



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
ENGENHARIA DE MATERIAIS

---

**ENG 02298 TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO**

**Obtenção de óxido de Titânio e análise da incorporação de Li, H, e D no óxido por  
Mott-Schottky e ERDA**

**João Luiz Diverio Feijó  
00160459**

**Professor Orientador: Professor Dr. Luís Frederico Pinheiro Dick**

**Junho, 2019**

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>4</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>5</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....</b>	<b>6</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>7</b>
<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>8</b>
<b>2 OBJETIVOS.....</b>	<b>9</b>
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>10</b>
3.1 Anodização do Titânio.....	10
3.2 Impedância.....	11
3.3 Mott-Schottky.....	12
3.4 ERDA e RBS.....	12
<b>4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>14</b>
4.1 Materiais.....	14
4.2 Métodos.....	14
4.2.1 Preparação de Amostras.....	14
4.2.2 Anodização.....	14
4.2.3 Impedância.....	15
4.2.4 Mott-Schottky.....	16
4.2.5 ERDA e RBS.....	17
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>18</b>
5.1 Anodização.....	18
5.1.1 Lítio - Efeito de Concentração e Corrente.....	18
5.1.2 KOH, NH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> - efeito do pH.....	21
5.2 Impedância.....	22

5.3 Mott-Schottky.....	25
5.4 ERDA e RBS.....	42
<b>6 CONCLUSÕES.....</b>	<b>46</b>
<b>7 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....</b>	<b>47</b>
<b>8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>48</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 Diagrama da anodização do Ti com eletrólito de Li .....	11
Figura 3.2 Diagrama dos sistemas feixe-detector para ERDA e RBS .....	13
Figura 4.1 Célula usada para medidas de impedância, com contato elétrico para eletrodo de trabalho, e montada com eletrodo de referência Pb/PbSO <sub>4</sub> , contraeletrodo de platina, entrada de N <sub>2</sub> , e saída de oxigênio.....	16
Figura 5.1 Gráficos de tensão da célula em função do tempo de anodização com 1 M LiClO <sub>4</sub> em 1 M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> para 600 e 30s da anodização.....	19
Figura 5.2 Gráficos de tensão da célula em função do tempo de anodização com 15 mA/cm <sup>2</sup> variando concentração do eletrólito em 1M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> para 600 e 30s da anodização.....	20
Figura 5.3 Transientes de anodizações para análise de Mott-Schottky (KOH, NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , e H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + Li), mostrando o tempo total, e primeiros 30s.....	21
Figura 5.4 Gráficos de Impedância Bode e Nyquist para amostras anodizadas em KOH, realizados na faixa de 100 kHz a 3 mHz.....	23
Figura 5.5 Capacitância Real x Frequência do óxido formado com eletrólito NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> durante impedância.....	24
Figura 5.6 Análise de Mott Schottky em Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , amostras anodizadas em KOH, carregadas por 30s, e 1, 2, 3, 5min.....	27
Figura 5.7 Análise de Mott Schottky em Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , amostras anodizada em NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , e carregadas por 30s, 1, 2, 3, 5min.....	31
Figura 5.8 Análise de Mott Schottky em Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , amostras anodizadas em H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , e carregadas por 30s, 1, 2, 3, 5min.....	34
Figura 5.9. Análise de Mott Schottky em Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , amostras anodizada em H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> +Li, e carregadas por 30, 1, 2, 3, 5min em NaSO <sub>4</sub> .....	38
Figura 5.10 Espessura de Space Charge (nm) x Potencial para KOH, NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , e H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> +Li.....	41
Figura 5.11 Contagens de H em ERDA e RBS por profundidade na amostra anodizada em KOH.....	42
Figura 5.12 Contagens de D por profundidade (a) e contagens de D e H na amostra anodizada com KOD (b).....	43
Figura 5.13 Contagens de H e D para amostras carregadas em KOH, e KOD.....	44

## LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 Soluções utilizadas em anodização, Impedância, Mott-Schottky.....	15
Tabela 4.2 tempo de carregamento para análise Mott-Schottky.....	17
Tabela 5.1 inclinação e densidade de doadores para amostras anodizadas em KOH.....	28
Tabela 5.2 inclinação e densidade de doadores para amostras anodizadas em NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> .....	32
Tabela 5.3 inclinação e densidade de doadores para amostras anodizadas em H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .....	35
Tabela 5.4. Inclinação e densidade de doadores para amostras anodizadas em H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + Li.....	35

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

FRA	Frequency Response Analyzer
ERDA	Elastic Recoil Detection Analysis
RBS	Rutherford Backscattering Spectroscopy

## RESUMO

Foi realizada a produção de óxido ( $\text{TiO}_2$ ) compacto produzido por anodização de titânio puro, objetivando produzir eletrodos (ânodos) para baterias de íon-Lítio. As amostras foram anodizadas em eletrólitos com diferentes pH, ( $\text{H}_3\text{PO}_4$  1 M com e sem adições de  $\text{Li}^+$  (1 M  $\text{LiClO}_4$ ), 0,1 M  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  e em 0,01 M KOH), para análise de como o pH afeta a região de carga espacial, assim como em KOH e KOD, como marcadores da incorporação de hidrogênio durante a anodização. Os resultados foram analisados em função dos transientes de anodização, espessura da carga espacial do óxido e de contagens da incorporação de elementos no  $\text{TiO}_2$  por *Rutherford backscattering spectroscopy* (RBS). Os resultados indicam que tanto  $\text{H}^+$  como  $\text{D}^+$  e  $\text{Li}^+$  são incorporados no óxido por algum mecanismo de migração *up-hill* durante sua formação e que alteram de forma significativa a condutividade eletrônica do  $\text{TiO}_2$ .

## 1 INTRODUÇÃO

Baterias de íon-Lítio são os principais dispositivos de armazenamento de energia em equipamentos eletrônicos portáteis, veículos elétricos, e sistemas de conversão e suporte de energia, devido a sua estabilidade, capacidade de carga e baixo custo e questões de segurança relacionadas à deposição de Li.

Âodos de bateria podem também ser baseados em  $\text{TiO}_2$ . A produção deste óxido em formato nanotubular é possível por anodização, obtendo-se alta superfície para carregamento com Li. Os eletrodos produzidos poderiam beneficiar-se de  $\text{Li}^+$  eventualmente incorporado durante a anodização, já criando o material do ânodo da bateria ( $\text{Ti}_{(1-x/4)}\text{Li}_x\text{O}_2$ ) na produção do óxido, ao invés de incorporá-lo após crescimento do óxido compacto, ou nanotubos, e ainda aumentando a capacidade de carregamento elétrico (C/g  $\text{TiO}_2$ ) de baterias de íon-Li.

As propriedades eletrônicas do óxido poderiam ainda serem modificadas durante a anodização, caso ocorra a incorporação de H como elemento intersticial, ou de  $\text{OH}^-$ , simultaneamente ao  $\text{Li}^+$ . Portanto, verificar e quantificar a incorporação destes elementos durante a sua fabricação é importante para saber como o processo de anodização influi nas propriedades finais do óxido obtido.

Neste trabalho, verificamos em óxido compacto de titânio a possibilidade de incorporação de diferentes íons leves (Li, H, D) e sua influências nas propriedades eletrônicas do óxido obtido.



## 2 OBJETIVOS

Neste trabalho pretende-se verificar incorporação de  $\text{Li}^+$  nos nanotubos de  $\text{TiO}_2$  formados durante anodização, por meio do uso de H e D como marcadores e modelo experimental, modelando e quantificando experimentalmente a incorporação contra o campo elétrico, por meio de técnicas de análise de detecção de elementos leves. Também analisar o efeito da incorporação em propriedades elétricas por meio de espectros de impedância e Mott-Schottky em relação à capacitância do óxido e espessura da região da carga espacial vizinha à interface óxido semicondutor/eletrólito. Para facilitar estas técnicas de análise é utilizado óxido compacto, sem nanotubos, com técnica de incorporação válida a nanotubos.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Anodização do Titânio

Anodização ocorre por diversos passos elementares; a partir de transporte eletrônico e iônico; e pode ser usada, como verificamos recentemente para incorporar cátions ( $\text{Li}^+$ ) nas camadas compactas formadas por anodização,(1). A presença de pequenas quantidades de elementos modifica propriedades eletrônicas.

Quando polarizado anodicamente, o fluxo de íons migra ânions ao polo positivo - a amostra de Titânio - e cátions ao polo negativo - o contraeletrodo. Anodização galvanostática forma óxido poroso, mas ao limitar um potencial máximo, o potencial presente na célula irá aumentar com a formação inicial do óxido, até atingir o limite, onde irá continuar neste potencial até o tempo programado, enquanto a densidade de corrente vai à zero, formando óxido compacto, sem nanotubos. (4) Requerimento adicional para óxido compacto é que o óxido formado seja insolúvel no eletrólito, e no caso de óxido parcialmente solúvel, apresenta morfologia porosa (1).

A anodização comum do titânio é realizada em 2 etapas; crescimento do óxido  $\text{TiO}_2$ , com óxido denso e estável na interface metal-óxido, e formação de hidróxidos menos densos na interface óxido-eletrólito, e só após havendo incorporação de elementos ao óxido. Mas foi visto anteriormente (1) (4) anodização em uma etapa, possível com eletrólito contendo lítio.

A anodização com eletrólito de Li segue o processo de dissociação da água; migração de cátions do Ti; incorporação de  $\text{O}^{2-}$  e  $\text{OH}^-$ ; migração de vacâncias no Titânio; e adsorção seguida de difusão do Li ao interior, conforme vacâncias.(1)

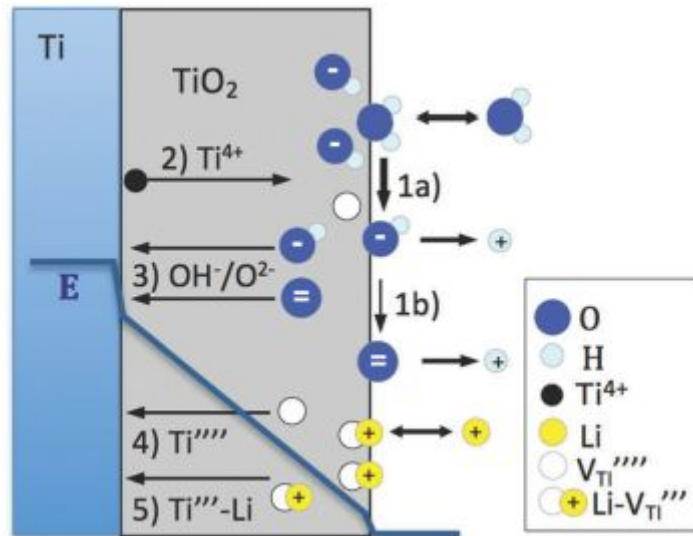


Figura 3.1 Diagrama da anodização do Ti com eletrólito de Li (1)

A morfologia presente do óxido de Titânio é de nanotubos, auto-organizados, possível sob específicas condições eletroquímicas. Esta anodização auto-organizada tende a ser uma estrutura hexagonal.

### 3.2 Impedância

Um potencial senoidal é aplicado ao eletrodo de trabalho, dado pelo potenciostato, e mede-se a corrente de resposta. Realizando isto sobre múltiplas frequências, obtém-se um espectro de resistências, e de fase em função de frequências denominados diagramas de Nyquist e Bode, respectivamente.(4)

A impedância complexa pode ser calculada como divisão complexa do fasor voltagem pelo fasor corrente. A capacitância do circuito pode ser calculada pela porção real da impedância

$$C_R = -Z''/(2\pi*f*Z^2) \quad (3.1)$$

### 3.3 Mott-Schottky

No contato de semicondutor com o material de maior condutividade, ou seja o eletrólito, ocorre eventualmente transferência de carga, formando região de carga espacial, na interface. Essa transferência leva a um equilíbrio eletroquímico, e formação de uma zona desértica em cargas, a região de carga espacial (W), ausente de portadores de carga móveis. Há excesso de cargas positivas no semicondutor óxido e excesso de cargas negativas no eletrólito. O potencial a partir do qual ocorre o empobrecimento de cargas é chamado de potencial elétrico  $V_{fb}$  (potencial de banda plana).

As curvas de Mott-Schottky são construídas por polarização do semicondutor por um potencial externo, que sob essa interação altera a capacitância da carga espacial, permitindo montar curvas da capacitância em função do potencial aplicado. (4)

A equação de Mott-Schottky da capacitância em função do potencial aplicado é:

$$1/C^2 = [2/(q\epsilon_s\epsilon_0n)]*(E_{ext}-V_{fb}-kT/q) \quad (3.2)$$

Onde  $n$  é a densidade dos portadores de carga,  $\epsilon_s$  a constante dielétrica do semicondutor,  $\epsilon_0$  a permissividade do vácuo,  $k$  a constante de Boltzmann,  $T$  a temperatura, e  $q$  a carga de um elétron. O termo dependente da temperatura pode ser tomado como desprezível e ignorado.

A equação de Mott-Schottky, da qual pode se determinar a espessura da carga espacial, em função da capacitância é:

$$w = [(2\epsilon_s\epsilon_0/(qn))*(E+E_{fb})]^{1/2} \quad (3.3)$$

### 3.4 ERDA e RBS (Elastic Recoil Detection Analysis e Rutherford Backscattering Spectroscopy)

Ambos são técnicas de análise por feixes de íons, RBS sendo melhor usado para detectar elementos de alto peso molecular, sendo usado para determinar a espessura do óxido  $TiO_2$ . ERDA é mais indicado para analisar elementos de baixo peso, sendo usado para contagens da incorporação de Li, H, e D.(1)

Para o ERDA, um sistemas contendo detector, amplificador e analisador multi-canal contam e separam as partículas em função de energia, dando um espectro de contagens *versus* energia, necessitando que essa energia seja convertida para profundidade.

Conversamente, para análise por RBS, o átomo level desviado é ignorado, obtendo-se o espectro de RBS em função da alteração da energia do feixe.

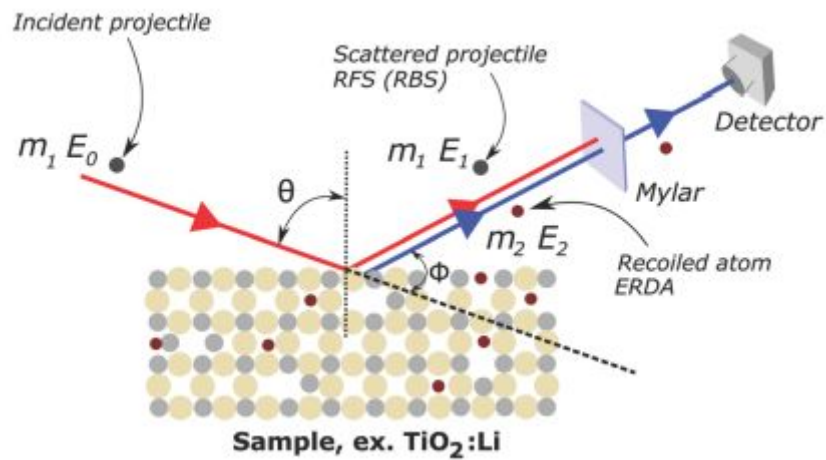


Figura 3.2 Diagrama dos sistemas feixe-detector para ERDA e RBS (1)

## 4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 4.1 Materiais:

Foram usados amostras de chapa de Titânio puro como amostras bulk, e uma folha de Ti puro comercial para amostras anodizadas em Lítio. Um contraeletrodo de Platina foi usado em todas as anodizações, e o eletrodo de referência para impedância e Mott-Schottky foi uma tira de Chumbo, climatizado em solução de  $\text{PbSO}_4$  0.1 M. Foram utilizados Ácido Fosfórico (P.A. 98%), água deionizada, etanol, acetona, perclorato de lítio ( $\text{LiClO}_4$ ), KOH, KOD, sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), e fosfato monossódico ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ )

### 4.2 Métodos:

Amostras bulk foram anodizadas em célula padrão com área exposta de  $0,8\text{cm}^2$ , com contato elétrico em uma chapa de cobre conectada à fonte de corrente Keysight. Amostras do filme de titânio (eletrodos de trabalho) foram submergidas em solução, constituindo o fundo da célula (janela em flange de PTFE) através de um contato elétrico.

