



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÕES  
**INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS**

**ESTUDO INVESTIGATIVO DAS PROPRIEDADES DO SILÍCIO POROSO  
COM VISTAS A APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS ARMAZENADORES DE  
ENERGIA**

Alexis Yago Braga Maia

Relatório Final de Iniciação Científica do  
programa PIBIC, orientado pela Dra.  
Sayuri Okamoto.

INPE  
São José dos Campos  
2023





MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÕES

**INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS**

**ESTUDO INVESTIGATIVO DAS PROPRIEDADES DO SILÍCIO POROSO  
COM VISTAS A APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS ARMAZENADORES DE  
ENERGIA**

Alexis Yago Braga Maia

Relatório Final de Iniciação Científica do  
programa PIBIC, orientado pela Dra.  
Sayuri Okamoto.

INPE

São José dos Campos

2023



## RESUMO

O presente trabalho concentrou-se em verificar a viabilidade do uso de silício poroso como supercapacitor. O processo de fabricação já em uso no INPE, baseia-se em um ataque químico-eletrolítico. Os parâmetros utilizados para caracterização e alteração da superfície das amostras, conforme aplicação em supercapacitores, foram obtidos após estudos acerca da bibliografia diretamente relacionada com a temática da pesquisa. Definiu-se que a amostra ideal teria aproximadamente 25 $\mu$ m de espessura e 70% de porosidade, obtido com densidade de corrente de 40 mA/cm<sup>2</sup> em solução de ácido fluorídrico com etanol na proporção de 1:2. Uma célula eletrolítica de latão (base metálica) e PVC (recipiente) foi usada para alocar a amostra de silício; contendo um o-ring, para delimitar a área de contato da solução com a amostra. O processo de obtenção da camada porosa envolve: limpeza da célula e da amostra, contato com a solução de HF, aplicação de uma corrente de trabalho definida e outro processo de limpeza. As caracterizações das amostras obtidas foram: topo e lateral, pela técnica da microscopia eletrônica de varredura com emissão por efeito de campo (FEG-MEV); porosidade e espessura, por espectroscopia por infiltração de líquidos (Spectroscopic Liquid Infiltration Method - SLIM); diâmetro médio dos poros e área específica superficial, por fisissorção de nitrogênio. Realizou-se também a passivação, para neutralizar a alta reatividade da superfície do silício poroso por grafitização e por crescimento de nanotubos. A passivação foi realizada em forno tubular com passagem de 200 SCCM Ar/ 50 SCCM Acetileno com pressão ambiente e temperatura de 850°C. Os testes de estrutura química, reação com ácido e eletroquímico foram realizados por espectroscopia Raman; resistência ao ácido sulfúrico; e voltametria cíclica, respectivamente. Pelos resultados obtidos, conclui-se que o material tratado possui porosidade na ordem de 66,6 cm<sup>3</sup>/g, alta área superficial de 280 m<sup>2</sup>/g, camada definida de silício poroso na ordem de 50,42 micrometros e mostrou ser promissor para aplicação em sensores.

Palavras-chave: Silício Poroso. Supercapacitor. Propriedades Eletroquímicas. Sensores.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Célula eletrolítica utilizada para obtenção do Psi.....	1
Figura 2 - Sistema de síntese do silício poroso: a – amostras de silício tipo-p; b – placas de silício sendo preparado para lavagem; c – lavagem das placas de silício; d – sistema usado para ataque ácido; e – montagem do sistema de ataque ácido; f – ataque eletroquímico sendo executado; g – forno tubular para passivação do silício poroso.....	4
Figura 3 – Curva de distribuição de poros obtida pela técnica de fisissorção de nitrogênio evidenciando a largura média dos poros existentes na amostra 090223P2.....	8
Figura 4 - Análise de topo da camada porosa. A camada porosa tem aparência de sulcos formados na superfície lisa do silício tipo-p.....	9
Figura 5 - Análise transversal da camada porosa com medida da espessura no valor de 50,42 µm evidenciada pela parte mais clara do material na imagem.....	10
Figura 6 - Análise transversal da camada porosa de amostra imersa em etanol por meses. Nesta imagem, a camada porosa fica localizada entre a parte lisa da amostra e uma camada oxidada na superfície.....	10
Figura 7 – Foto das amostras ao entrarem em contato com a solução 0,5 molar de ácido sulfúrico. A amostra sem passivação mas, já oxidada absorveu toda a gota não permitindo a visualização, a SiP passivada por grafitação mantém a gota na sua superfície sem que ela escorra e nem seja absorvida. A SiP passivada por nanotubo repele imediatamente a gota do ácido na sua superfície.....	11
Figura 8 - Gráfico da amostra não passivada. A curva aqui observada não apresenta as bandas D e G por não possuir material carbonoso na sua superfície. Portanto, o único pico apresentado corresponde ao silício.....	12
Figura 9 - Gráfico da amostra passivada por grafitação. Nesta curva, temos o aparecimento das bandas D e G na região de 1300 cm <sup>-1</sup> para banda D e 1600 cm <sup>-1</sup> para banda G.....	12
Figura 10 - Gráfico da amostra passivada por crescimento de nanotubos de carbono. Nesta curva, temos o aparecimento das bandas D e G na região de 1300 cm <sup>-1</sup> para banda D e 1600 cm <sup>-1</sup> para banda G.....	13
Figura 11 - Porta-amostras confeccionado na impressora 3D.....	14
Figura 12 - Curvas de adsorção e dessorção obtidas durante a voltametria cíclica. Observa-se a ausência de picos ou vales que representariam os potenciais de oxidação e redução do SiP grafitado.....	15



