U. - *Surfaces Sciences*, 48, pág.53 (2003).

- [111] MANOHARAN, V. N., IMHOF A., THORNE J. D. , PINE D. J. - *Advances. Materials*, 13, pág. 447 (2001).
- [112] DENG, J. *et al.* *Journal of the Electrochemical Society*, vol 160, ed. 3, (487-496), 2012.
- [113] DENG J. *et al.* – *Polyhedron*, 22, pág. 1263-1269, (2003).
- [114] LI, D. *et al.* – *Materials Research Bulletin*, 41, pág. 282-290, (2006).
- [115] KIKKAWA, S., *et al.* – *Ceramics International*, 23, pág.7-11, (1996).
- [116] MURPHY, D. W., *et al.* – *Journal of Electrochemical. Society*,123, pág. 960-964, (1976).
- [117] WHITTINGHAM, M. S. - *Progress. Solid State Chemical*, 12, pág. 41-99, (1978).
- [118] LINDIC, M. H., MARTINEZ H., BENAYAD A., PECQUENARD B., VINATIER P., LEVASSEUR A., GONBEAU D., - *Solid State Ionics*, 176, pág. 1529-1537, (2005).
- [119] LAVELA, P. *et al.* – *Journal of Power Sources*, 68, pág. 704-707, (1997).
- [120] JACOBSON, A. J. - *Solid State Ionics* 5, pág. 65 (1981).
- [121] ENDO, K., IHARA, H., WATANABE, K., GONDA, S. - *Journal Solid State Chem*, 44, pág. 268 (1982).
- [122] YANG, Y. *et al.* - *Nano Letters*, 10 (486-491), 2010.
- [123] HAN, X., XU Y., CHEN X., CHEN Y.C., WEADOCK N., WAN J., ZHU H., LIU Y., LI H., RUBLOFF G., WANG C., HU L., - *Rapid Communications, Nano Energy InPress*, (2013).
- [124] DING, B., SHEN L., XU G., NIE P., ZHANG X.- *Electrochimica Acta*, 107, pág. 78–84, (2013).
- [125] VANÝSEK, P. - "Electrochemical Series" *Handbook of Chemistry and Physics: 93rd Edition*. Chemical Rubber Company. pág. 5-80, (2012).
- [126] MURRAY, J. L. - *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, vol. 7 n° 2 (1986).
- [127] RRUFF disponível em <http://rruff.info/> e referência R060277
- [128] RRUFF disponível em <http://rruff.info/> e referência R060745
- [129] RRUFF disponível em <http://rruff.info/> e referência R050006
- [130] FRANKEL, G. S.; *et al.* - *Corrosion - NACE*, vol. 43, n° 7, pág. 429-436, (1987).
- [131] Sul, Y.-T., *et al.* - *Medical Engineering. & Physics*, vol. 23, pág. 329-346, (2001).

- [132] SANTOS, A. C. S. – (Dissertação de Mestrado) Estudo de Modificações Superficiais para implantes de Titânio e Avaliação Superficial por Cultura de Células-Tronco Mesenquimais. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da UFRGS, (2008).
- [133] MURPHY, D. W. - Inorganic Syntheses - Nonmolecular Solids Volume 30 Ed. John Wiley & Sons, Inc., (1995).
- [134] JIANG H. *et al.* Chemical Engineering Journal, 215-216, pág 348-357 (2013).
- [135] LISBONA, D. SNEE T. - Process Safety and Environmental Protection, 89 pág. 434-422 (2011).
- [136] JIN, F., CHU, P., WANG, K., ZHAO, J., HUANG, A., TONG, H. -Materials Science and Engineering: A, v. 4766, n.1-2, pág. 78-82. (2008).