#### 4.2.1 Preparação de amostras:

Amostras bulk foram preparadas em politriz com lixas #800, 1200, e 2400 progressivamente, e após polida, com glicerol como agente de polimento e água deionizada. Em seguida, recozidas em alto vácuo ( $10^{-6}$  mbar) em  $750^\circ\text{C}$  por no mínimo 3 horas para eliminação do H na superfície e bulk da amostra. As amostras recozidas são limpas com álcool etílico.

Para as amostras da folha de titânio, estas são recortadas da folha, que já se encontra em condições planas de análise recozidas em alto vácuo a  $750^\circ\text{C}$  por no mínimo 3 horas, e limpas igualmente às amostras bulk. A área a ser anodizada é separada do contato da amostra por uma camada de cola epóxi.

#### 4.2.2 Anodização

Anodização realizada em potenciostato Autolab, e em fonte Keysight B2901A.

A amostra a ser anodizada é posta em uma célula de anodização padrão, de área exposta  $0,8\text{cm}^2$  e presa sem vazamentos, sob pressão. Um volume fixo de solução é usado como eletrólito.

Todas as anodizações foram feitas de maneira galvanostática e em temperatura ambiente. Para eletrólito de  $\text{LiClO}_4$  em  $1\text{ M H}_3\text{PO}_4$ , anodização foi feita em amostras de folha de Titânio com densidades de corrente de 4.5, 8, 10, 12, e  $15\text{mA/cm}^2$  e com

concentrações de 0,1, 0,3, 0,5, 1, 3, 5 M  $\text{LiClO}_4$  para estudo do efeito da corrente e concentração, individualmente.

A condição de  $5\text{mA/cm}^2$  e 1 M foi tomada como padrão para análises posteriores de impedância e Mott-Schottky. Para eletrólitos de KOH, KOD, e  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  foi usada densidade de corrente de  $5\text{mA/cm}^2$  e concentração de 0,01 M para KOH e KOD, e 0,1 M para  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ . Carregamento foi feito com  $-2\text{mA/cm}^2$  em 0,1 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , ou em 0,01 M de KOH ou KOD.

Lítio	KOH	KOD	Fosfórico	$\text{NaH}_2\text{PO}_4$
1M $\text{LiClO}_4$ + 1M $\text{H}_3\text{PO}_4$ , + água deionizada	0,01M KOH + água deionizada	0,01M KOD + água deuterada	1M $\text{H}_3\text{PO}_4$ + água deionizada	0,1M $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ + água deionizada

Tabela 4.1. Soluções utilizadas em anodização, Impedância, Mott-Schottky

Após anodização em fonte Keysight, amostras foram levadas ao potenciostato, ainda na célula padrão, onde o eletrólito é removido, e substituído por solução de 0,1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , em água. O carregamento é feito em ambiente sem oxigênio, programado pelo software Nova 2.1, por 30s, 1min, 2min, 3min, e 5min.

#### 4.2.3 Impedância

Medidas de impedância foram realizadas em potenciostato Autolab PGSTAT 30 com módulo FRA32. Com célula padrão com eletrodo de referência Pb/PbSO<sub>4</sub>, contraeletrodo de grade de Platina, e eletrodo de trabalho conectado à amostra por uma placa de Cobre na base da célula. Confeccionado com entrada de gás para ambiente sem O<sub>2</sub> e saída do Oxigênio.

Análise foi feita em todas amostras, após anodização de  $5\text{mA/cm}^2$  por 2 minutos, antes do carregamento de  $-2\text{mA/cm}^2$  em tempo variável. Realizado em potenciais de 0 / 0,4 / 0,8 V, sem presença de oxigênio, por fluxo de nitrogênio, em frequências de 100 kHz a 3 mHz, com 10 pontos por cadência.

Gráfico de C real x Frequência usado para determinar a melhor frequência para análise de Mott-Schottky, e foi escolhido 1Hz.

Materiais usados: Solução 0,1 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  em água, eletrodo de referência Pb/PbSO<sub>4</sub>, contraeletrodo de platina.

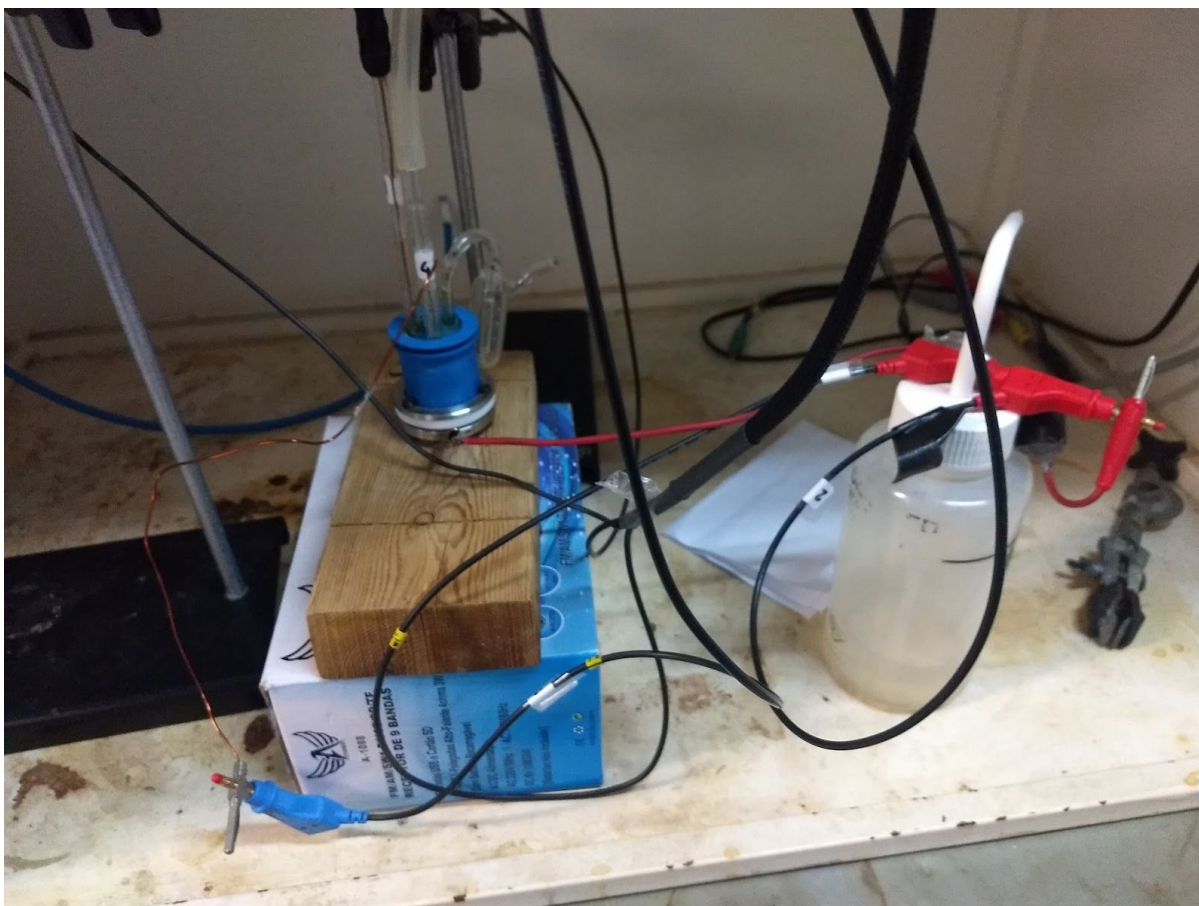


Figura 4.1 Célula usada para medidas de impedância, com contato elétrico para eletrodo de trabalho, e montada com eletrodo de referência Pb/PbSO<sub>4</sub>, contraeletrodo de platina, entrada de N<sub>2</sub>, e saída de oxigênio.

#### 4.2.4 Mott-Schottky

Análise realizada em potenciostato Autolab, e protocolo programado em software Nova 2.1. Amostra em célula padrão, com eletrodo de trabalho conectado à amostra por uma chapa de Cobre, contraeletrodo de platina, eletrodo de referência Pb/PbSO<sub>4</sub> em solução 0,1 M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, e entrada do fluxo de N<sub>2</sub> para remoção de O<sub>2</sub> do sistema. Todas medidas realizadas com fluxo corrente de N<sub>2</sub> em nível mínimo.

A análise de Mott-Schottky permite obter informação relevante das propriedades semicondutoras, a densidade de portadores de carga de filmes de TiO<sub>2</sub> anódicos. Os dois parâmetros fundamentais de medida nesta análise são a frequência do sinal e faixa de voltagem usada.

Foi escolhido 1 Hz como frequência padrão, como equilíbrio entre velocidade de medida e estabilidade. Realizado em potenciais de 0 a 1 V no potencial de referência Pb/PbSO<sub>4</sub>, com 40 pontos, e retornando de 1 a 0 V, com adicionais 40 pontos. Dentro dessa variação de potencial, não deve haver interferência do Oxigênio.

A redução do oxigênio ocorre abaixo de -360 mV, e hidrólise acima de 870 mV na escala do eletrodo padrão de hidrogênio. Para o eletrodo Pb/PbSO<sub>4</sub> 0,1 M esses valores



equivalem a -44 e 1116 mV, respectivamente. Para evitar estas interferências, foi escolhido o intervalo de 0 a 1000 mV para realização de medidas.

Carregamento foi realizado com densidade de corrente de -2 mA/cm<sup>2</sup> em vários tempos, de forma aditiva, conforme tabela:

Tempo adicional	30s	30s	60s	60s	120s
Tempo Total	30s	60s	120s	180s	300s

Tabela 4.2. tempo de carregamento para análise Mott-Schottky

Foram realizadas duas medidas consecutivas, separadas pelo tempo de medida de 22 minutos.

#### 4.2.5 ERDA e RBS

Análises realizadas no Laboratório de Implantação Iônica, do Instituto de Física, com feixe de oxigênio de 10 MeV, produzido por acelerador de 3 MV, atinge a um baixo ângulo de incidência (75°), de modo que átomos leves atinjam o detector móvel que foi setado em um ângulo de 33° em relação ao feixe. Um detector de mylar de 8 µm é colocado à frente do detector, para impedir interferência devida aos átomos do feixe. Medidas de RBS foram realizadas com feixe de 1.2 MeV He<sup>2+</sup>.

Usando H e D como marcadores para analisar incorporação do eletrólito no material, durante anodização, assim como analisar efetividade do recozimento em remover Hidrogênio das amostras.

Foi realizado cálculo com programa customizado, pelo Prof. Rogério Luis Maltes, para determinar a energia do feixe ótima, assim como o ângulo do detector móvel. Medida realizada por tempo suficiente para que o canal de energia escolhido atingisse pelo menos 1000 contagens.

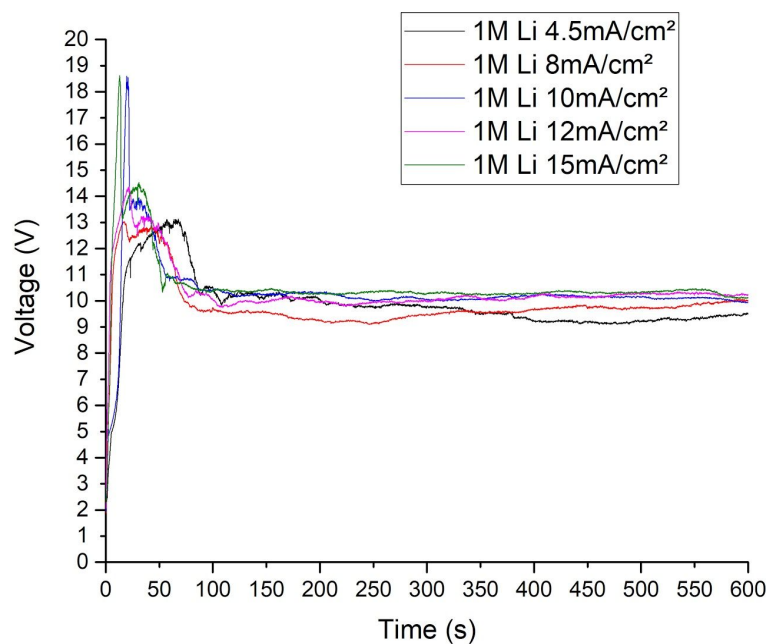
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

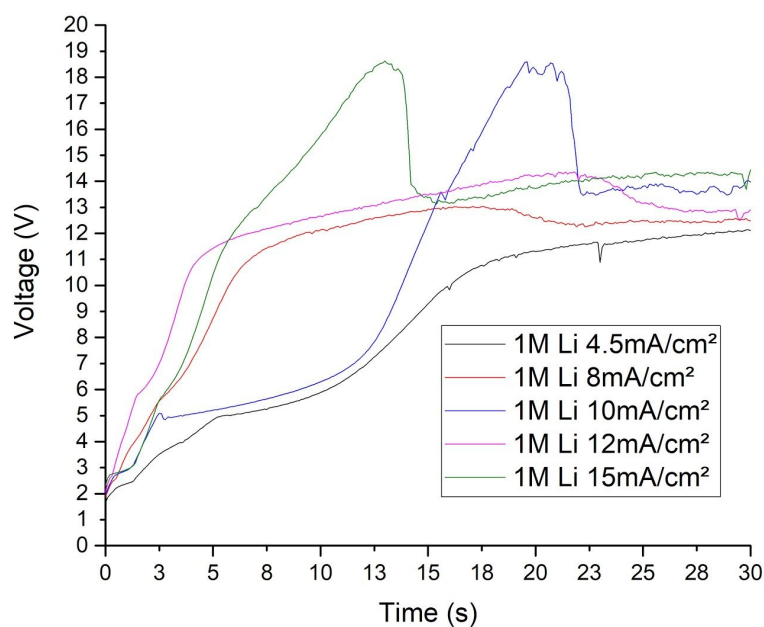
### 5.1 Anodização

#### 5.1.1 Lítio - Efeito de Concentração e Corrente

Após início linear do aumento de tensão, há alta variabilidade entre as diversas correntes, devido à corrosão por frestas que ocorre no Titânio, com eletrólito de Lítio. Após o pico de potencial, os potenciais estabilizam em torno de 10V, com crescimento da camada porosa.

O efeito da corrente pode ser visualizado nas figuras 5.1. O transiente é acelerado, resultando em maior  $dV/dt$  nos primeiros segundos. Nas amostras de 10 e 15  $\text{mA}/\text{cm}^2$  ocorreu maior corrosão por frestas, que pode ser visto na queda de tensão, e maior pico. Devido a este problema de corrosão, amostras da folha de titânio não foram mais usadas, e análises posteriores utilizaram somente as amostras bulk de Ti puro





Figuras 5.1. Gráficos de tensão da célula em função do tempo de anodização com 1 M  $\text{LiClO}_4$  em 1 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  para 600 e 30s da anodização.

Usando 15 mA/cm<sup>2</sup> como densidade de corrente para todas amostras, e concentração variável, é visto na figura 5.2 que a presença do Lítio afeta o potencial presente durante o transiente, reduzindo com maiores concentrações, mas ainda há sparking para 0,1 M. Assim como para o caso de correntes variáveis, todos tendem a um potencial aproximado de 10 V para crescimento da camada porosa.