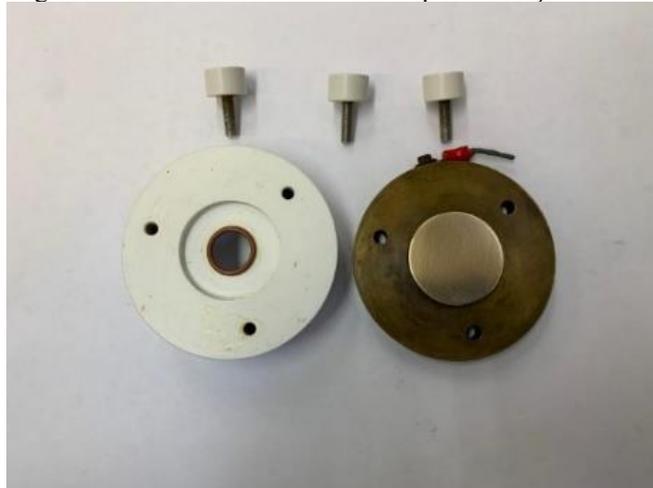
## SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO .....	1
1.1	Objetivos .....	2
1.1.1	Objetivo Geral .....	2
1.1.2	Objetivos Específicos .....	2
1.2	Plano de Trabalho .....	2
2.	DESENVOLVIMENTO .....	3
2.1	Parte Experimental .....	3
2.1.1	Passivação .....	5
2.1.2	Caracterização .....	5
2.1	Resultados e Discussão .....	7
2.1.1	SLIM .....	8
2.1.1	Fisissorção de Nitrogênio .....	8
2.1.1	Microscopia Eletrônica de varredura equipada com canhão de elétrons por emissão de campo (MEV-FEG) .....	9
2.1.1	Teste de Resistência ao Ácido .....	10
2.1.1	Espectroscopia Raman .....	11
2.1.1	Voltametria Cíclica .....	13
3.	CONCLUSÃO .....	16
4.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	17

## 1. INTRODUÇÃO

O silício, é um elemento de grande abundância na natureza, devido as suas características de ser semicondutor, é altamente empregado em dispositivos como chips de computador e módulos fotovoltaicos. Para o emprego deste silício nas tecnologias envolvidas, recomenda-se que a sua superfície seja atacada para formação de poros obtendo-se assim, o silício poroso. Portanto, o silício poroso é um material à base de silício obtido mais comumente por um processo de anodização eletroquímica. No processo de anodização eletroquímica, o substrato de silício monocristalino, seja ele tipo-p ou tipo-n, é o eletrodo de trabalho, que é polarizado anodicamente. Para o contra eletrodo normalmente utiliza-se um metal inerte ao eletrólito, tendo a platina como exemplo, na forma de grade ou disco. Estes eletrodos são montados em uma cuba eletrolítica inerte ao eletrólito chamada de célula eletrolítica. A Figura 1 mostra a célula eletrolítica utilizada nesse trabalho para a obtenção das amostras de PSi.

Figura 1 - Célula eletrolítica utilizada para obtenção do PSi.



Durante o processo de anodização, a corrente elétrica flui pelo substrato de silício através de um contato ôhmico na face oposta desse substrato. Para ocorrer a formação de poros na superfície do substrato de silício, é necessário que a corrente elétrica de formação flua da superfície do silício para a solução fornecendo portadores elétricos (lacunas) para a interface.

As demais formas de obtenção para o silício poroso são: ataque químico ou a exposição a vapor.

O silício poroso foi obtido pela primeira vez acidentalmente, quando o casal Uhlir objetivava polir eletronicamente materiais semicondutores com o fito de desenvolver e fabricar transistores para circuitos microeletrônicos (UHLIR, 1956). Verificando que os resultados não estavam de acordo, tal pesquisa permaneceu inexplorado por décadas. O estudo só voltou a interessar os pesquisadores com o advento da descoberta de suas propriedades de fotoluminescência e da sua área específica da superfície.

A técnica utilizada para obtenção do silício poroso neste trabalho foi a de anodização eletroquímica, pois esse método permite que a camada porosa formada seja mais homogênea que as outras duas citadas, com controle da taxa de ataque e do fluxo de

corrente. Isto permite obter um material com características mais controladas de porosidade e espessura da camada porosa. Isto posto, o advento da aplicação em supercapacitores se deve ao fato de que quanto maior a área superficial do material, mais cargas ele pode armazenar, a depender da interação com o meio usado no dispositivo armazenador de energia.

Dispositivos armazenadores de energia são, por sua vez, metodologias e tecnologias para armazenar energia quando o sistema não está conectado a uma fonte, quando se trata de regiões remotas ou até quando a região é abastecida por energias renováveis intermitentes, caso da energia solar e da energia eólica, que não são geradas quando o sol não está iluminando o local ou quando não está ventando no local, respectivamente.

O dispositivo armazenador de energia tratado durante o trabalho foi o supercapacitor. Esse dispositivo é capaz de armazenar e fornecer uma elevada densidade de potência em curtos intervalos de tempo. Foi inventado por H. Becker em 1957, quando ao tentar melhorar as propriedades de área superficial e diminuir a distância entre os eletrodos, inventou o supercapacitor. O princípio de funcionamento é simples: há dois condutores, sendo um eletrólito com íons que dificilmente perdem sua carga e outro condutor (metal ou carbono) com elevada condutividade. Ao carregar a superfície sólida, os íons são atraídos e podem até tocar sem serem descarregados. Forma-se, então. Uma camada carregada de sinal oposto na superfície do condutor sólido.

## **1.1 Objetivos**

### **1.1.1 Objetivo Geral**

Neste trabalho, o objetivo principal foi de investigar as características do silício poroso obtido pela metodologia de síntese atualmente empregada no INPE a fim de verificar suas características para futura aplicação em dispositivos de armazenamento de energia, tais como eletrodos que compõem sistemas como supercapacitores e células a combustível.

### **1.1.2 Objetivos Específicos**

Para cumprir com o objetivo geral, estabeleceu-se os seguintes objetivos específicos:

1. Determinar a quantidade total de poros classificando-os por diâmetro e formato dos mesmos pela técnica de fisissorção de nitrogênio;
2. Medidas com microscópio eletrônico de varredura (MEV) para determinação da espessura do silício;
3. Medidas de voltametria cíclica para determinar a capacitância, voltagem máxima e estabilidade do silício poroso;
4. Testes de carga/descarga de corrente constante – para determinar a ciclagem do silício poroso; e
5. Medidas de espectroscopia eletroquímica de impedância (EIS) – para determinação das partes resistivas e capacitivas da impedância complexa para entendimento da influência do tamanho de poros e formato de poros do material.

## 1.2 Plano de Trabalho

Como plano de desenvolvimento da pesquisa, enumerou-se as seguintes etapas:

1. Estudo da bibliografia referente ao tema (silício poroso e supercapacitor);
2. Determinação dos parâmetros da fabricação do SiP para aplicação em supercapacitores;
3. Fabricação de amostras de silício poroso monocamada;
4. Caracterização do silício poroso produzido utilizando Microscópio eletrônico de varredura equipado com canhão de elétrons por emissão de campo (MEV-FEG) Espectrômetro por Infiltração de Líquidos (SLIM) para determinar as características estruturais da camada porosa;
5. Caracterização do silício poroso produzido utilizando técnica de fisissorção de nitrogênio;
6. Passivação da superfície reativa do silício poroso por grafitação ou formação de nanotubos de carbono em forno tubular;
7. Montagem do eletrodo;
8. Caracterizações eletroquímicas pelos métodos de voltametria cíclica, carga/descarga e EIS.