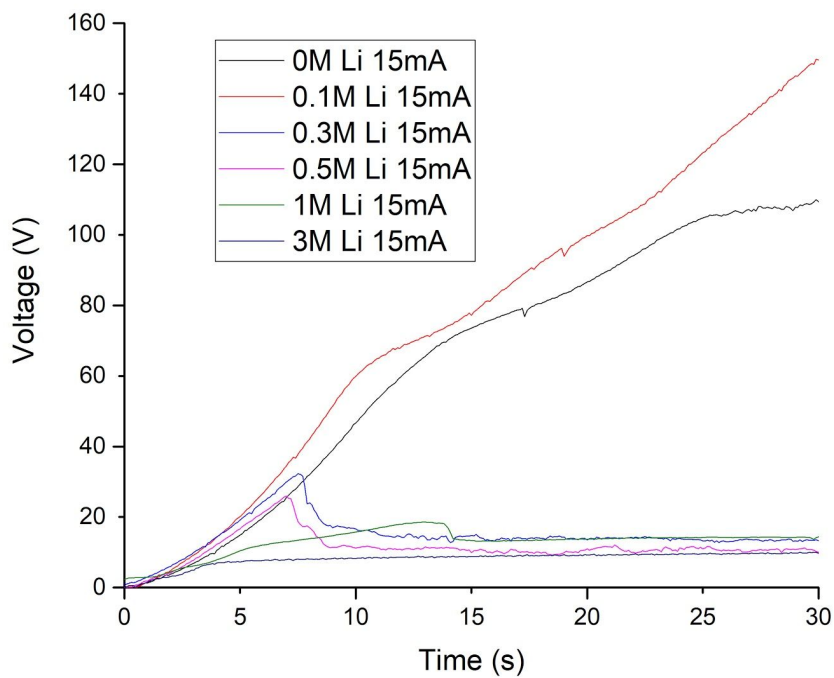
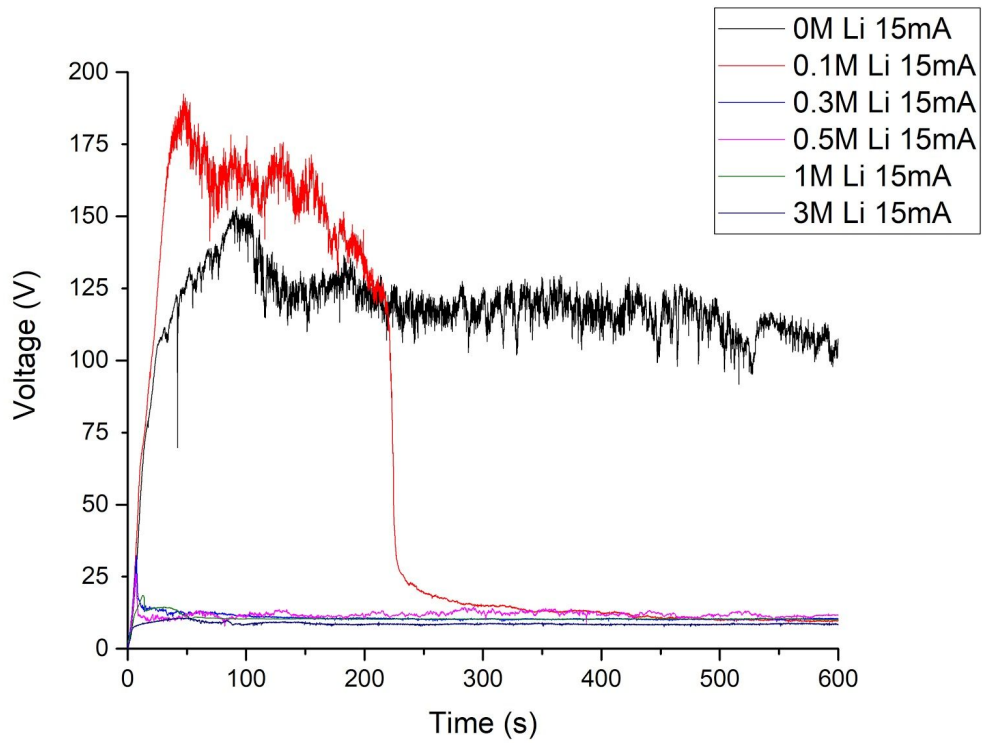
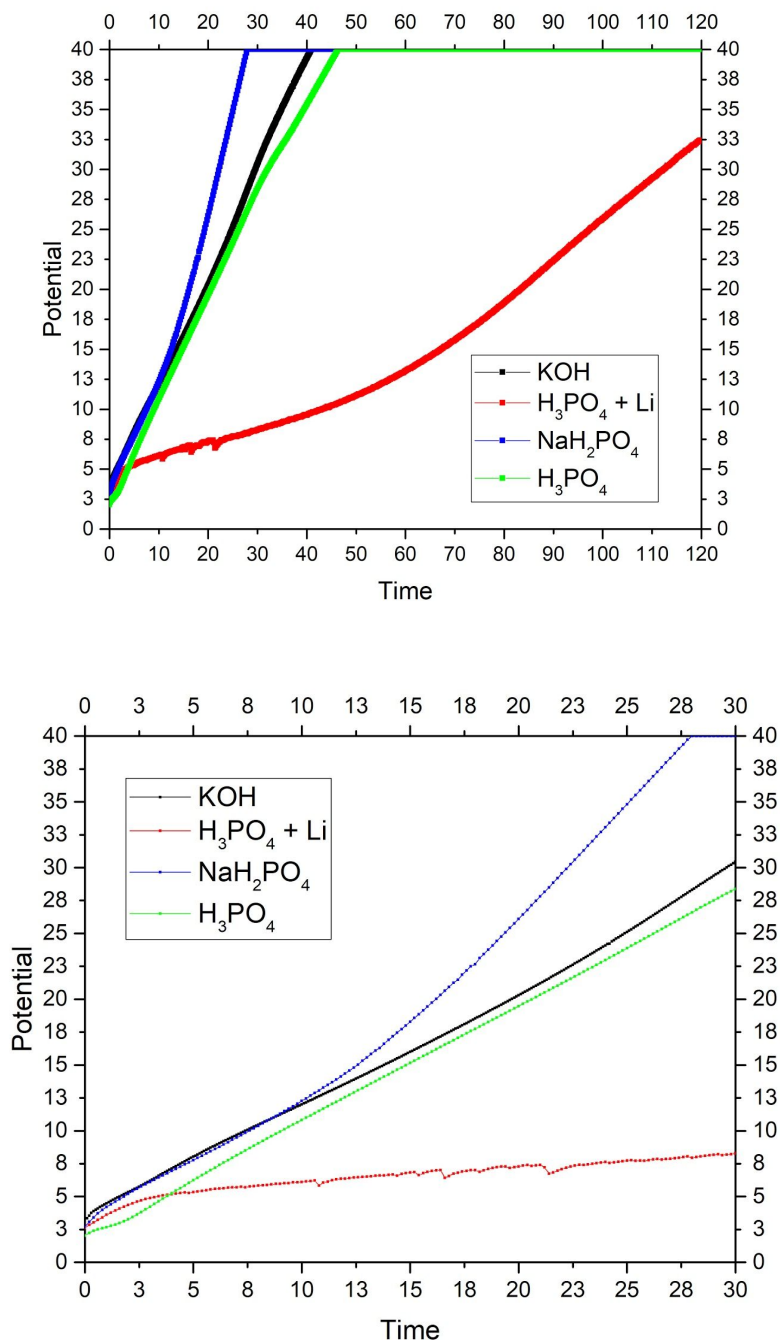


Figura 5.2. Gráficos de tensão da célula em função do tempo de anodização com 15 mA/cm<sup>2</sup> variando concentração do eletrólito em 1M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> para 600 e 30s da anodização.

### 5.1.2 KOH, NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> - efeito do pH

Os parâmetros de anodização escolhidos para as análises de capacitância foram de 1 M do eletrólito, e 5 mA/cm<sup>2</sup> na célula customizada de 0,8 cm<sup>2</sup>. A figura 5.3 mostra as quatro soluções utilizadas. A solução contendo Lítio foi a única a não atingir o potencial de limite para formação de óxido barreira, enquanto o ácido fosfórico e KOH tiveram dE/dt constante até atingir o potencial limite, e NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> apresentou maior resistência após formação inicial do óxido, como pH neutro. Ambos o eletrólito ácido e básico não apresentaram grandes diferenças entre si durante anodização.

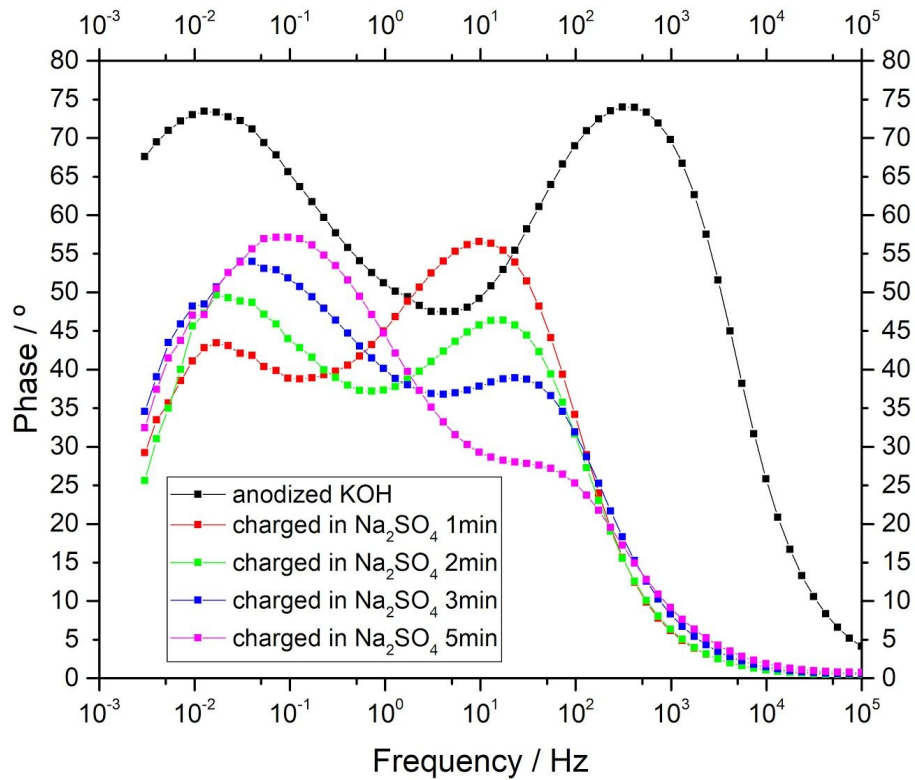


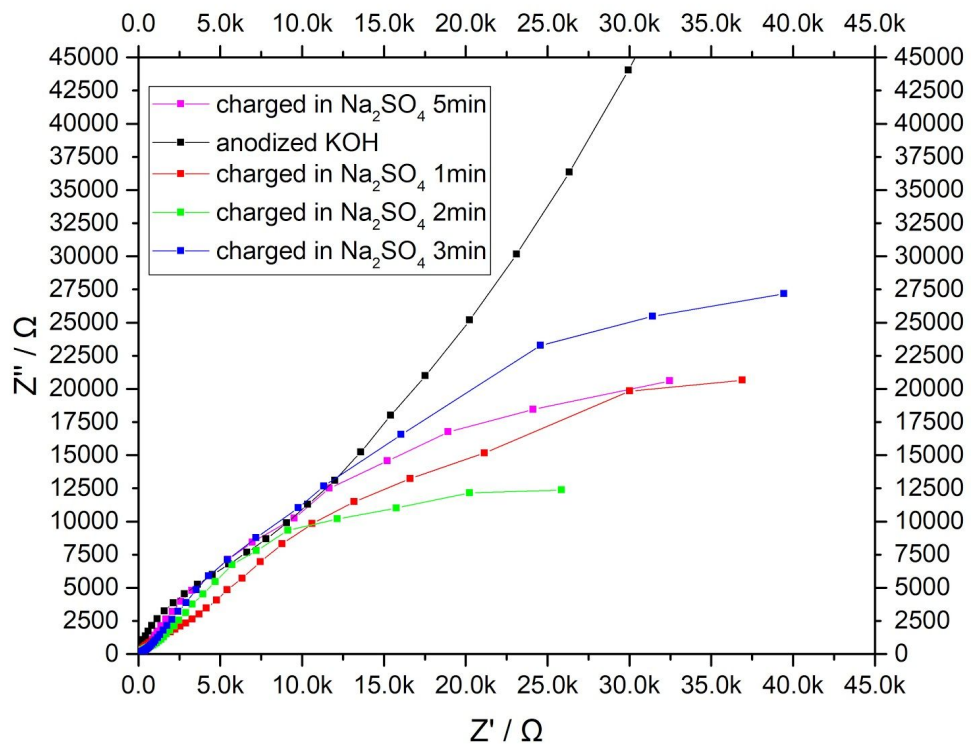
Figuras 5.3. Transientes de anodizações para análise de Mott-Schottky (KOH, NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + Li), mostrando o tempo total, e primeiros 30s

## 5.2 Impedância

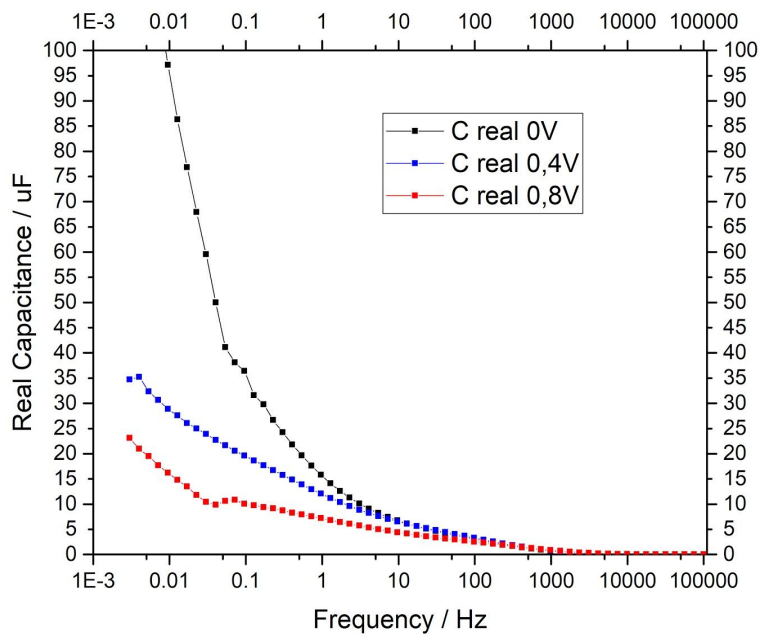
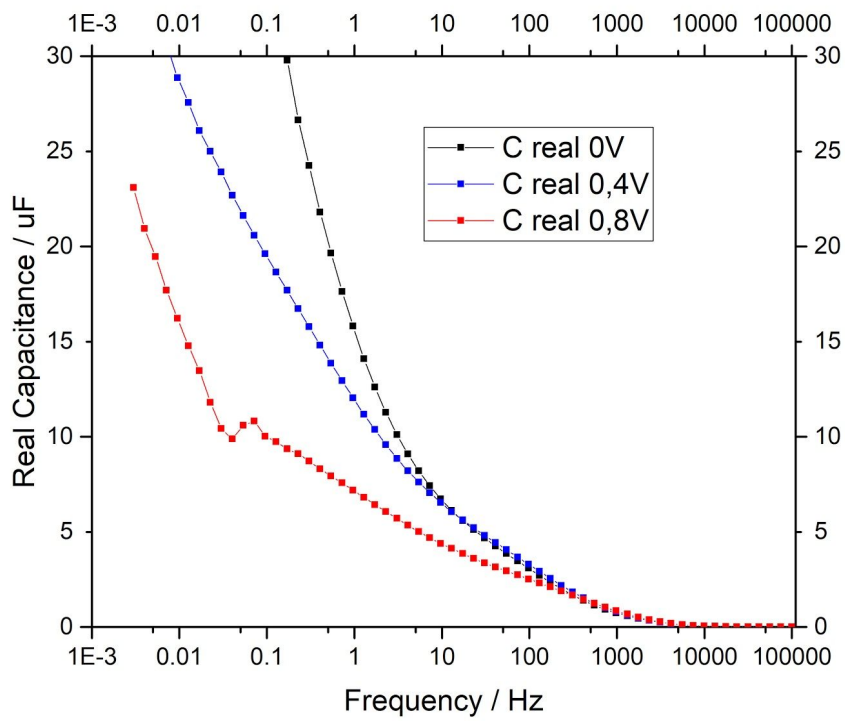
Figuras 5.4 mostram as mudanças na medida de impedância com anodização e carregamento. No gráfico Nyquist há queda da impedância com carregamento, até atingir saturamento com 2 minutos de carregamento.