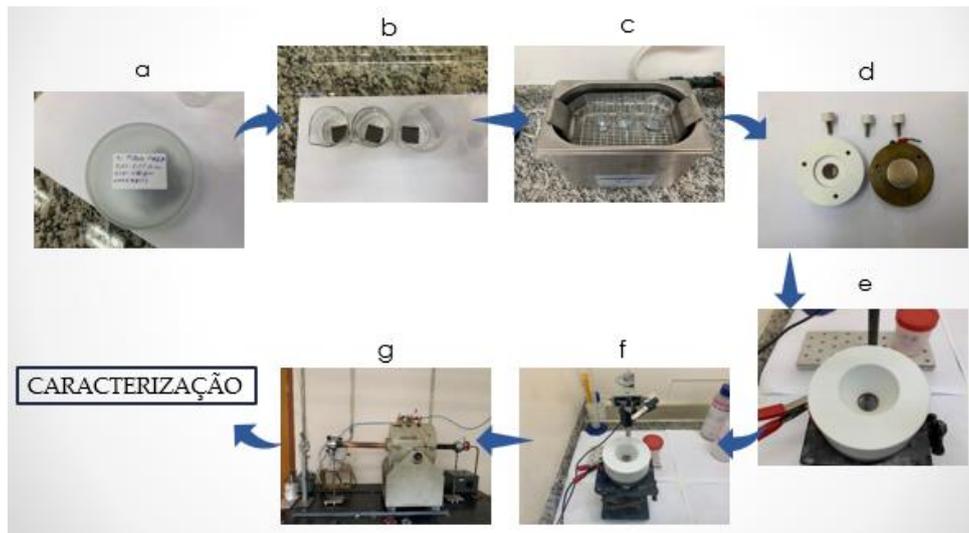
## 2. DESENVOLVIMENTO

Para a consecução do desenvolvimento, o relatório abordará o tópico dividindo-o em duas seções: Parte Experimental e Discussão.

### 2.1 Parte Experimental

Objetivou-se confeccionar amostras de silício poroso por ataque eletroquímico, conforme propuseram Silva e Berni (2021). O sistema de formação é composto por um eletrodo de trabalho, o Si (ânodo) e um contra-eletrodo de platina (cátodo). O sistema usado na síntese está representado na Figura 2.

Figura 2 - Sistema de síntese do silício poroso: a – amostras de silício tipo-p; b – placas de silício sendo preparado para lavagem; c – lavagem das placas de silício; d – sistema usado para ataque ácido; e – montagem do sistema de ataque ácido; f – ataque eletroquímico sendo executado; g – forno tubular para passivação do silício poroso



O SiP é preparado a partir da reação de oxidação do silício em solução de ácido fluorídrico (HF) com etanol na proporção de 1:2. Para determinar a corrente de produção, utilizou-se a densidade de corrente aplicada, na ordem de  $40 \text{ mA/cm}^2$  e a área de silício poroso em que o ataque eletroquímico ocorreria, calculada para a cuba com  $1,55 \text{ cm}$  de diâmetro, resultando na área de  $1,887 \text{ cm}^2$ . Multiplicando os valores, obtém-se o valor de  $75,48$  de corrente de produção. Analisou-se o tempo a partir da densidade de corrente e da velocidade de formação do silício tipo-p, ambos com a solução de ácido fluorídrico com etanol 1:2 (40%), e estimou-se em  $22 \text{ nm/s}$ . Considerado que a amostra deveria ter aproximadamente  $22 \mu\text{m}$ , o tempo definido foi de  $1020$  segundos de ataque na amostra para a produção da camada porosa. Estimou-se também que a amostra teria porosidade na ordem de  $66\%$ , utilizando como base os parâmetros de densidade de corrente aplicada e a proporção da solução de HF com etanol.

O processo de obtenção do silício poroso constituído por etapas de limpeza e a fabricação, segue as etapas descritas abaixo:

- Limpeza (Figuras 2b e 2c)
  - Solução de HF 1:1, durante 30s e densidade de corrente igual a  $200 \text{ mA/cm}^2$ .
  - Retirar HF da célula. Descarte no frasco de HF
  - Solução  $1 \text{ M NaOH}$  e deixar reagir com o ácido que restou na lâmina de silício.
  - Retire a solução de NaOH da célula. Descarte no frasco NaOH.
  - Limpe o interior da célula com etanol. Repita o processo por três vezes. Descarte no frasco NaOH.
  
- Fabricação (Figuras 2e e 2f)
  - Após limpeza. Colocar um pouco de HF para equilibrar PH e descartar.
  - Preencher a célula com HF.
  - Ligar potenciostato
  - Após término do ataque descartar o HF.
  - Limpar a célula com etanol 3X e descartar.

- Retirar amostra da célula.
- Guardar em frasco com etanol.

As amostras foram nomeadas de acordo com o dia, o número do mês, o ano e o tipo do silício, recebendo um número de acordo com a ordem que foi produzida. Por exemplo: a primeira amostra fabricada no dia 13 de dezembro (12) de 2022 (22), recebeu o batismo “131222P1”. Todas as amostras confeccionadas têm a sigla P, referente ao tipo-p de silício, único utilizado durante o trabalho. Após a fabricação, as amostras foram armazenadas imersas em solução de etanol (40%), em recipiente previamente limpo com a mesma solução.

### **2.1.1 Passivação**

Devido à alta reatividade do PSi, a passivação se fez necessária para que o material não reagisse com o meio líquido utilizado nos testes eletroquímicos. Sendo assim, duas amostras foram passivadas por métodos distintos: passivação por grafitação e passivação por crescimento de nanotubos. Para o primeiro caso, foi utilizado forno tubular com passagem de 200 SCCM Ar/ 50 SCCM Acetileno na temperatura de 850°C por 15 minutos. Já no segundo caso, no início do processo foi pingado uma solução de cânfora com ferroceno na concentração de 250g/L (diluído em hexano) sobre a superfície da amostra. O crescimento também foi realizado em forno tubular com passagem de 200 SCCM Ar/ 50 SCCM Acetileno na temperatura de 850°C por 15 minutos.

### **2.1.2 Caracterização**

Após a produção das amostras, foram medidas suas propriedades físico-químicas e morfológicas para verificar a consonância dos parâmetros das amostras obtidas e os parâmetros estabelecidos para confeccioná-las. As propriedades foram mensuradas por métodos e equipamentos, sendo eles:

- Espectroscopia por Infiltração de Líquidos (Spectroscopic Liquid Infiltration Method – SLIM), método utilizado para conferir espessura e porosidade;
- Fisissorção de Nitrogênio, técnica que conferiu área superficial, volume médio dos poros e diâmetro médio dos poros;
- Microscopia Eletrônica de varredura equipada com canhão de elétrons por emissão de campo (FEG), utilizada para obter imagens de topo e transversal da amostra de PSi para analisar a morfologia da superfície atacada do silício;
- Teste de Resistência ao Ácido diluído, requerido para conferir a viabilidade dos testes eletroquímicos nas amostras produzidas;
- Espectroscopia Raman, técnica que indica os picos de cada elemento dentro de determinadas faixas de comprimento de onda; e
- Voltametria Cíclica, teste para estimar o melhor tipo de aplicação para o material.

A seguir, explica-se o método de análise ou de operação do equipamento, além de especificar tecnicamente cada um desses.

### **Espectroscopia por Infiltração de Líquidos (Spectroscopic Liquid Infiltration Method – SLIM)**

Método não destrutivo de medida refletiva que permite estimar a porosidade e a espessura de certa amostra porosa. O procedimento utiliza a comparação de incidência de um feixe de luz sobre a amostra imersa por um líquido com índice de refração conhecido (SAILOR, 2012). As análises foram realizadas com o auxílio de uma fibra óptica bifurcada marca Thorlabs, modelo RP20, que estava acoplada na fonte de luz e no espectômetro da marca Oceanoptics, modelo USB2000.

### **Fisissorção de Nitrogênio**

A fisissorção de nitrogênio mede a área superficial específica relacionando volume da adsorção física do nitrogênio na superfície do material analisado pela pressão relativa em uma isoterma. O objetivo desta técnica é medir a porosidade dos materiais analisados. As análises das áreas específicas e volume médio de poros foram obtidos no analisador da marca Micromeritics modelo ASAP 2020 Plus.

### **Microscopia Eletrônica de varredura equipada com canhão de elétrons por emissão de campo (MEV-FEG)**

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é um método que usa um feixe de elétrons para examinar a superfície de uma amostra em profundidade, fornecendo resoluções que abrangem a faixa de nanômetros. Em vez de usar luz, o MEV usa elétrons que interagem com a superfície da amostra e criam sinais de alta resolução que fornecem informações morfológicas (STEFANAKI, 2008). Em amostras que requerem maior resolução ou contenham materiais sensíveis ao feixe de elétrons torna-se necessário o uso de um canhão de elétrons por emissão de campo. Esta ampliação e detalhamento permite que a microestrutura do material seja analisada por imagens obtidas. Outra vantagem é o foco nas imagens geradas pelo equipamento, permitindo analisar tridimensionalmente ou até quimicamente o local de observação.

### **Teste de Resistência ao Ácido**

Teste realizado com solução de 0,5 molar de ácido sulfúrico. Este teste consiste em gotejar a solução de ácido sulfúrico na superfície da amostra e observar, a olho nu, a reatividade da superfície com a gota do ácido. A partir desse teste conferiu-se o quanto o material absorvia ou repelia a solução, sendo indicativo de qual amostra seria usada nos testes eletroquímicos.

## **Espectroscopia Raman**

A espectroscopia de espalhamento Raman é uma técnica amplamente empregada para avaliar diferenças estruturais em diversos materiais. Para a obtenção dos espectros de espalhamento Raman, foram realizadas medições em temperatura ambiente utilizando um espectrômetro Horiba Scientific modelo LabRAM HR Evolution e um laser de 514 nm (2,41 eV) como fonte de excitação, que foi focalizado por meio de uma objetiva de 100x. A aquisição do espectro foi realizada no intervalo de 500 a 3500  $\text{cm}^{-1}$ .

## **Voltametria Cíclica**

A Voltametria Cíclica (VC) é uma técnica valiosa para avaliar o efeito do tratamento de superfície dos materiais nas propriedades eletroquímicas. As propriedades eletroquímicas das amostras foram investigadas por meio de VC, utilizando um potenciostato/galvanostato Metrohm/Autolab modelo 302N e uma célula eletroquímica de 200 mL com uma configuração de três eletrodos. A célula continha um eletrodo de Prata/Cloreto de Prata (Ag/AgCl) como eletrodo de referência, um eletrodo de Platina como contra-eletrodo e um eletrodo com silício poroso passivado por grafitação como eletrodo de trabalho. As medições eletroquímicas foram realizadas em uma solução contendo 1M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , na faixa de potencial de 5 a 500 mV vs Ag/AgCl.

A análise dos voltamogramas obtidos pode fornecer informações sobre a influência do tratamento químico nos processos eletroquímicos, afetando as correntes capacitivas e faradaicas, bem como os limites de potencial que podem ser utilizados. Os parâmetros limitantes incluem as evoluções de Hidrogênio e de Oxigênio resultantes da hidrólise das moléculas de água na solução.

## **2.2 Resultados e Discussão**

### **2.2.1 Síntese**

O silício é instável termodinamicamente na superfície, o que favorece a dissolução das ligações Si – O em detrimento das ligações Si – F. São formadas primordialmente ligações entre Si e O devido a espontaneidade de reagirem entre si e formarem o óxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ). As ligações formadas posteriormente, são caracterizadas pelo ânion  $(\text{SiF}_6)^{2-}$ , solúvel em meio aquoso e etanol. É necessário aplicar corrente suficiente para alcançar os parâmetros definidos e não os ultrapassar, o que poderia resultar em desprendimento da camada de silício poroso devido à alta porosidade.