A frequência ideal foi escolhida devido à maior variação na figura 5.5 entre capacitâncias reais para as medidas de impedância entre 0, 0.4, 0.8V, como sendo 1Hz





Figuras 5.4. Gráficos de Impedância Bode e Nyquist para amostras anodizadas em KOH, realizados na faixa de 100 kHz a 3 mHz

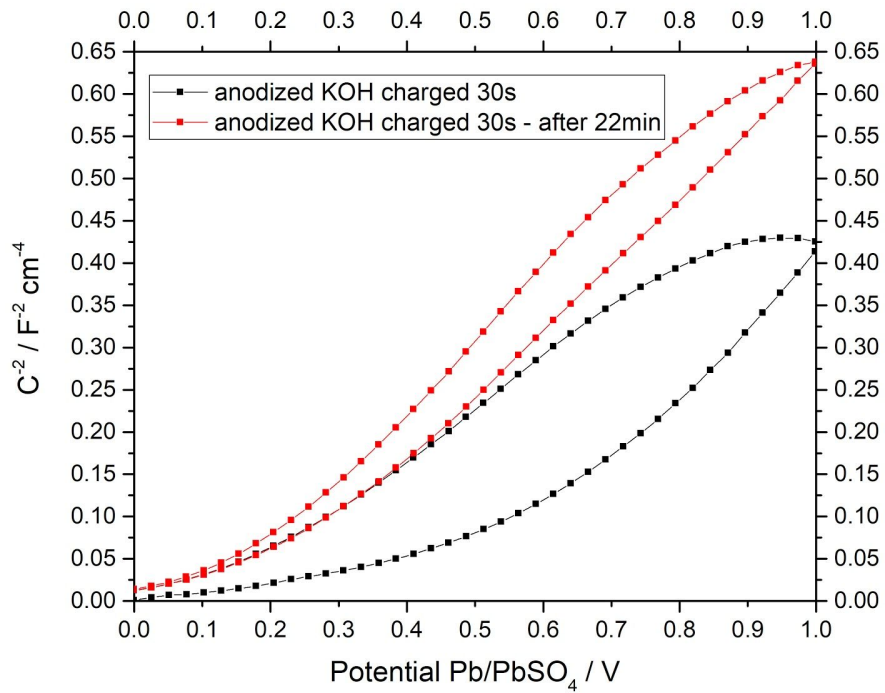


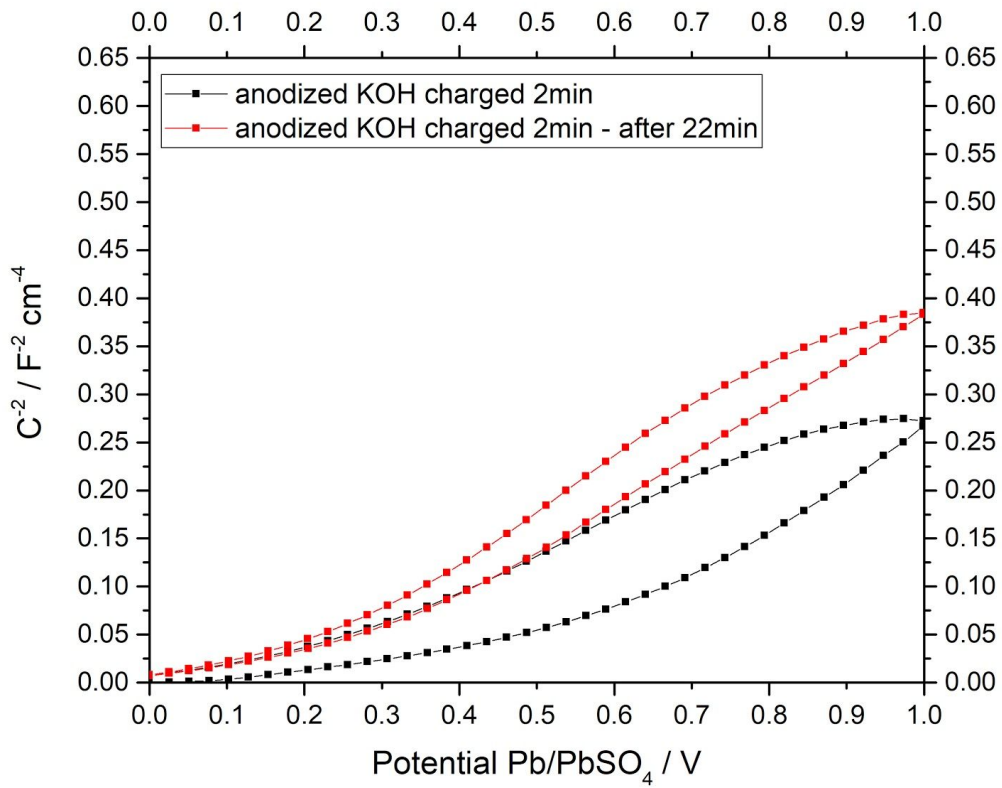
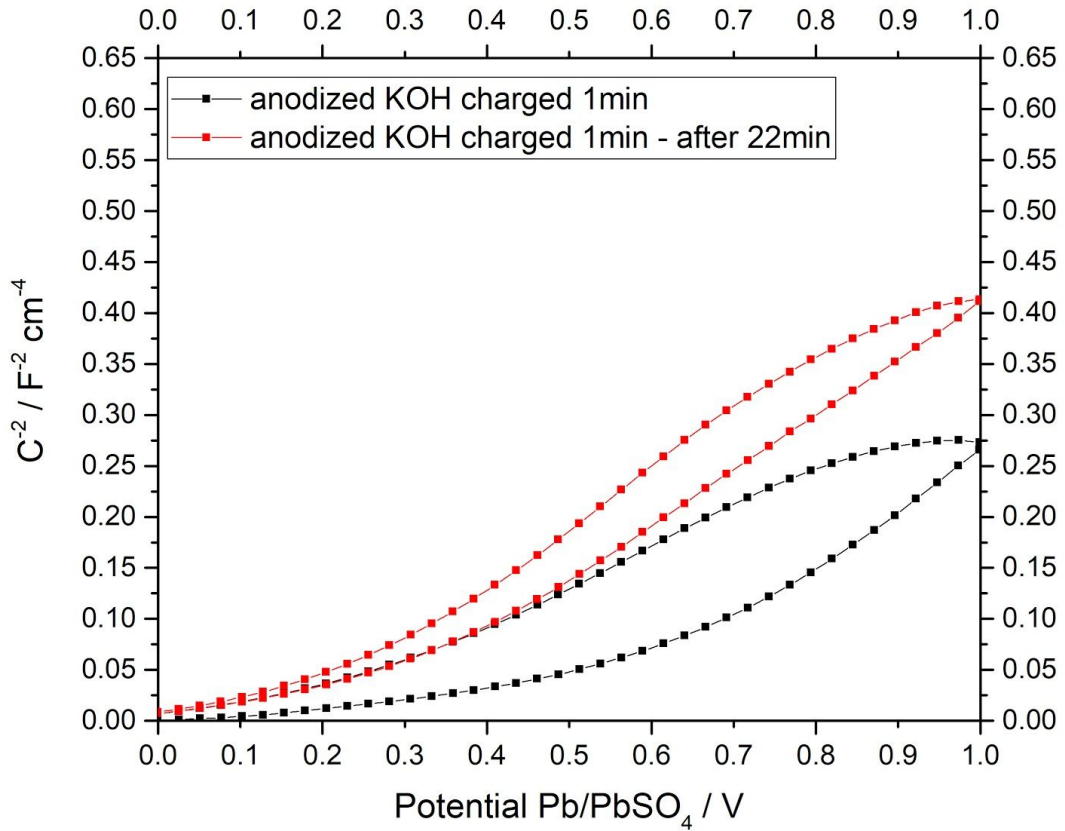
Figuras 5.5. Capacitância Real x Frequência do óxido formado com eletrólito  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  durante impedância

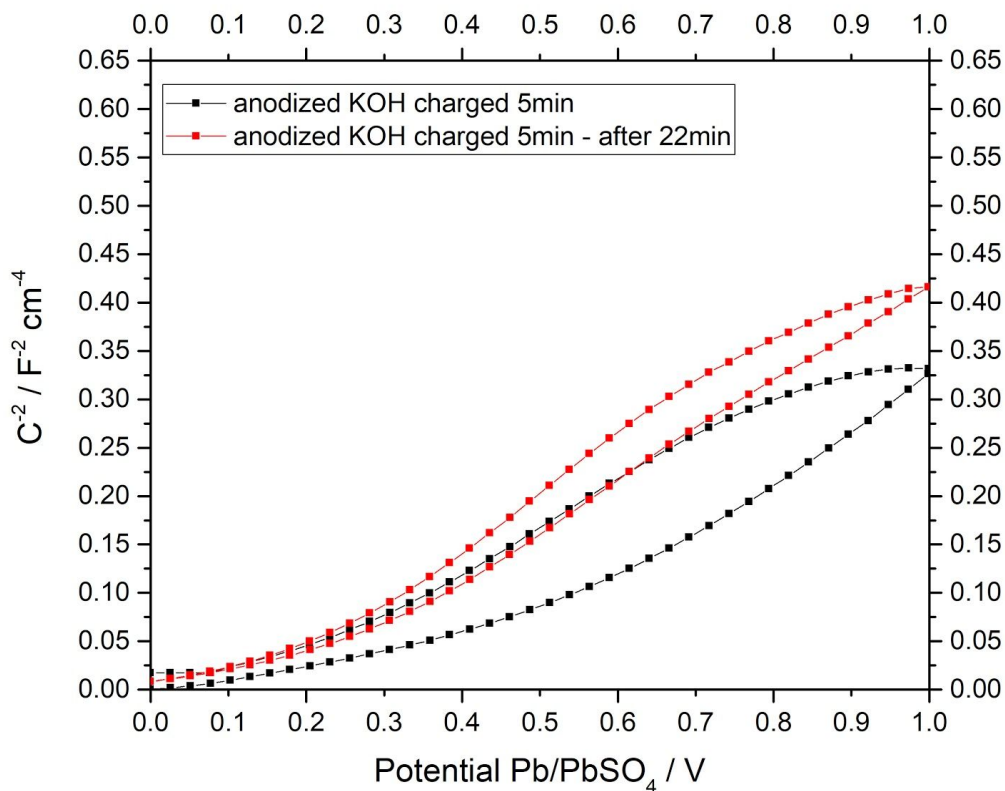
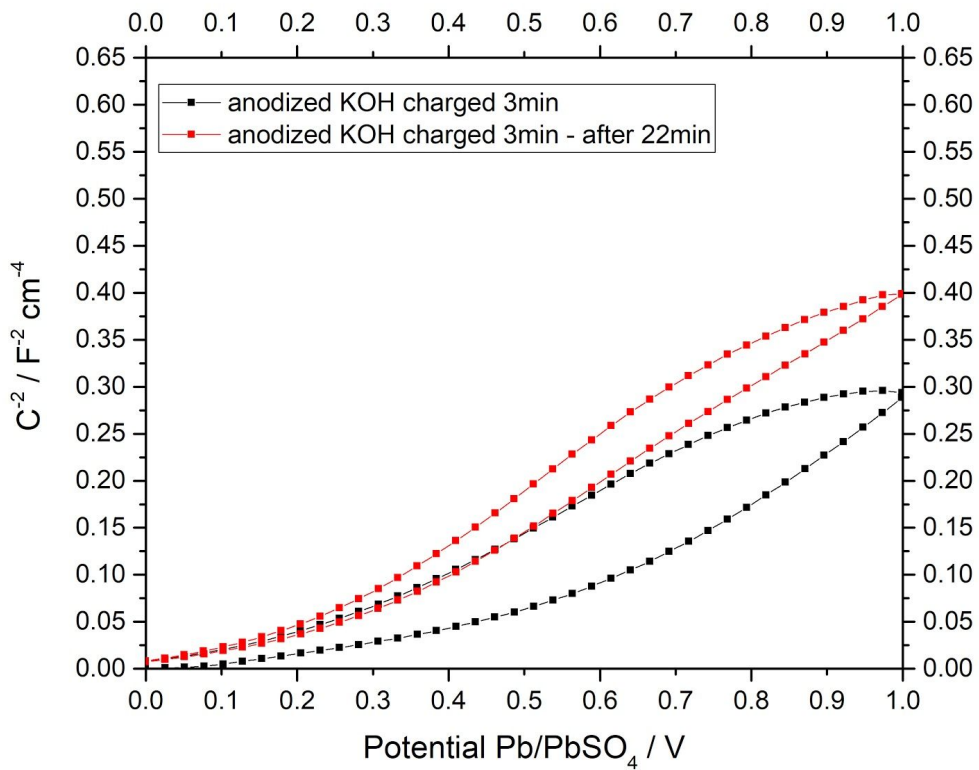


### 5.3 Mott-Schottky

Pelos gráficos de Mott-Schottky na Figura 5.6, pode ser observado que a inclinação, e portanto densidade de doadores permanece aproximadamente constante com tempo de carregamento na amostra anodizada em KOH.







Figuras 5.6. Análise de Mott Schottky em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , amostras anodizadas em KOH, carregadas por 30s, e 1, 2, 3, 5min.

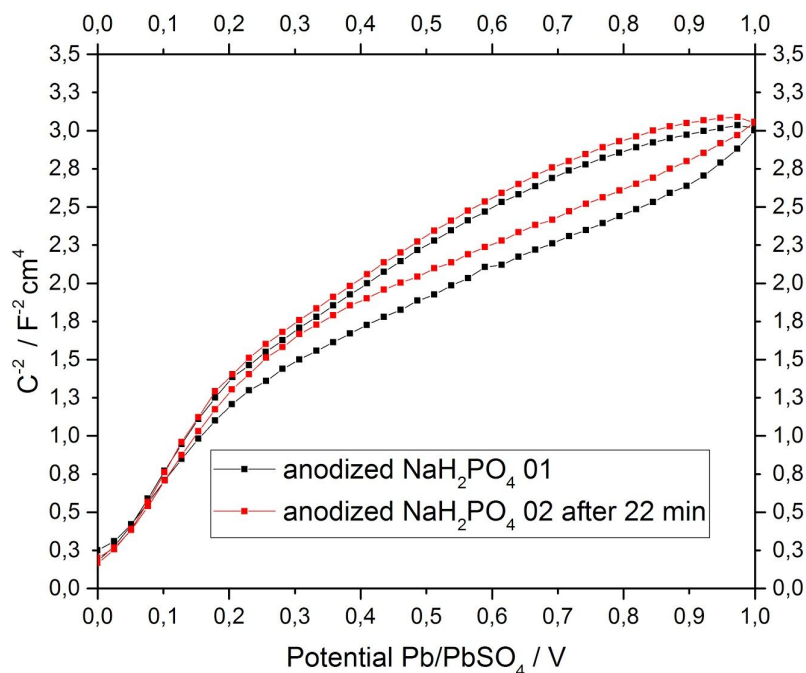
Pela equação de Mott-Schottky,  $1/C^2 = 2/(q\epsilon_s\epsilon_0n)*(E_{ext} - V_{fb} - kT/q)$ , o termo da temperatura é desprezível e  $2/(q\epsilon_s\epsilon_0n)$  é a inclinação da reta na medida de 0 a 1 V. Depois de ajustar a região linear nos gráficos de Mott-Schottky e usando como valores  $\epsilon_s=60$ ,  $\epsilon_0=8,85E-14$  F/cm,  $q=1,62E-19$  C.

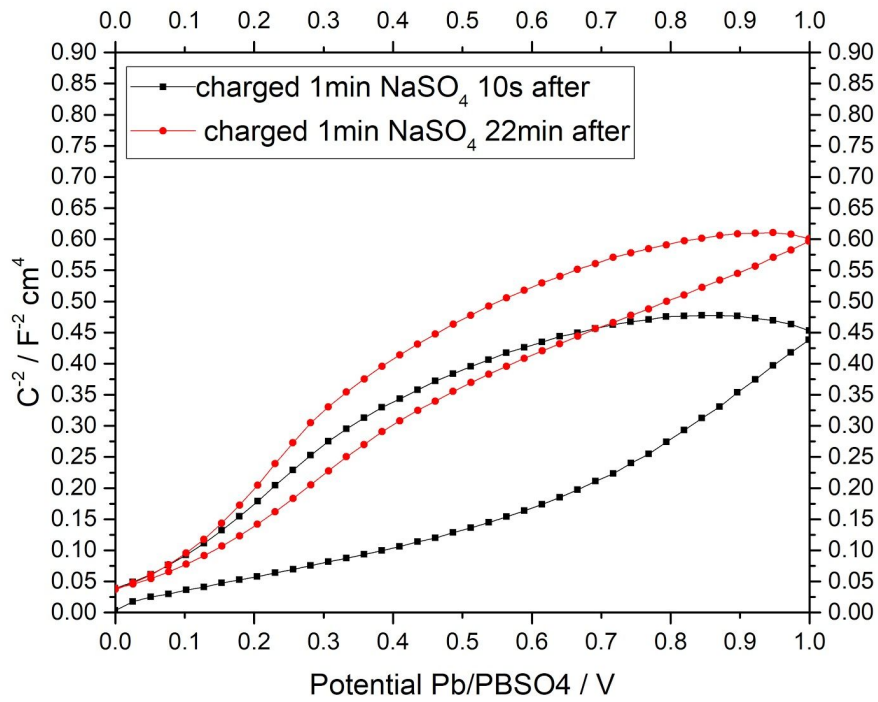
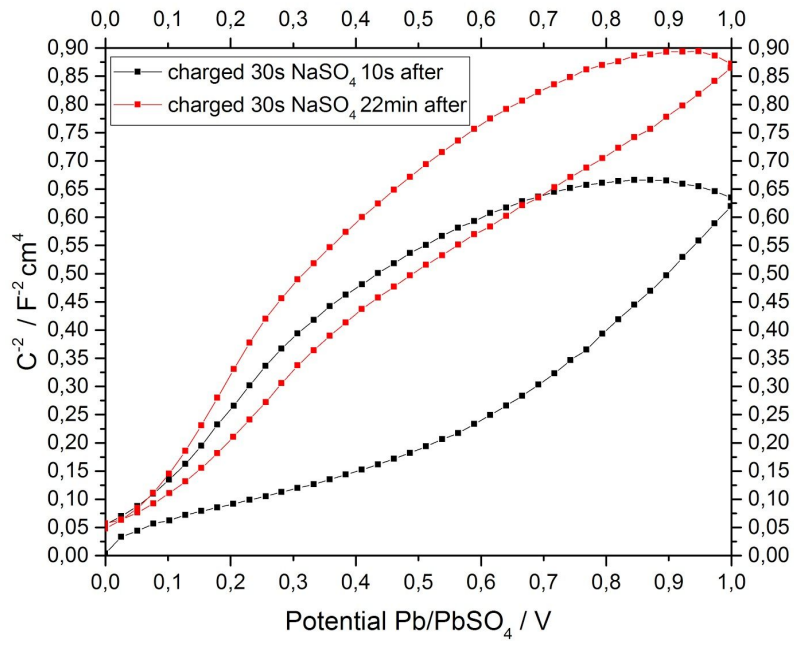
	anod	30s 01/02	1min 01/02	2min 01/02	3min 01/02	5min 01/02
inclinação	2,9327	0.8450/ 0,7822	0,5792/ 0,5465	0,5441/ 0,4952	0,5611/ 0,5005	0,5495/ 0,4900
n	7,9E19	2,8E20/ 3,0E20	4,0E20/ 4,3E20	4,3E20/ 4,7E20	4,1E20/ 4,6E20	4,2E20/ 4,7E20

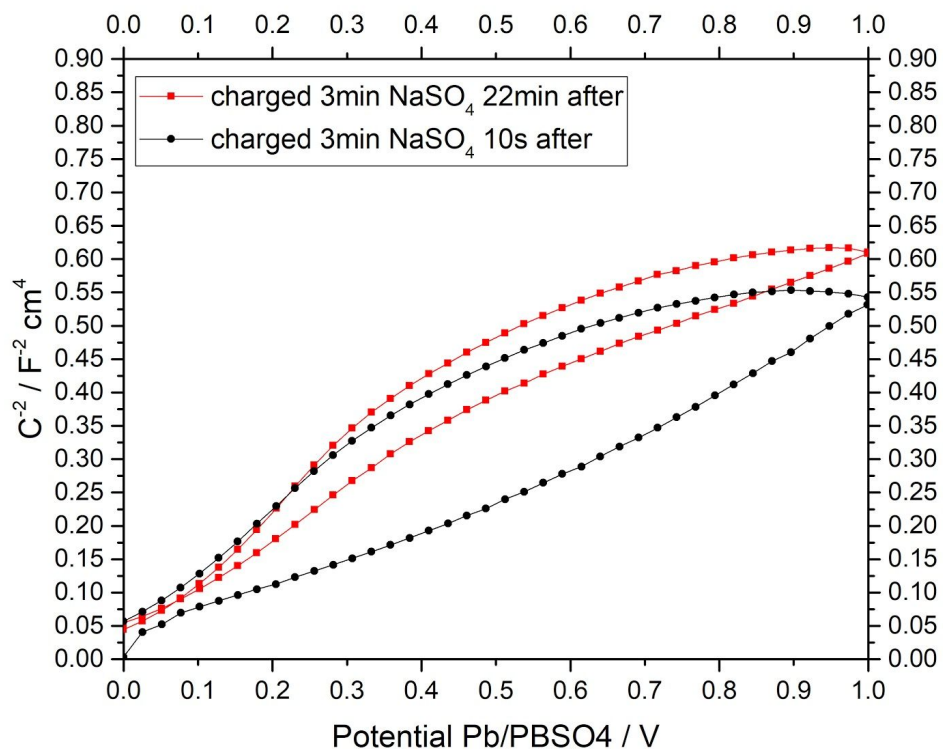
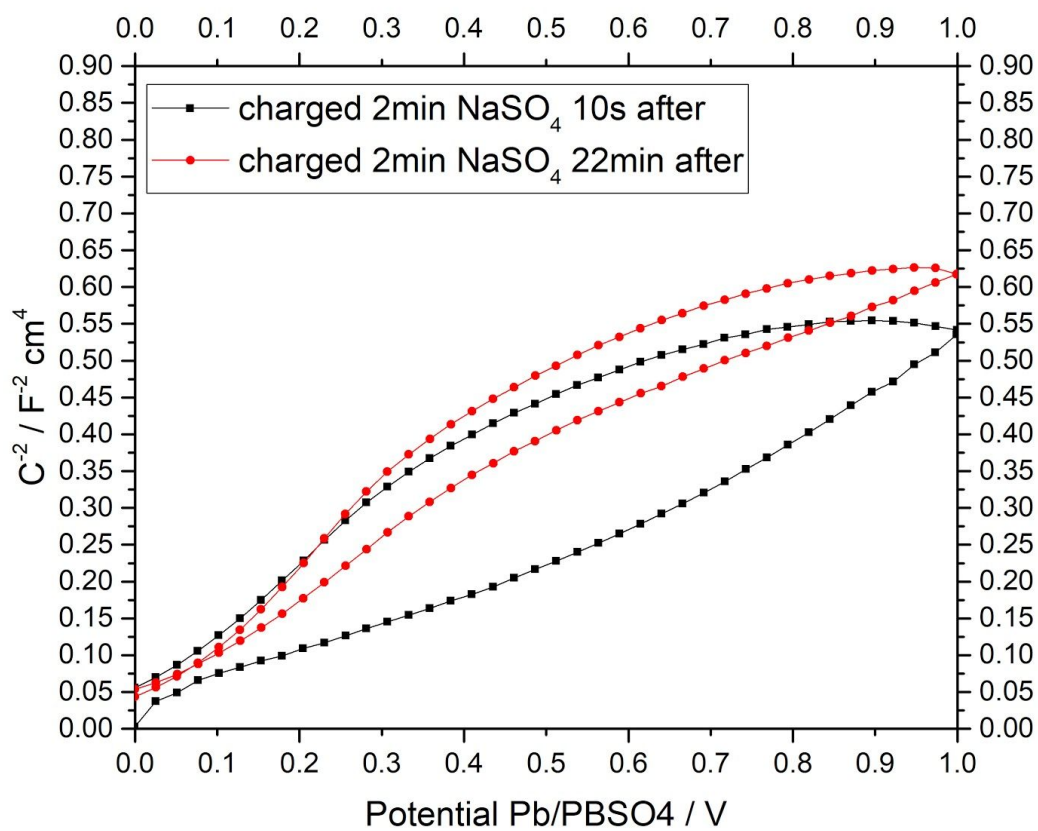
Tabela 5.1. inclinação e densidade de doadores para amostras anodizadas em KOH

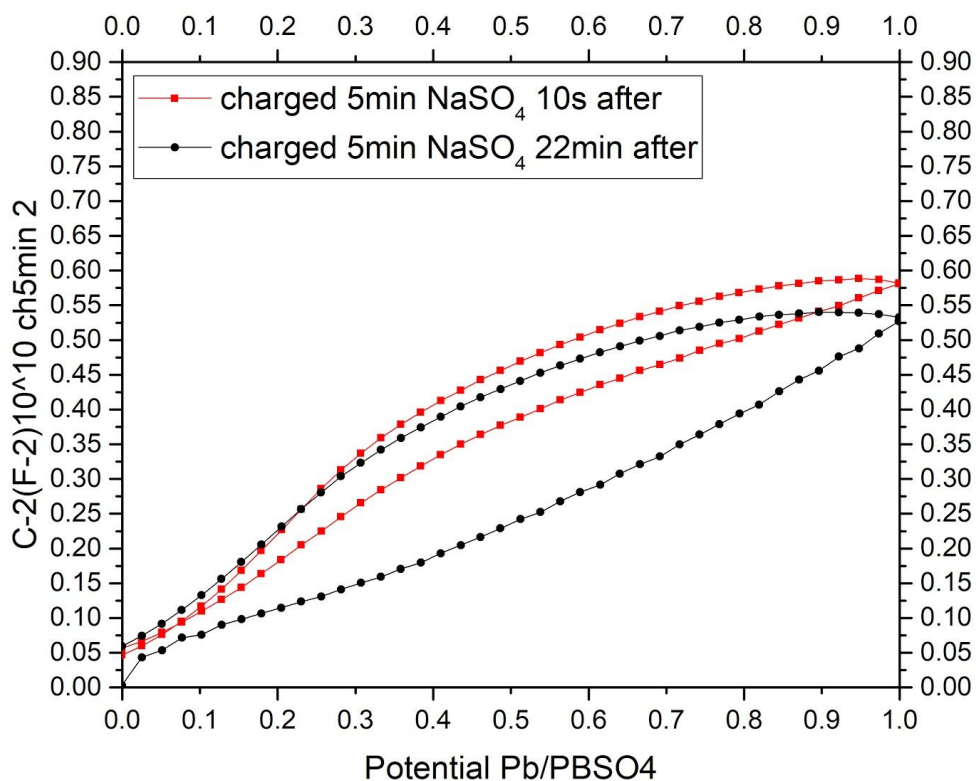
A densidade de doadores atinge saturação por carregamento em 2 minutos, e é visto um aumento na densidade de doadores na segunda medida, apesar da esperada perda de doadores com tempo.

No caso do eletrólito  $NaH_2PO_4$  os carregamentos pré-saturação, 30s e 1 minuto, tem a aparência das histereses bastante diferente das medidas acima de 2 minutos.









Figuras 5.7. Análise de Mott Schottky em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , amostras anodizada em  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , e carregadas por 30s, 1, 2, 3, 5min.

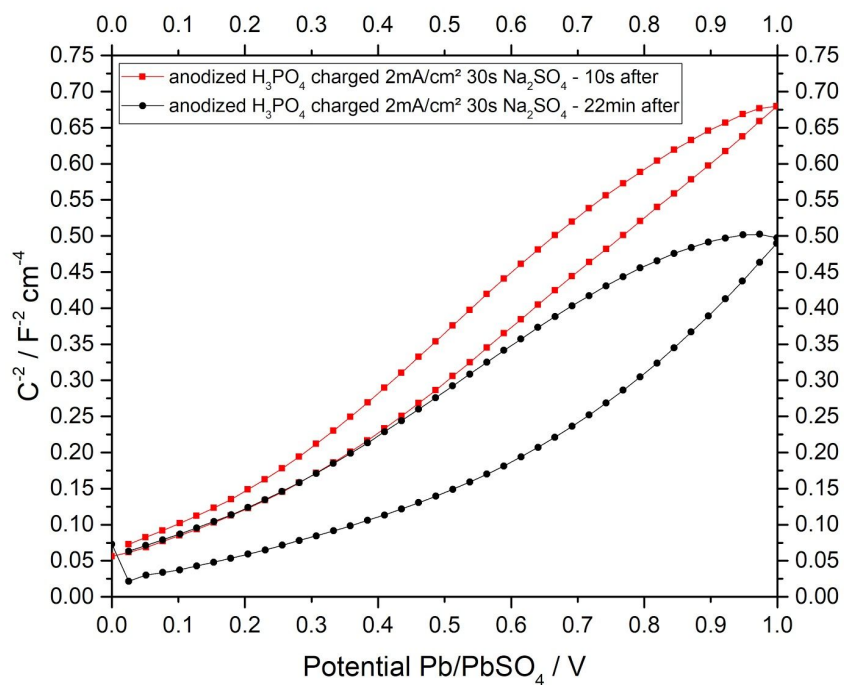
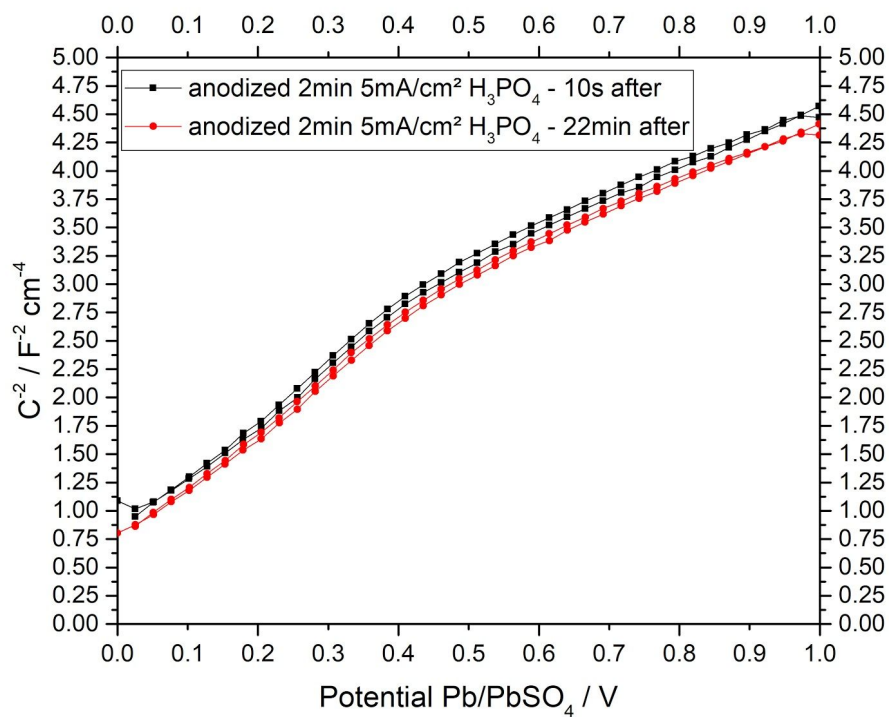
	anod 01/02	30s 01/02	1min 01/02	2min 01/02	3min 01/02	5min 01/02
inclinação	1,844/ 1,879	1,035/ 0,6985	0,7861/ 0,4511	0,6658/ 0,4170	0,6506/ 0,4043	0,6069/ 0,3751
n	1,3E20/ 1,2E20	2,2E20/ 3,3E20	3,0E20/ 5,2E20	3,5E20/ 5,6E20	3,6E20/ 5,8E20	3,8E20/ 6,2E20

Tabela 5.2. inclinação e densidade de doadores para amostras anodizadas em  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$