### 2.2.2 SLIM

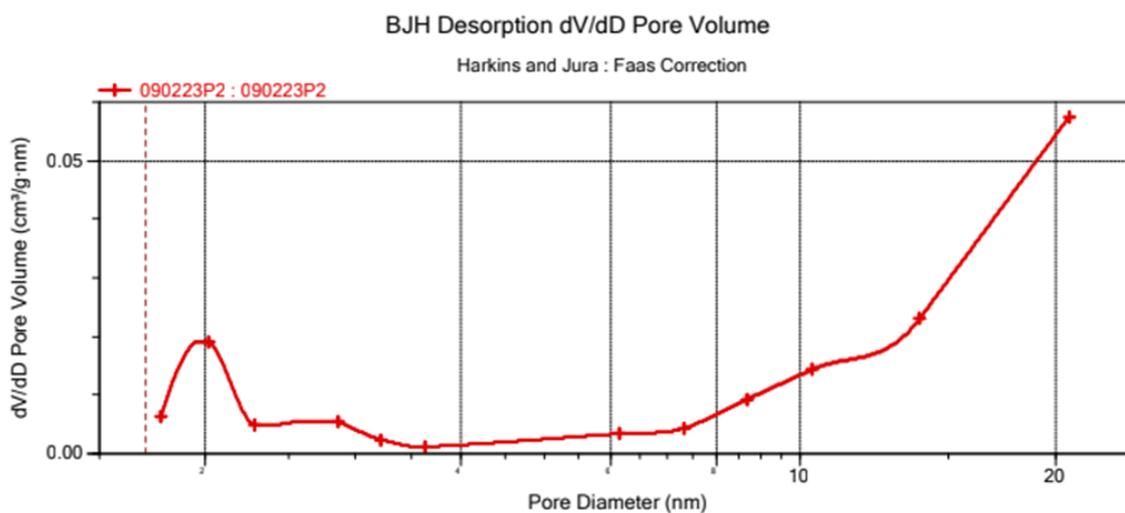
Ao analisar os resultados obtidos no SLIM, evidencia-se que os parâmetros utilizados para a confecção da amostra foram corretos, seguindo valor próximo ao estipulado. Os dados obtidos estão demonstrados a seguir:

Amostra	Porosidade Ideal (%)	Porosidade Real (%)	Espessura Ideal ( $\mu\text{m}$ )	Espessura Real ( $\mu\text{m}$ )
090223P2	70	66	25	25

### 2.2.2 Fisissorção de Nitrogênio

As análises feitas pela fisissorção de nitrogênio demonstraram que o material possui área superficial elevada, em torno de  $280\text{m}^2/\text{g}$ . Obteve-se também o volume médio dos poros, de  $1,089\text{ cm}^3/\text{g}$ . Além dos parâmetros supracitados, é possível observar que a largura média dos poros tem dois picos: um de microporos, em aproximadamente  $2\text{nm}$  e outro, mais elevado, de  $22\text{nm}$ . De acordo com a International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), a largura de poros está configurada em três grupos: microporos, com largura dos poros até  $2\text{nm}$ ; mesoporos, de  $2\text{nm}$  a  $50\text{nm}$ ; e, macroporos, quando a largura dos poros está acima de  $50\text{nm}$ . A Figura 3 demonstra o gráfico com os valores referentes à largura média dos poros da amostra 090223P2, usada como amostra de sacrifício para esse teste. De acordo com a classificação IUPAC, fica claro a presença de uma população de poros que se concentra na região de  $2\text{nm}$ . Já a população de mesoporos (entre  $2$  e  $50\text{nm}$ ) se espalha evidenciando uma certa quantidade destes acima de  $20\text{nm}$ . Esta análise não permitiu um detalhamento do quantitativo dos poros acima de  $20\text{nm}$  devido a limitação do equipamento. No entanto, torna-se claro a predominância de mesoporos nas amostras de SiP produzidas por esta técnica nos parâmetros definidos.

Figura 3 – Curva de distribuição de poros obtida pela técnica de fisissorção de nitrogênio evidenciando a largura média dos poros existentes na amostra 090223P2.



### 2.2.3 Microscopia Eletrônica de varredura equipada com canhão de elétrons por emissão de campo (MEV-FEG)

A partir das imagens geradas pelo FEG, é possível observar que os poros se apresentam na forma de ranhuras, comprovando que o método utilizado para produzir os poros foi eficaz. Também por meio do FEG, é possível analisar a espessura da camada porosa obtida pelo ataque que foi de  $50,42\mu\text{m}$ . Isto prova que o ataque constitui uma camada porosa eficaz. No entanto, a espessura obtida foi o dobro do esperado pelos cálculos. Ao analisar a transversal de uma amostra que estava imersa em álcool há meses, a camada porosa apresentava espessura menor, o que indica que houve interação da camada com oxigênio do ambiente e com a solução na qual estava imersa, fazendo com que a camada perdesse parte de sua estrutura. A oxidação da superfície mostra o quanto a superfície do SiP é reativa e tende a retornar para seu estado oxidado fazendo com que os poros obtidos pelo ataque eletroquímico sejam desfeitos quando armazenado de forma inapropriada. Ele é um indicativo de que, sua aplicação direta para montagem de algum dispositivo se torna inviável, uma vez que, a superfície pode reagir com o ácido interferindo nas reações desejadas para os dispositivos a serem confeccionados. As Figuras 4, 5 e 6 mostram cada um dos casos, respectivamente.

Figura 4 - Análise de topo da camada porosa. A camada porosa tem aparência de sulcos formados na superfície lisa do silício tipo-p.

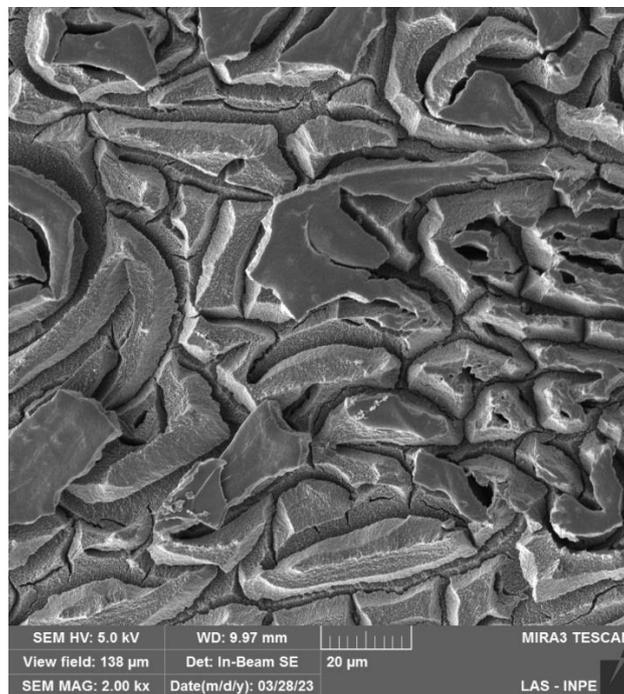


Figura 5 - Análise transversal da camada porosa com medida da espessura no valor de  $50,42 \mu\text{m}$  evidenciada pela parte mais clara do material na imagem.

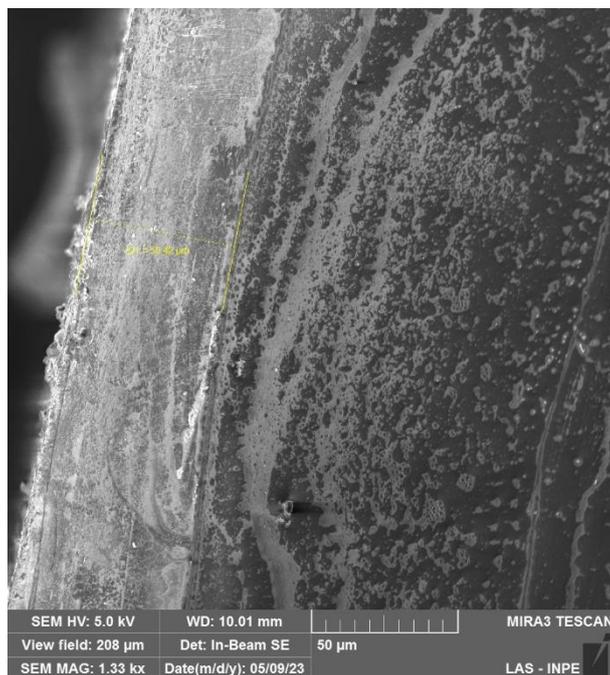
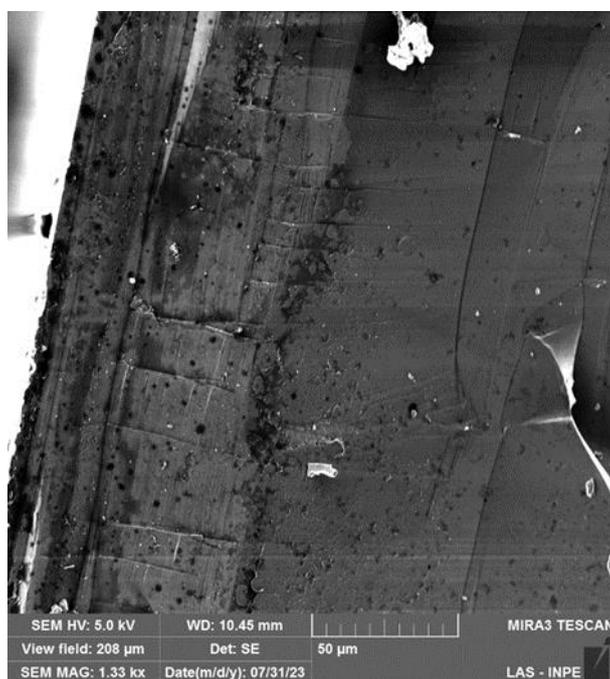


Figura 6 - Análise transversal da camada porosa de amostra imersa em etanol por meses. Nesta imagem, a camada porosa fica localizada entre a parte lisa da amostra e uma camada oxidada na superfície.



#### 2.2.4 Teste de Resistência ao Ácido

Este teste tem por objetivo verificar se, o SiP submetido ao processo de passivação alterou a reatividade da superfície e, ao mesmo tempo, permite que esta superfície mantenha a molhabilidade necessária para interação dos elétrons em meio líquido necessário para execução dos testes potencimétricos. Neste teste, será utilizado uma solução padrão de ácido sulfúrico 0,5 molar e, portanto, esta mesma solução foi usada. O teste realizado em SiP sem passivação, já se encontrava parcialmente oxidado conforme pode-se observar na Figura 6, portanto, o material se mostrou com grande capacidade de absorção do líquido. Já para as amostras passivadas através do crescimento de nanotubos repeliu líquido e a gota colocada na sua superfície escorreu diretamente para fora da área demarcada da amostra, enquanto a amostra grafitizada conduziu parcialmente, ou seja, manteve a gota do ácido na sua superfície sem que ela escorra para fora, nem que ela fosse incorporada como se tivesse sido absorvida. Isto é indicativo de que a SiP grafitizada é a mais apropriada para os testes de voltametria cíclica e posterior uso em dispositivos que a manteriam imersa em meio ácido. A Figura 7 mostra o comportamento das amostras ao entrarem em contato com um uma gota de 0,5 molar de solução de ácido sulfúrico.

Figura 7 – Foto das amostras ao entrarem em contato com a solução 0,5 molar de ácido sulfúrico. A amostra sem passivação mas, já oxidada absorveu toda a gota não permitindo a visualização, a SiP passivada por grafitização mantém a gota na sua superfície sem que ela escorra e nem seja absorvida. A SiP passivada por nanotubo repele imediatamente a gota do ácido na sua superfície.



### 2.2.5 Espectroscopia Raman

A técnica foi aplicada em três amostras distintas, sendo a não passivada e as passivadas por grafitização e outra por nanotubos de carbono. Na amostra sem passivação, é possível observar o pico em torno de  $500\text{ cm}^{-1}$ , característica do silício, além da ausência de picos de outros materiais como o carbono. Para materiais carbonosos, a primeira ordem revela claramente a presença de duas bandas distintas, que são características de materiais carbonosos, conhecidas como banda D e banda G. A banda D, que corresponde ao modo de vibração  $A_{1g}$ , geralmente apresenta sua máxima intensidade na faixa de  $1350\text{-}1380$

$\text{cm}^{-1}$  e é um indicador confiável da desordem na estrutura cristalina do material carbonoso causada por defeitos. Além disso, o formato do pico também deve ser considerado, pois quanto mais estreito for, mais ordenada será a estrutura. À medida que os cristais se aproximam da perfeição, essa banda tende a desaparecer. Já o segundo pico de primeira ordem, ou seja, a máxima intensidade da banda G (que corresponde ao modo de vibração  $E_{2g}$ ), normalmente ocorre entre  $1575$  e  $1600 \text{ cm}^{-1}$  e representa uma vibração característica do carbono-carbono no plano das camadas aromáticas. As Figuras 8, 9 e 10 mostram os gráficos das amostras citadas.

Figura 8 - Gráfico da amostra não passivada. A curva aqui observada não apresenta as bandas D e G por não possuir material carbonoso na sua superfície. Portanto, o único pico apresentado corresponde ao silício.