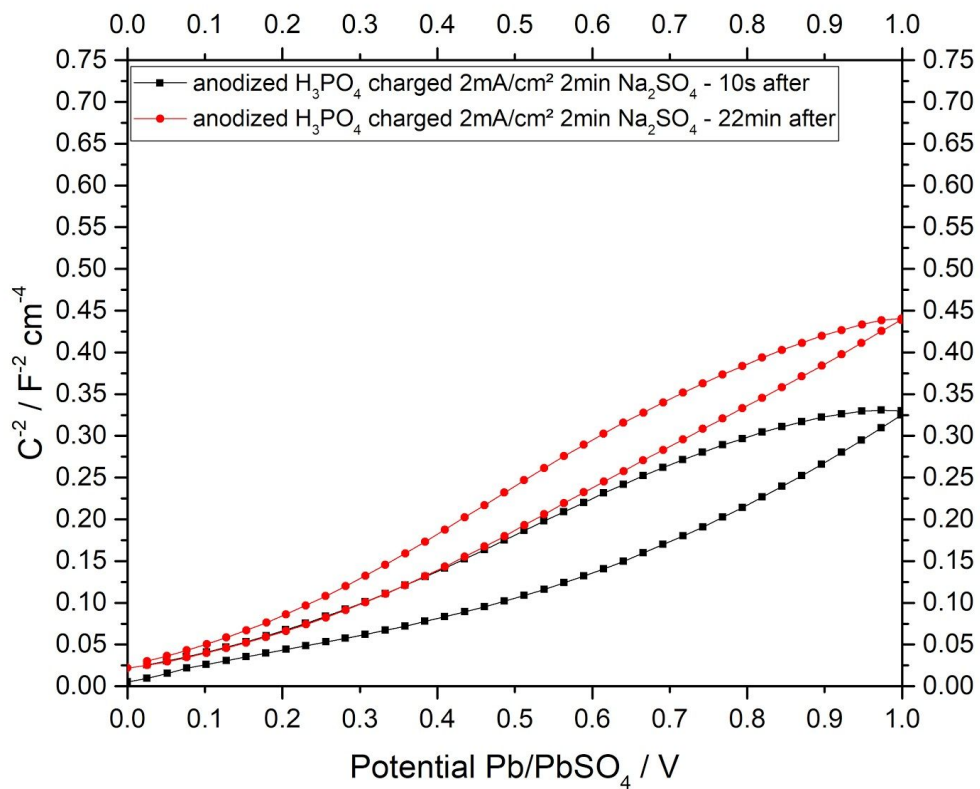
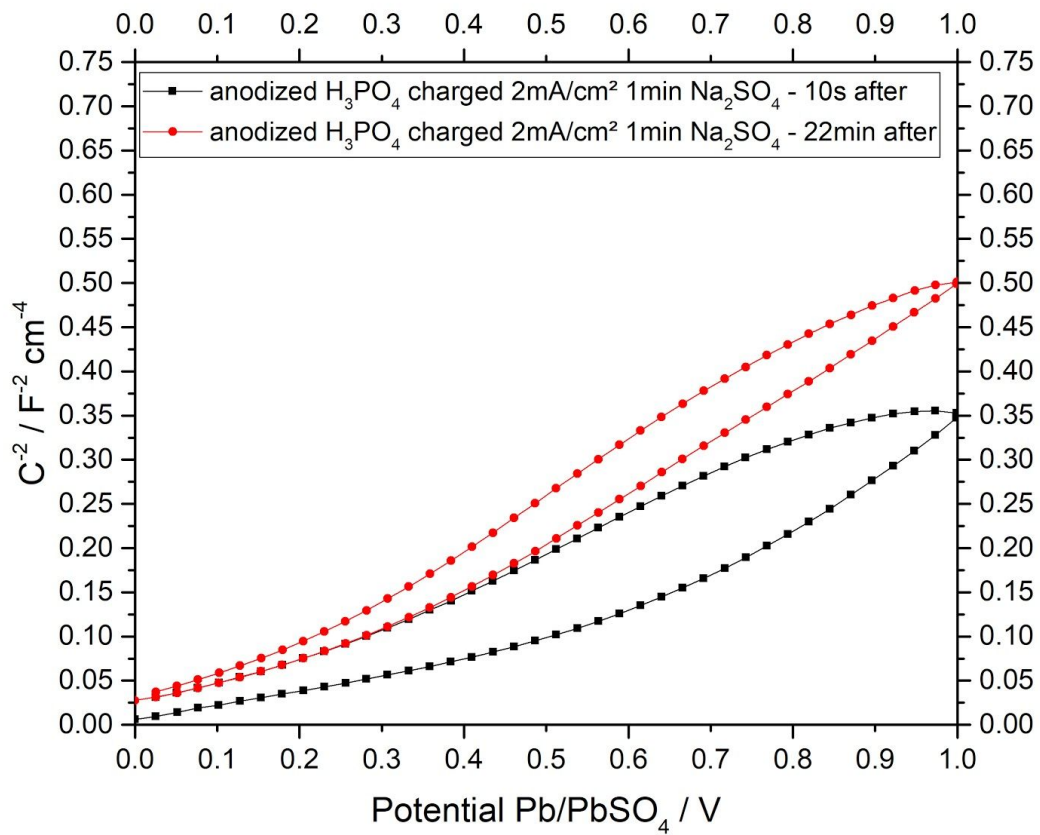
A saturação neste conjunto é moderada em relação a KOH, aumentando a densidade de doadores ainda, de 2 a 5 minutos, mas a uma taxa reduzida. A densidade de doadores de carga da amostra apenas anodizada é substancialmente maior que em outros casos.

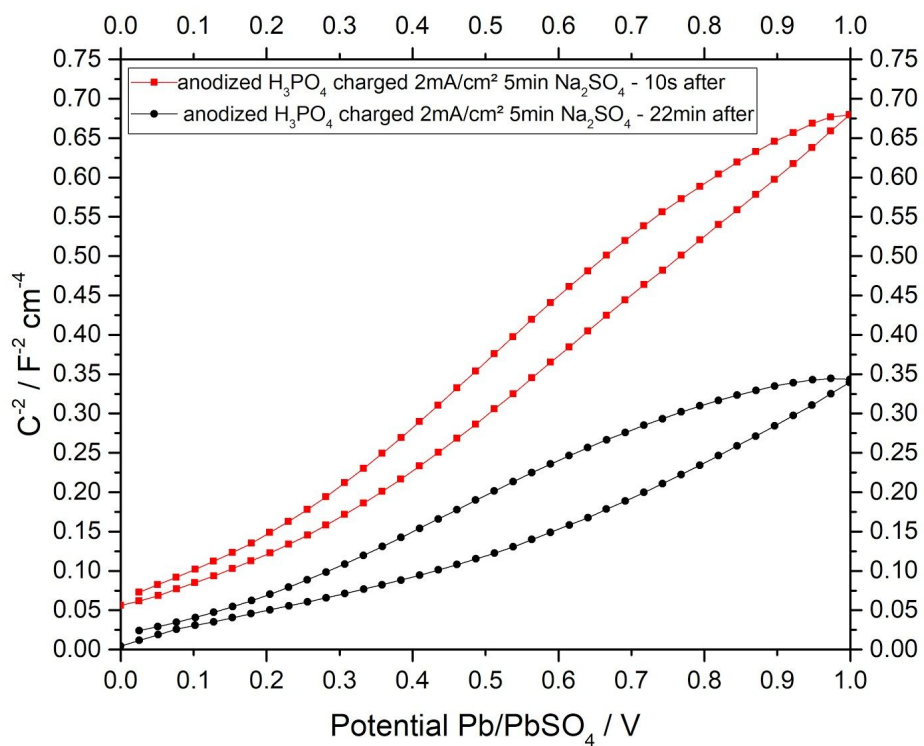
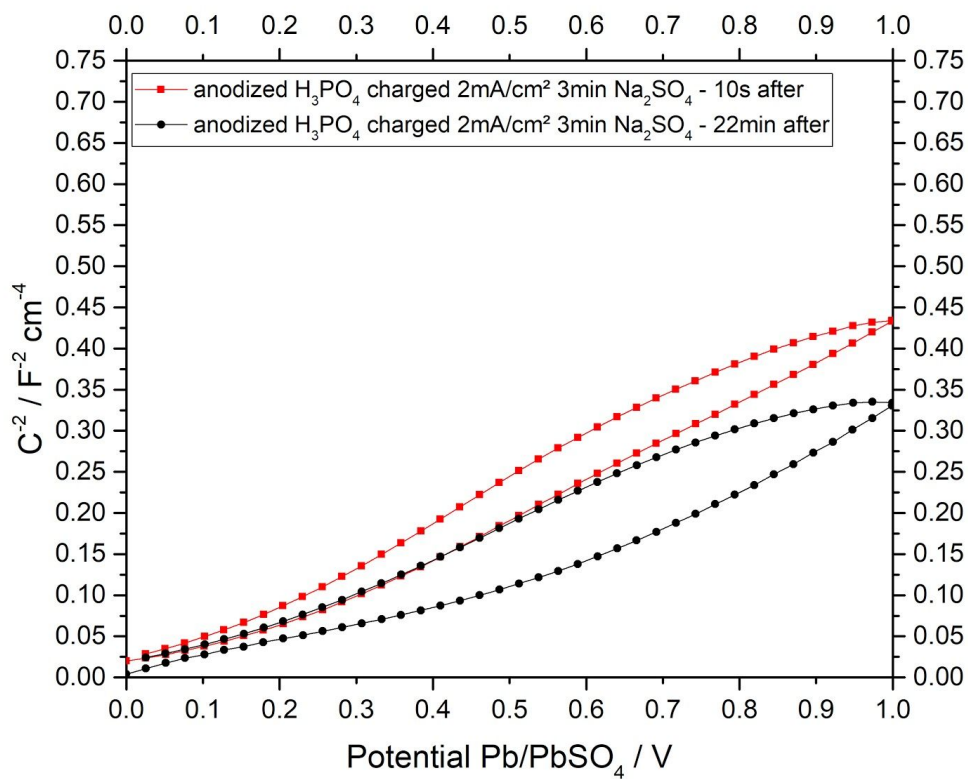
Novamente, é visto aparente saturação dos doadores de carga acima de 2 minutos de carregamento (tabela 5.3) para amostras anodizadas em  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , conforme figura 5.8, mas capacitância extremamente alta na segunda medida carregada por 5 minutos, indicando um provável erro de medida, e será desconsiderado para medida de space charge.











Figuras 5.8. Análise de Mott Schottky em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , amostras anodizadas em  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , e carregadas por 30s, 1, 2, 3, 5min

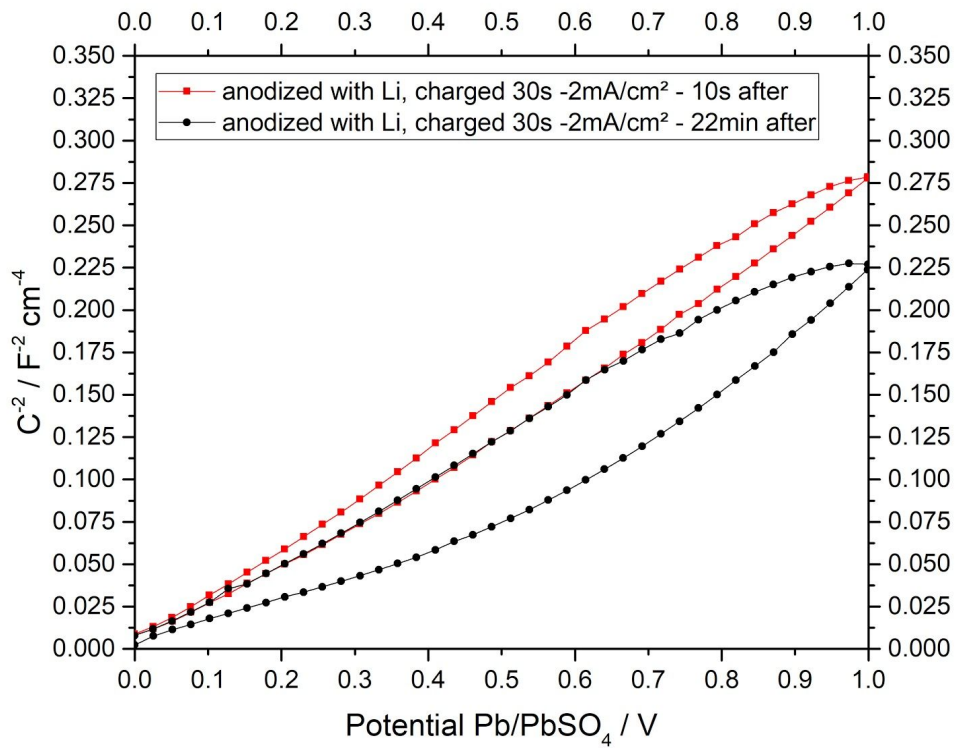
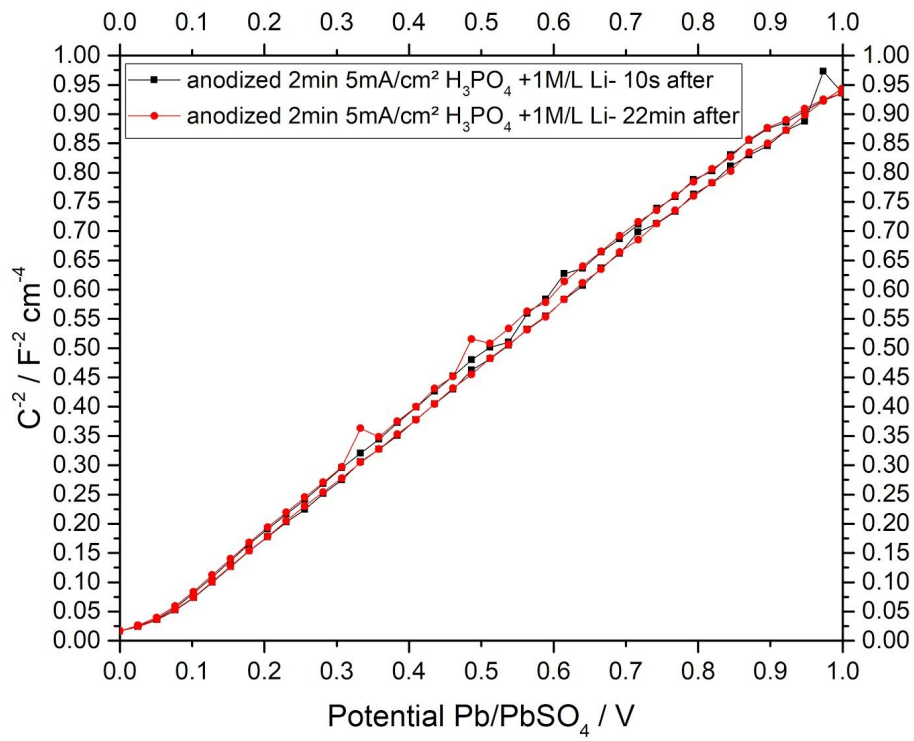
	anod 01/02	30s 01/02	1min 01/02	2min 01/02	3min 01/02	5min 01/02
inclinação	2,6885/ 2,5743	0,9031/ 0,7608	0,6268/ 0,5898	0,5062/ 0,5000	0,5127/ 0,4816	0,4778/ 0,7604
n	8,6E19/ 9E19	2,6E20/ 3,1E20	3,7E20/ 3,9E20	4,6E20/ 4,6E20	4,5E20/ 4,8E20	4,9E20/ 3,1E20