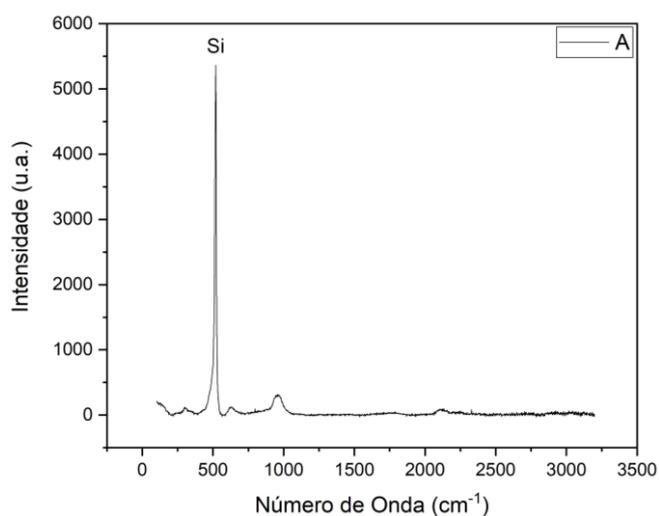


Figura 9 - Gráfico da amostra passivada por grafitação. Nesta curva, temos o aparecimento das bandas D e G na região de  $1300 \text{ cm}^{-1}$  para banda D e  $1600 \text{ cm}^{-1}$  para banda G.

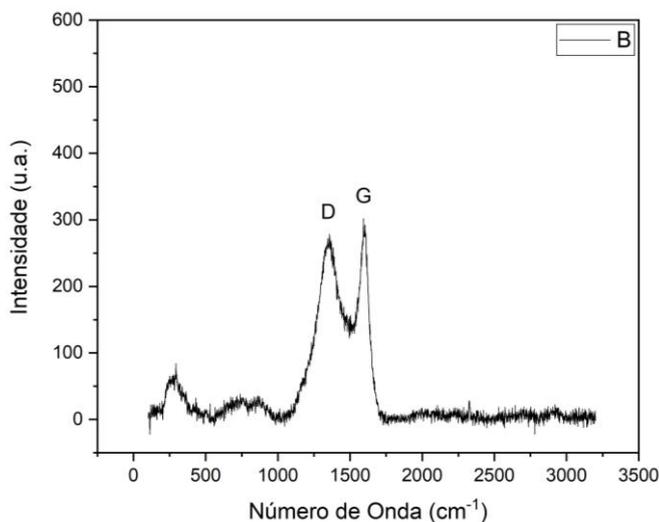
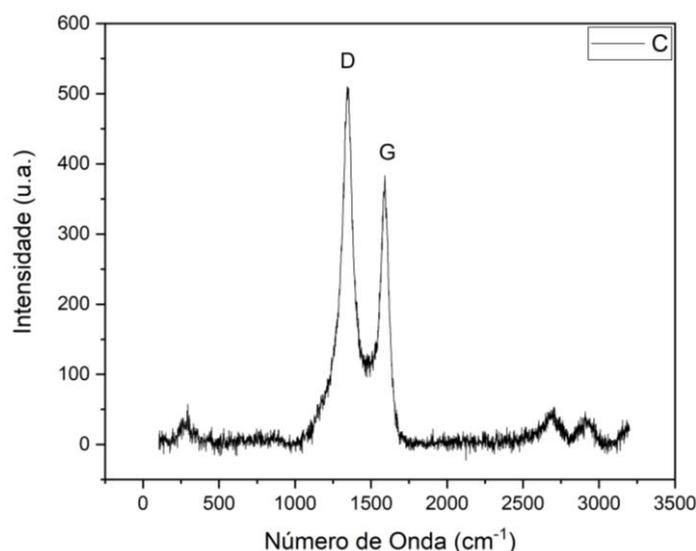


Figura 10 - Gráfico da amostra passivada por crescimento de nanotubos de carbono. Nesta curva, temos o aparecimento das bandas D e G na região de 1300 cm<sup>-1</sup> para banda D e 1600 cm<sup>-1</sup> para banda G.



Enquanto a banda D mede o grau de defeitos e desordem dos Carbonos nas configurações sp<sup>2</sup>, a banda G mede o grau de alongamento das ligações de C-C dos sistemas. Deste modo, a razão entre a intensidade da curva do espectrômetro raman ( $I_D/I_G$ ) fornece informações sobre a estrutura cristalina do material, bem como, demais propriedades físicas de interesse (Saito et al, 2011). A relação  $I_D/I_G$  é indicado a seguir:

Amostra	Banda D / cm-1	Banda G / cm-1	$I_D/I_G$
SiP grafitizado	278,54	302,296	0,92
SiP com nanotubos	510,086	383,442	1,33

A relação de intensidade entre as bandas D e G  $I_{(D)}/I_{(G)}$  caracteriza o grau de desordem em carbonos sp<sup>2</sup>, portanto, quanto menor é o valor apresentado por esta relação maior é a cristalinidade do material analisado. Pelos resultados de  $I_{(D)}/I_{(G)}$  pode-se ver que a cristalinidade do amostra passivada pela grafitização é significativamente maior que a cristalinidade da amostra com nanotubos, na ordem de 30% mais organizada em carbonos sp<sup>2</sup>.

### 2.2.6 Voltametria Cíclica

Para a correta execução do teste, foi pensado um dispositivo que suportasse a amostra sem clivá-la, os dispositivos existentes possuem fecho que pressiona a amostra contra a base de maneira a quebrá-la. Definiu um fecho por rosqueamento, além de um o-ring que diminuísse o contato entre a amostra e o dispositivo superior. O porta-amostras foi feito em impressora 3D, o que facilitou sua prototipagem e confecção; o material utilizado para o porta-amostras foi o ácido polilático (PLA) e para o cabo o teflon; possui o-ring de

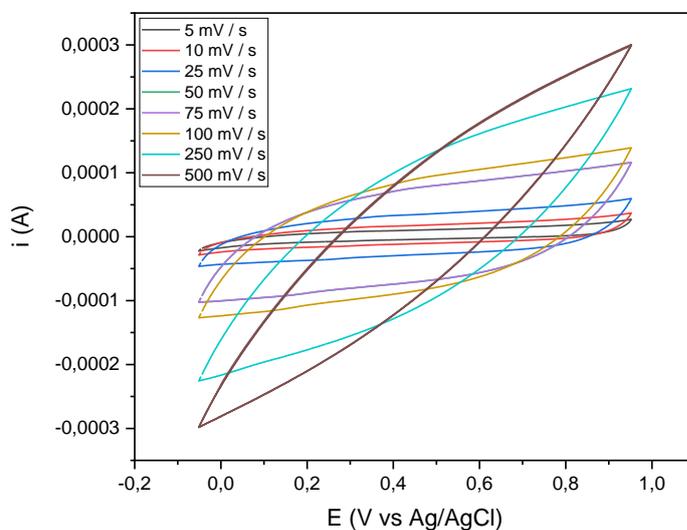
borracha e condutor de latão. O dispositivo está representado na Figura 11, desmontado para permitir melhor visualização de seus componentes.

Figura 11 - Porta-amostras confeccionado na impressora 3D.



A amostra utilizada para o teste foi a passivada por grafitação. As curvas de adsorção e dessorção geradas durante o teste eletroquímico de voltametria cíclica não possuem picos ou vales, além de possuir baixa intensidade de corrente, demonstrativo de bons materiais para sensores, visto que a presença de outros elementos seria verificada nos picos e vales permitidos pelo material. A figura 12 demonstra o gráfico gerado durante o teste, com cores diferentes representando cada faixa de potencial aplicada.

Figura 12 - Curvas de adsorção e dessorção obtidas durante a voltametria cíclica. Observa-se a ausência de picos ou vales que representariam os potenciais de oxidação e redução do SiP grafitizado.



O sensor confeccionado foi submetido a sucessivas varreduras sendo reprodutivas . Isto significa que o SiP grafitizado não sofreu nenhuma contaminação durante seu teste pois não apresentou nenhum pico do potencial de oxidação e/ou redução de material ou de qualquer espécie química.

A ausência deste sinais mostra claramente seu potencial de aplicação como sensores.

### 3. CONCLUSÃO

De acordo com os resultados obtidos durante o desenvolvimento deste trabalho podemos concluir que:

- O método de obtenção do silício poroso se mostrou eficaz, dado que os parâmetros estão em consonância com o que foi proposto, porém sua reprodutibilidade necessita ser averiguada, uma vez que, nem todas as sínteses obtiveram o resultado desejado;
- A análise das imagens obtidas pelo FEG mostra que os poros obtidos pelo ataque eletroquímica se assemelham a ranhuras e a exposição e o armazenamento inapropriado do SiP leva a oxidação da superfície diminuindo a espessura da camada de poros formada;
- A camada porosa formada atende à característica relacionada a espessura desejada (50,42 $\mu$ m), mas com o passar do tempo e a interação com outros elementos, pode-se perder a camada que foi constituída, devido à alta reatividade do silício poroso obtido;
- A análise por fisissorção de nitrogênio mostrou que a camada porosa obtida possui uma pequena quantidade de nanoporos na ordem de 2 nm e a maior parte da porosidade se concentra na região de mesoporos com diâmetros superiores a 20 nm. O material apresentou área específica de 280m<sup>2</sup>/g e volume médio dos poros de 1,089 cm<sup>3</sup>/g;
- A superfície porosa é altamente reativa, o que exige que seja feita passivação para que o material não mude de configuração ao se ligar com outros elementos;
- O teste da gota do ácido sulfúrico demonstrou que, dos métodos utilizados na passivação, a grafitação se provou melhor por conduzir o líquido (sem sofrer oxidação). Há indícios de que a abertura dos poros das amostras com nanotubo pode favorecer um desempenho melhor do processo de passivação, no entanto, tal possibilidade não foi testado neste trabalho;
- A análise por espectroscopia raman permitiu que as camadas de grafite e de nanotubos usados na passivação fossem analisadas. A razão  $I_{(D)}/I_{(G)}$  mostra que o SiP grafitado apresenta o valor 0,92 enquanto o SiP com nanotubos de carbono tem valor de 1,33. Isto significa que a grafitação é mais cristalina que os nanotubos;
- As curvas de voltamogramas cíclicas realizadas em diversos potenciais de varredura aplicados demonstram que o SiP grafitado não sofre nenhuma contaminação ao longo de sucessivos testes realizados não apresentando nenhum pico de potencial de oxidação e redução. A ausência destes sinais faz com que este material seja um ótimo material para aplicação como sensores.

Considerando o estudo da viabilidade do silício poroso para aplicação em dispositivos armazenadores de energia, o material possui propriedades que se assemelham às de materiais aplicados nestes dispositivos, mas sua alta reatividade e baixa intensidade de corrente (esta segunda vista nas curvas de voltametria cíclica) não o configuram como um bom material para a aplicação proposta.

#### 4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABRAMOF, P. G. **Silício poroso obtido por ataque eletroquímico**. 2006. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/ Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José dos Campos, 2006.
- CANHAM, L.T. **Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers**. Applied Physics Letters, v.57, n.10, p.1046-1048, 1990.
- DE CARVALHO, M. C. B. **Fabricação e caracterização de supercapacitores com eletrodos de silício poroso passivados com grafeno**. 2021. 135p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo. 2021.
- MUNHOZ, M. G. C. **Compósito nanoestruturado de esferas de carbono poroso sobre feltro de fibra de carbono para eletrodos de supercapacitores**. 2020. 94p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José dos Campos, 2020.
- PV MAGAZINE. **Armazenamento com silício líquido seria suficiente para abastecer cidades inteiras de acordo com o MIT**. 2018. Disponível em: <https://www.pv-magazine-latam.com/brasil-noticias/armazenamento-com-silicio-liquido-seria-suficiente-para-abastecer-cidades-inteiras-de-acordo-com-o-mit/>. Acesso em: 29 ago. 2023.
- PV MAGAZINE. **Reutilização de silício de módulos fotovoltaicos em fim de vida útil para baterias**. 2018. Disponível em: <https://www.pv-magazine-brasil.com/2023/07/14/reutilizacao-de-silicio-de-modulos-fotovoltaicos-em-fim-de-vida-util-para-baterias/>. Acesso em: twenty-nine ago. 2023.
- SAILOR, M. J. **Porous Silicon in Practice: Preparation, Characterization and Applications**. [s.l: s.n.] in press.
- SAITO, R.; HOFMAN, M.; DRESSELHAUS, G.; JORIO, A.; DRESSELHAUS, M.S. **Raman spectroscopy of graphene and carbon nanotubes**. Advances in Physics, v. 60, n. 3, p.413-550, 2011
- STEFANAKI, E.-C. **Electron microscopy: the basics**. Physics of advanced materials winter school, v. 4, p. 1–11, 2008. 49
- UHLIR, A. **Electrolytic Shaping of Germanium and Silicon**. Bell System Technical Journal, v. 35, n. 2, p. 333–347, 1956.