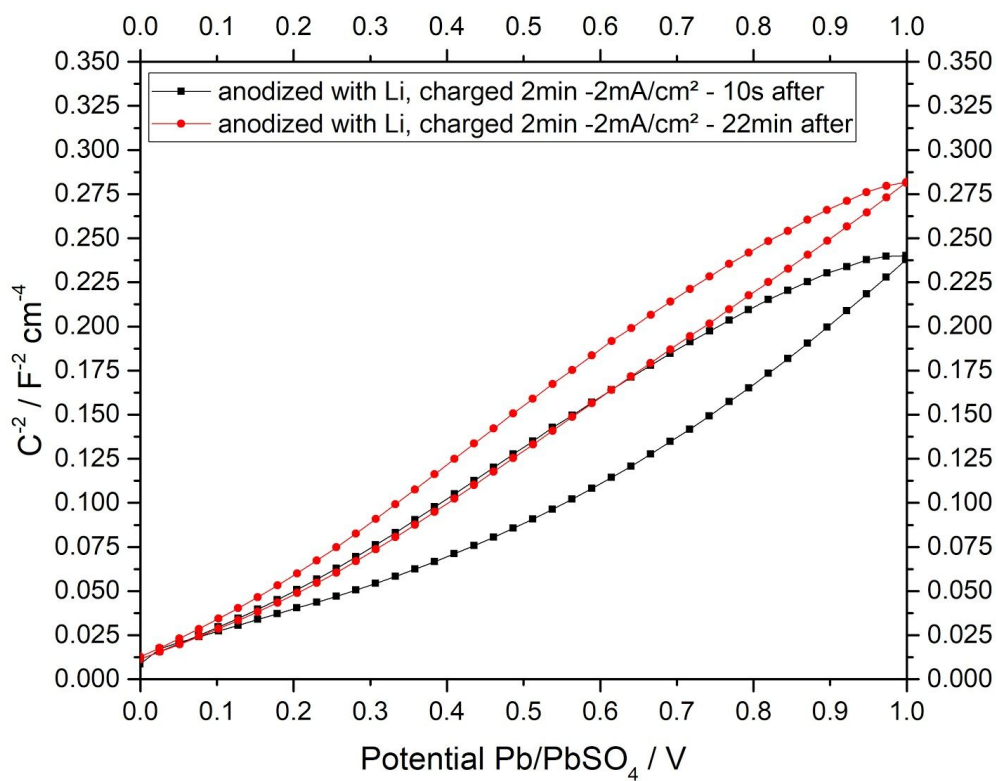
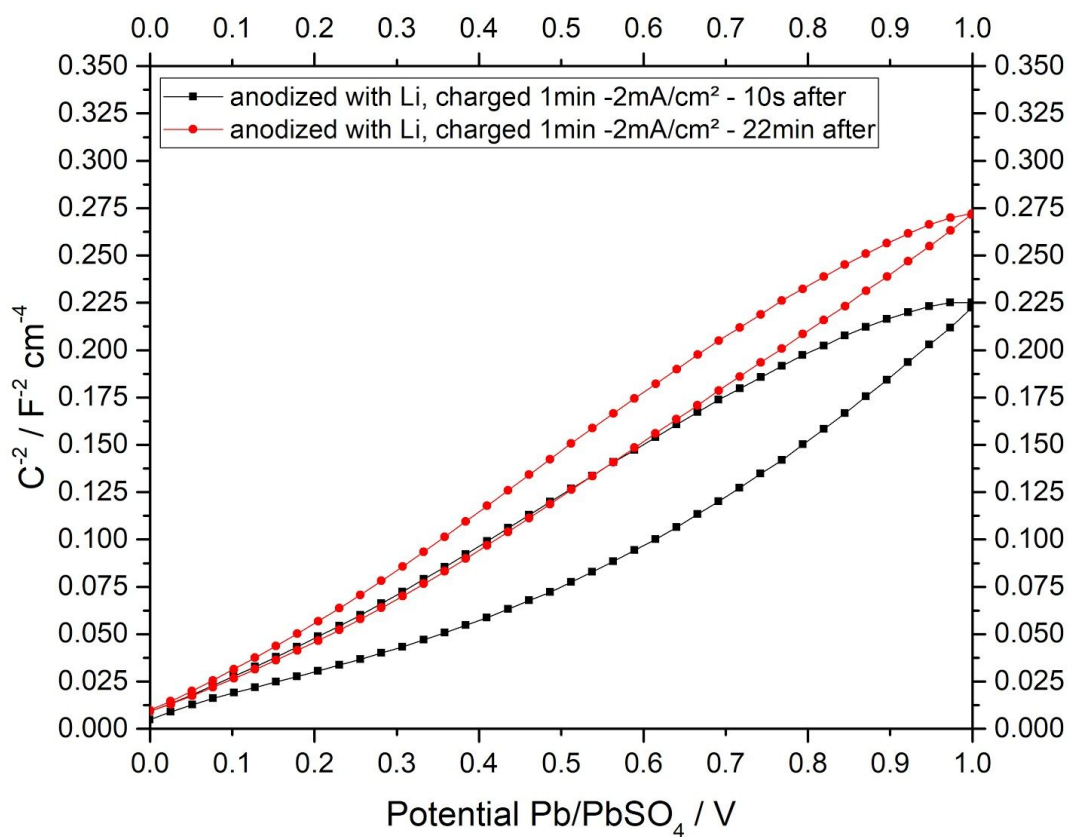
Tabela 5.3. inclinação e densidade de doadores para amostras anodizadas em  $H_3PO_4$

A adição de 1 M de Li ao eletrólito  $H_3PO_4$  altera o transiente para maior condutividade, tal que não atinge o potencial limite de 40 V para crescimento de óxido compacto, formando apenas óxido poroso. Por essa diferença de óxido, a amostra com Li presente tem resposta diferente na medida de Mott-Schottky, apresentando saturação no aumento da densidade de portadores de carga já em 30 segundos de carregamento, e com a densidade também maior que outras condições.

	anod 01/02	30s 01/02	1min 01/02	2min 01/02	3min 01/02	5min 01/02
inclinação	0,8640/ 0,9181	0,3598/ 0,3139	0,3507/ 0,3022	0,3499/ 0,3048	0,3653/ 0,3199	0,3702/ 0,3346
n	2,7E20/ 2,5E20	6,5E20/ 7,4E20	6,6E20/ 7,7E20	6,6E20/ 7,6E20	6,4E20/ 7,3E20	6,3E20/ 6,9E20

Tabela 5.4. Inclinação e densidade de doadores para amostras anodizadas em  $H_3PO_4 + Li$





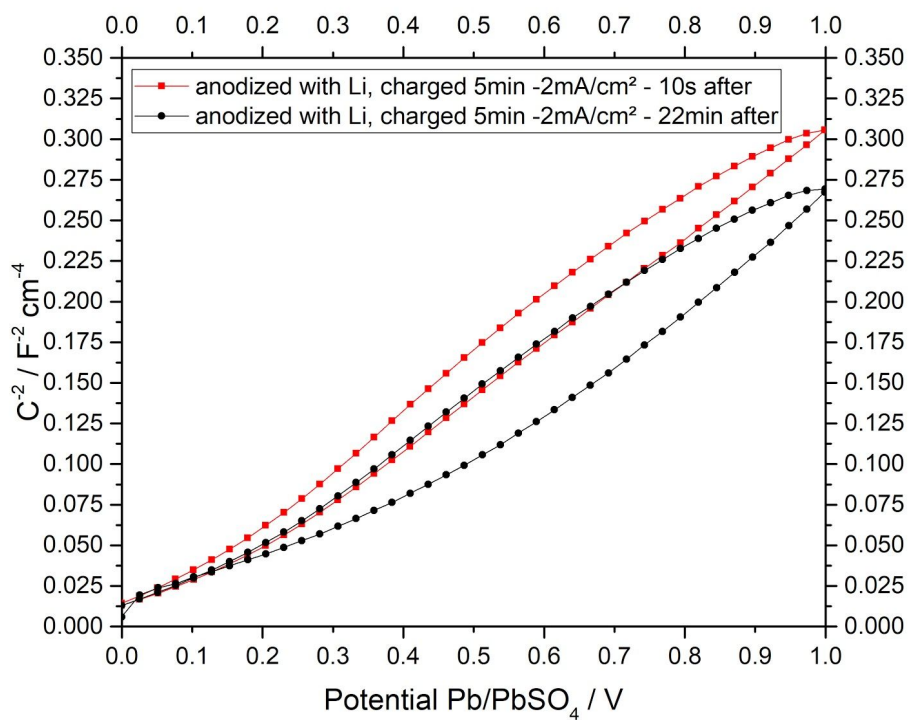
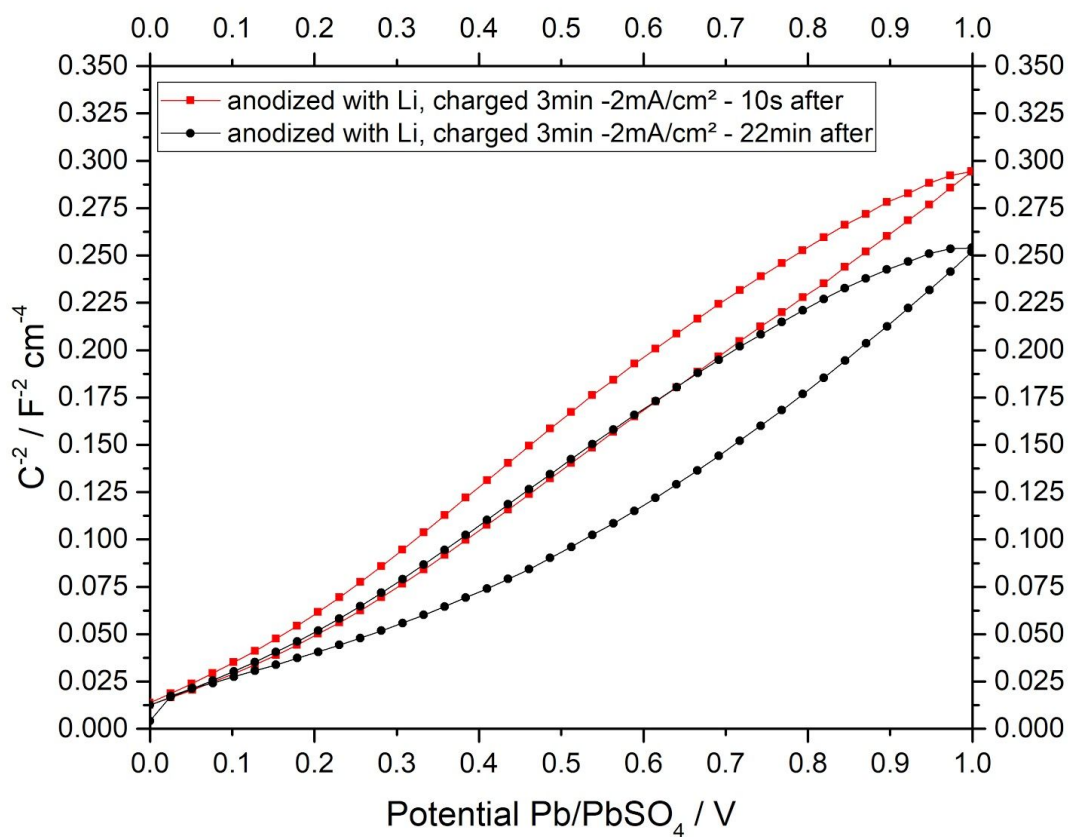


Figura 5.9. Análise de Mott Schottky em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , amostras anodizada em  $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{Li}$ , e carregadas por 30, 1, 2, 3, 5min em  $\text{NaSO}_4$

Como pode ser visto, as medidas com eletrólito contendo Lítio são mais constantes, e saturam a partir de tempos de carregamento menores, comparado às outras condições, presumindo que seja pela alocação do Li no óxido.

A partir da densidade de doadores de cargas e o potencial de banda plana, é possível obter a espessura da space charge do óxido, conforme

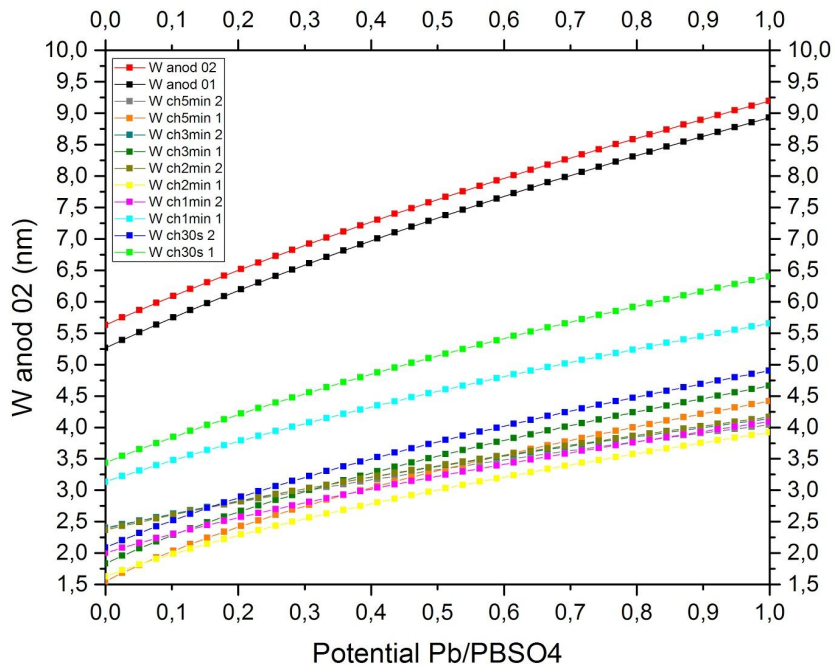
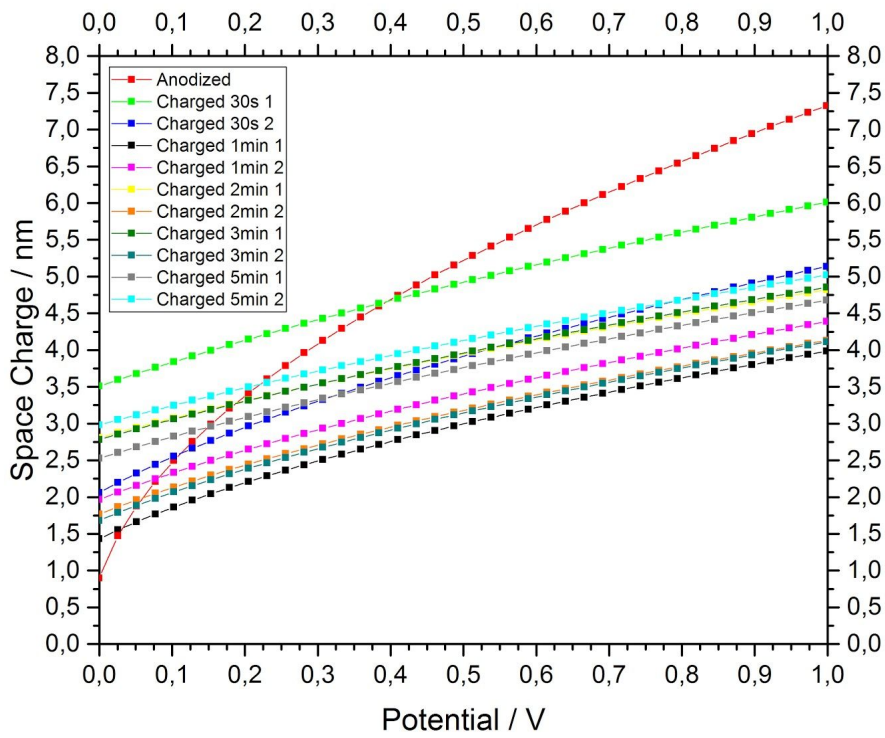
$$w = [(2\epsilon_s\epsilon_0/(qn))(E+E_{fb})]^{1/2}, \text{ onde } w \text{ é a espessura da space charge, em nm.}$$

Em todos casos, a amostra apenas anodizada tem a maior espessura da space charge. Para as amostras de maior carregamento, a espessura da camada é menor, e portanto têm maior densidade de doadores de carga.

A capacitância real cai com aumento do potencial, durante frequência fixa (Mott-Schottky) e também cai durante potencial fixo e aumento da frequência (Impedância), comportamento típico de um semiconductor, para todos óxidos estudados.

A amostra com adição de Li ao eletrólito se mostra a exceção entre as figuras 5.10, com dois grupos de espessura bem delimitados, estável entre tempo de exposição ao potencial externo. Com o tempo e ocorrência da medida, há diferença entre os dois grupos, que com aumento do potencial externo, diminui a variância entre cada medida.







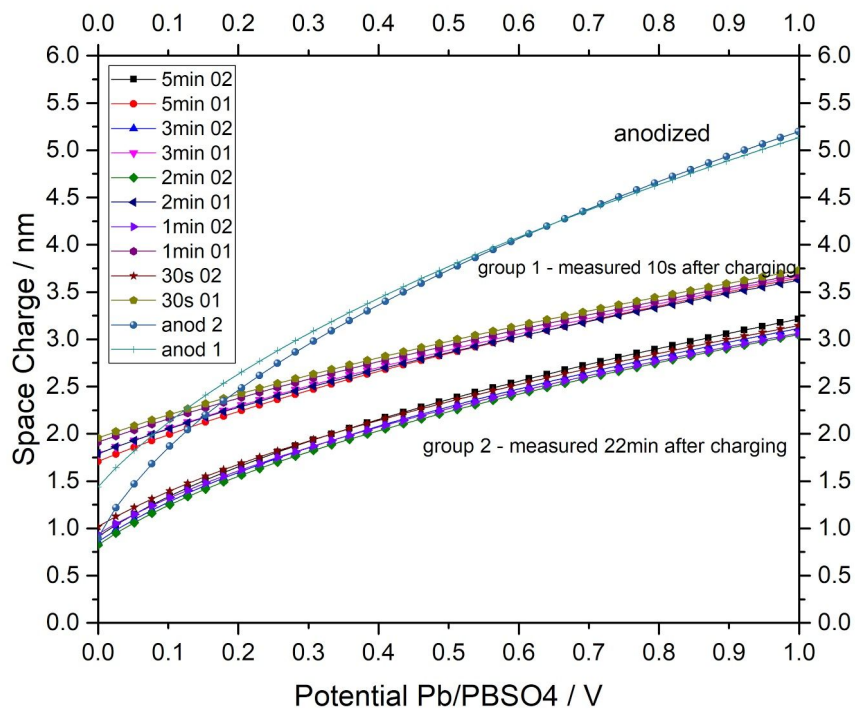
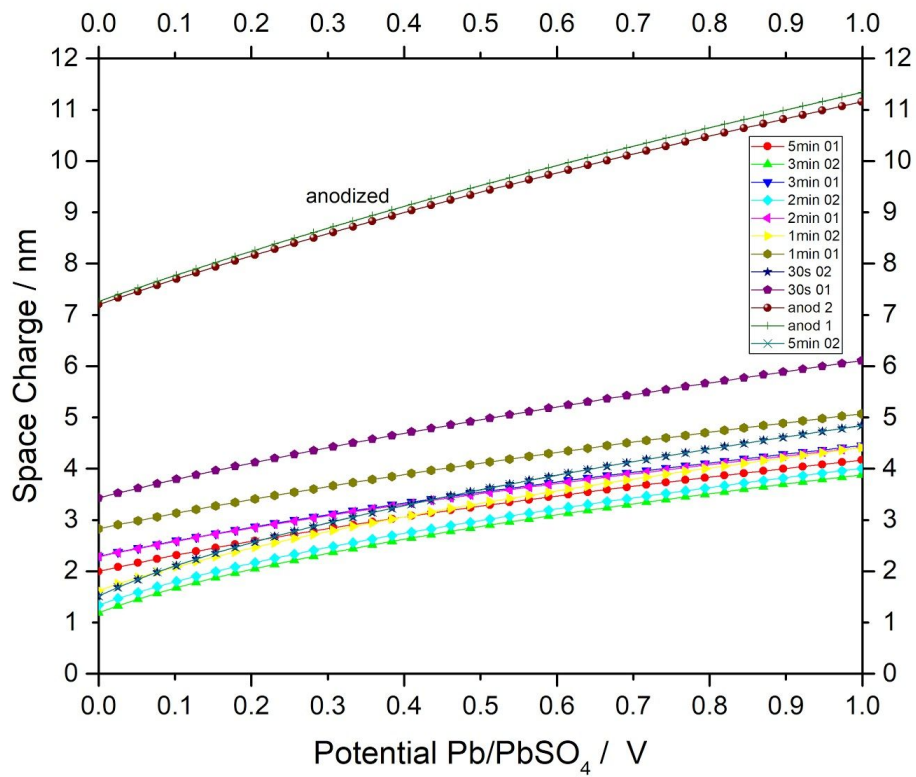


Figura 5.10. Espessura de Space Charge (nm) x Potencial para KOH, NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>+Li

## 5.4 ERDA e RBS

Espectros de ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis) e RBS (Rutherford BackScattering) foram realizados para analisar profundidade e efetividade da incorporação de elementos do eletrólito no metal, por meio de anodização. Hidrogênio e Deutério foram usados como marcadores para estudar estes parâmetros.

Recozimento das amostras foi alterado de 400°C 1h para 750°C 3h para certificar-se da eliminação de H da amostra, por difusão. Tendo esse espectro livre de H, amostras foram anodizadas com 0,01 M de KOH ou KOD.

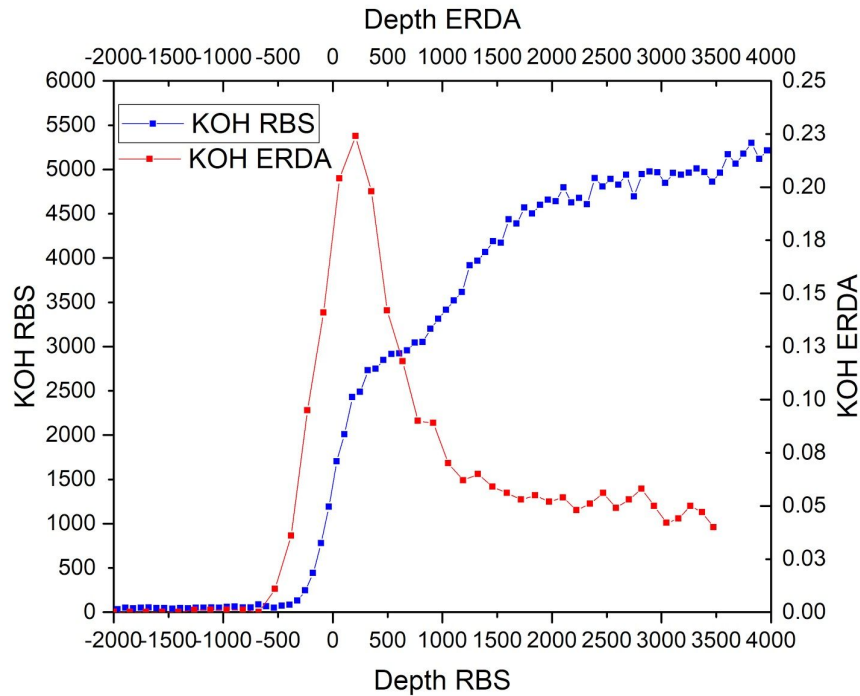


Figura 5.11. Contagens de H em ERDA e RBS por profundidade na amostra anodizada em KOH

Conforme figura 5.11 a principal concentração de H está presente na superfície da amostra, conforme o esperado. Com propósito de confirmação, amostras foram anodizadas com Deutério, pois qualquer presença na amostra só terá vindo da anodização.

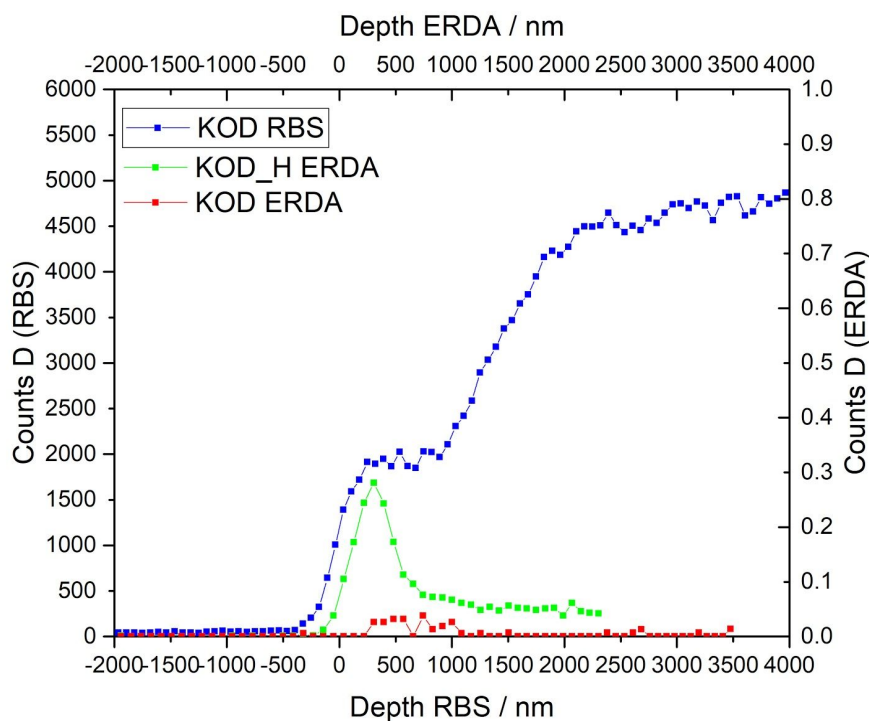
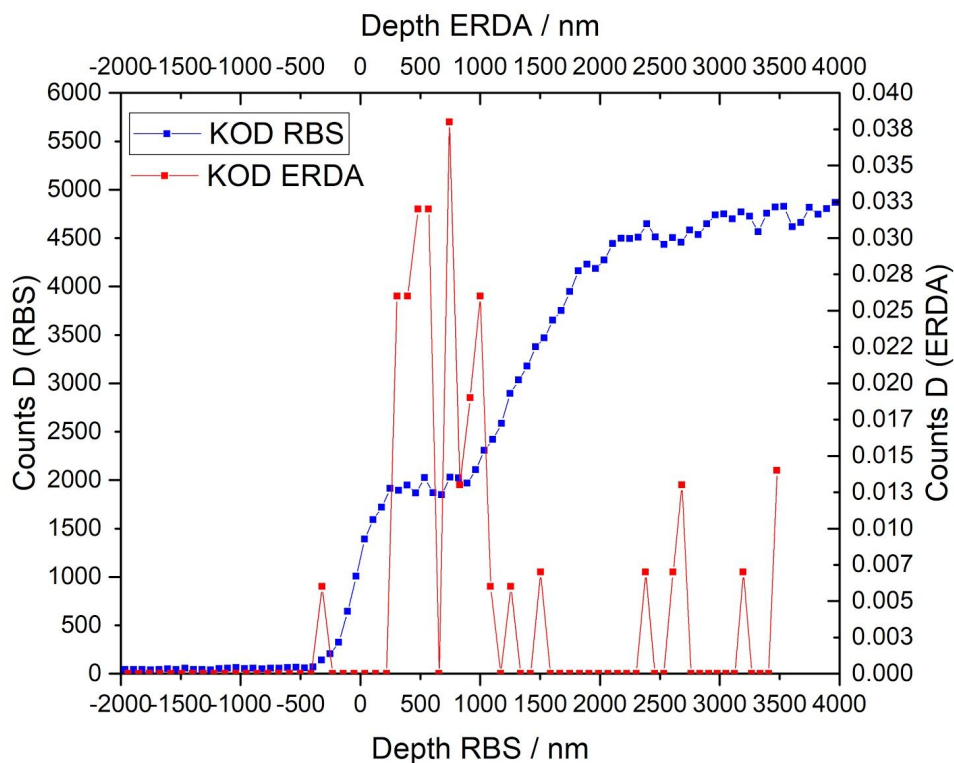


Figura 5.12. Contagens de D por profundidade (a) e contagens de D e H na amostra anodizada com KOD (b)

Na figura 5.12a vê-se a possibilidade de incorporação do eletrólito na amostra com uma corrente de  $5 \text{ mA/cm}^2$  com apenas 2 minutos de anodização. E na figura 5.12b vê-se que há presença de hidrogênio, mesmo na amostra que foi previamente removida de todo H, e anodizada sem qualquer presença deste.

A contagem normalizada de H na amostra anodizada com KOD é similar à contagem da amostra anodizada com KOH, por isso supõe-se que este H é proveniente do interior da amostra, e difundido para a superfície com a corrente imposta durante anodização.

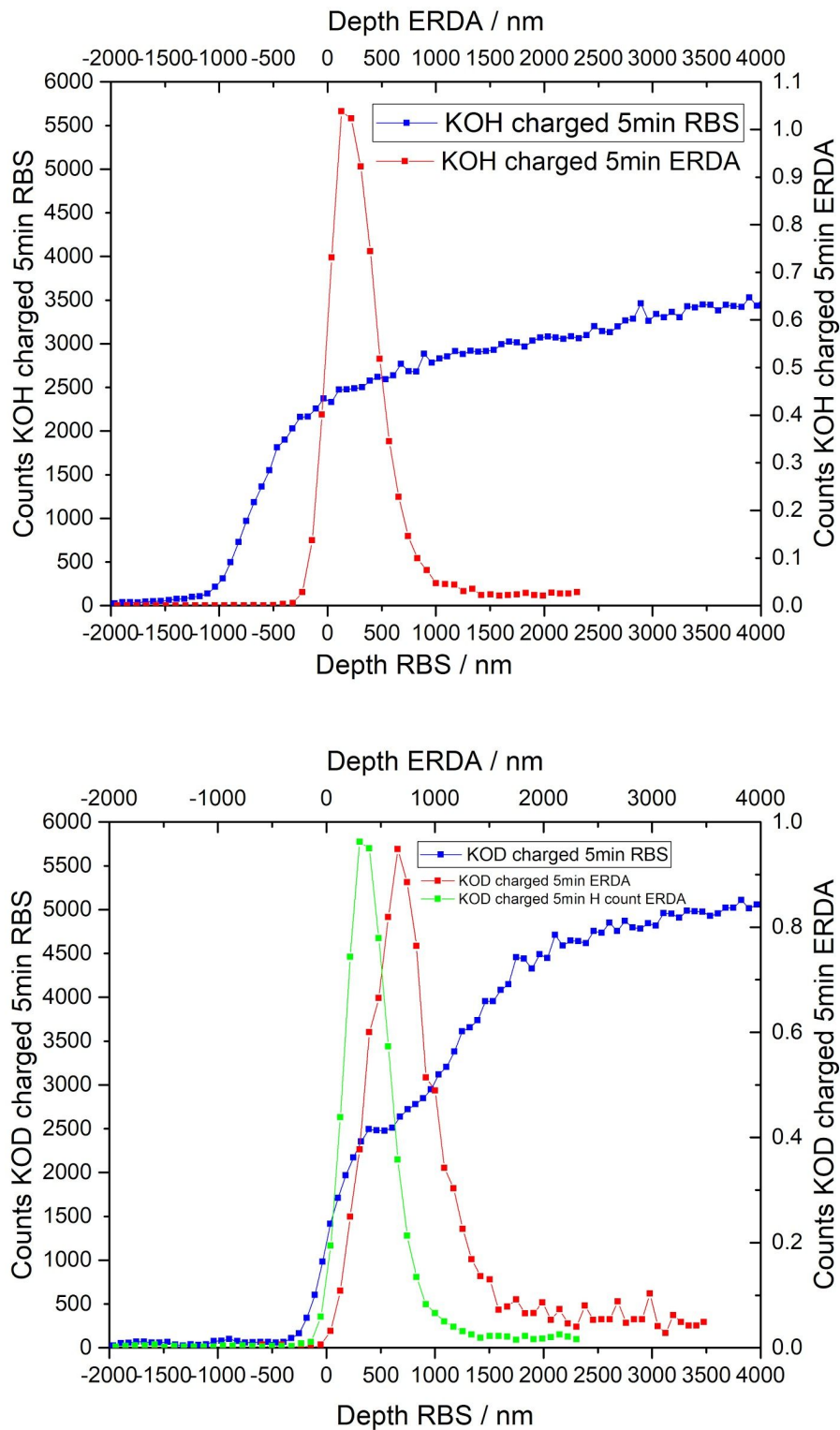


Figura 5.13. Contagens de H e D para amostras carregadas em KOH, e KOD.

Nas figuras 5.13 há as contagens após carregamento,  $-2 \text{ mA/cm}^2$  por 5 minutos, em relação a seus espectros de RBS. Pelo espectro de deutério, vê-se que a contagem de H é maior que D, mesmo quando anodizado com KOD, e que incorporação puramente com eletrólito não é viável, assim como eliminação do Hidrogênio. No entanto, carregamento catódico é uma ótima ferramenta para difusão do Hidrogênio bulk para a superfície.

## 6 CONCLUSÕES

- Foi visto um efeito da adição de Lítio a eletrólito ácido, reduzindo potencial da solução, assim como efeito de sua concentração, e corrente imposta.
- Carregamento catódico de íons indica redução da espessura da região de carga espacial do óxido semiconductor, aumentando a densidade de portadores de carga.
- Anodização e carregamento catódico como métodos viáveis da incorporação de partículas no óxido  $\text{TiO}_2$ , como alternativa futura da produção de baterias íon-Li.
- Resultados indicam migração *up-hill*, sendo o movimento dos íons o oposto do esperado em relação ao campo elétrico para incorporação de grandes quantidades de H do bulk do metal para a superfície.

## 7 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Propõe-se continuação da análise do óxido criado por anodização como capacitor, em relação à se adequar como bateria. Juntamente, estudar diferentes formas de implantação do Si à liga. Refazer a análise de Mott-Schottky em outras condições de concentração e corrente para o eletrólito  $\text{H}_3\text{PO}_4+\text{Li}$ , para encontrar a que melhor se cabe a esta aplicação.

Formação de Hidreto e Deutereto de Titânio por carregamento catódico para que possa ser obtido um espectro mais representativo da incorporação.

Revisar o software usado para minimizar o tempo necessário para medida de Mott-Schottky, tornando possível melhor visão se o tempo tem efeito sobre a densidade de portadores em um curto espaço de tempo, ou se o efeito visto é apenas causado pelo potencial externo durante a medida.

## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Peñafiel-Castro, J.; Hahn, B.; Maltez, R.; Knörschild, G.; Allongue, P.; Dick, L. *Chem. Commun.*, 2018,54, 3251-3254
2. Lee, K.; Mazare, A.; Schmuki, P. *Chem. Rev.* 2014, 114, 9385 – 9454
3. Lewis G.; Lewis, G.; Olbricht, W. *Meas Sci Technol.* 2008 Oct; 19(10), 105102.
4. Peñafiel-Castro, J. A. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, PPGEM, 2018