

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

**NANOESTRUTURAS DE ÓXIDOS DE Al E Ti OBTIDAS A
PARTIR DO PROCESSO DE ANODIZAÇÃO: FABRICAÇÃO,
CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÕES**

Adriano Friedrich Feil

Tese de Doutorado
Porto Alegre, Dezembro de 2009

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

**Nanoestruturas de óxidos de Al e Ti obtidas a partir do processo
de anodização: fabricação, caracterização e aplicações**

Adriano Friedrich Feil

Tese de doutorado realizada sob a orientação do Prof. Dr. Sérgio Ribeiro Teixeira e co-orientação do Prof. Dr. Lívio Amaral, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre

2009

DEDICATÓRIA

Aos meus pais

Vera Lúcia Friedrich Feil e Ernani José Feil
que me ensinaram os valores da vida, o respeito,
e principalmente nunca desistir dos objetivos.

AGRADECIMENTOS

- Em primeiro lugar a minha família pelo amor, ajuda, compreensão e companheirismo principalmente nos momentos complicados do trabalho e da vida. Obrigado em especial ao meu Pai e exemplo de HOMEM Ernani José Feil, a minha Mãe Vera Lúcia Friedrich Feil por ser simplesmente a melhor mãe do mundo e também a minha irmã querida Cristiane Friedrich Feil por tudo que passamos e ainda vamos passar juntos;
- A todos os meus familiares da cidade de Travesseiro no interior do Rio Grande do Sul, meus avôs, tios e primos e também aos meus familiares de Porto Alegre;
- Em especial aos colegas que fizeram e fazem parte do Laboratório de Filmes Finos e Fabricação de Nanoestruturas (L3FNano) do IF-UFRGS: Matheus D. Pierozan, Rodrigo Corsetti, Leonardo de Diaz Borba, Heberton dos Santos, Marlla V. da Costa, Fernando Bonato, André Schaff, Pedro Gimaraes, Rejane Gabe e ao Silvio Kirst. Sem o companheirismo e ajuda de vocês, essa conquista não seria possível;
- Aos meus eternos orientadores Prof. Dr. Sérgio Ribeiro Teixeira e Prof. Dr. Livio Amaral, muito obrigado pela oportunidade de poder ter trabalhado e aprendido muito de física e ciência dos materiais e principalmente aprendido os valores de ética e profissionalismo que são essenciais a um homem;
- Ao Pedro Migowski que se tornou nesses 2 últimos anos de convivência muito mais do que um colega, se tornou um verdadeiro amigo. Muito obrigado por me ensinar tudo o que eu sei de química;
- Ao Prof. Dr. Jairton Dupont e a todos os integrantes do Laboratório de Catálise Molecular do IQ-UFRGS em especial a Dr^a Crestina S. Consorti, ao Dr. Alexandre A. M. Lapis e ao Dr. Brenno A. DASilveira Neto.
- Ao PPGCIMAT em nome da direção, do funcionários e colegas de Pós.

- A Dr^a. Giovanna Machado pelo companheirismo e amizade que cultivamos nos últimos anos;
- Ao Prof. Dr. Daniel E. Weibel pelas discussões sobre fotocatalise fundamentais para este trabalho e por tudo mais que trabalhamos e ainda vamos trabalhar;
- Aos Professores Dr. Flávio Horowitz e Dr. Alexandre Fassini Michels pela ajuda nas medidas de hidrofobicidade e pela ajuda nas discussões dos resultados;
- A todos os integrantes do Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFRGS pelo apoio nas análises que foram fundamentais para este trabalho;
- A todos os integrantes da oficina mecânica do IF-UFRGS em especial ao Paulinho e ao Gervaldo;
- Aos amigos e companheiros da época do GEPSI – Grupo de Estudos de Propriedades de Superfícies e Interfaces da PUCRS, em especial ao Prof. Dr. Roberto Hübler, Saulo D’avila Jacobsen, Dr. Eduardo Blando, Rodrigo Buchfink, André M. Vargas, Jesum Alves Fernandes e Afonso Krealing;
- Aos meus novos amigos Claudio R. B. Salgado, Antonio S. R. Bonilha e ao meu velho amigo Dario Eberhardt por acreditarem e confiarem no trabalho desenvolvido pelo grupo L3FNano.
- Não poderia deixar de agradecer a Graziela da Silva Corrêa, uma mulher que entrou na minha vida para ficar, mudando totalmente o sentido dela. Muito obrigado por tudo e principalmente pela compreensão e o carinho que foram fundamentais para a realização desta tese;
- E gostaria de maneira especial homenagear minha tia e madrinha Anelise Feil por me ensinar que por mais difícil que seja o obstáculo, nunca podemos desistir de viver e encarar todos os desafios de frente, sem medo. Parabéns por ser este EXEMPLO DE MULHER.

TRABALHOS GERADOS A PARTIR DOS RESULTADOS DESCRITOS NESTA QUALIFICAÇÃO DE DOUTORADO

1. ARTIGOS

- 1.1. A. F. Feil, M. V. da Costa, P. Migowski, J. Dupont, L. Amaral, S. R. Teixeira, *From alumina nanopores to nanotubes: dependence on the geometry of anodization system*, submitted to *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, outubro de 2009.
- 1.2. A. F. Feil, M. V. da Costa, P. Migowski, G. Machado, S. Peripolli, J. Dupont, L. Amaral, S. R. Teixeira, *The influence of aluminum grain size in the alumina nanoporous structure*, aceito para ser publicado em *Journal of Applied Physics*.
- 1.3. A. F. Feil, R. P. Pezzi, D. E. Weibel, G. Machado, J. Dupont, L. Amaral, S. R. Teixeira, *Controlled growth and crystallization of TiO₂ nanotube arrays with simultaneous gold nanoparticle doping for enhanced photocatalytic H₂ generation*, submitted to *The Journal of the Brazilian Chemistry Society*, novembro de 2009.
- 1.4. G. Machado, M. M. Beppu, A. F. Feil, C. A. Figueroa, R. R. B. Correia, S. R. Teixeira, *Silver Nanoparticles Obtained in PAH/PAA-Based Multilayers by Photochemical Reaction*, published in *The Journal of the Physical Chemistry C*, outubro de 2009.
- 1.5. A. F. Feil, M. V. da Costa, P. Migowski, J. Dupont, L. Amaral, S. R. Teixeira, *Influence of expansion of the SiO₂ layer on the structure of porous alumina*, artigo em preparação.
- 1.6. A. F. Feil, A. F. Michels, D. E. Weibel, L. Amaral, F. Horowitz, S. R. Teixeira, *A new method for fabrication superhydrophobic surface using micro and nano-texturization combined with chemical functionalization*, artigo em preparação.
- 1.7. A. F. Feil, R. R. Corsetti, M. D. Pierozan, R. Pezzi, A. F. Michels, D. E. Weibel, F. Horowitz, L. Amaral, S. R. Teixeira, *Micro and nano texturization of intermetallic Ti- γ Cu alloys by anodization process: preparation and wettability*, artigo em preparação.
- 1.8. A. F. Feil, P. Migowski, R. Pezzi, D. E. Weibel, G. Machado, J. Dupont, S. R. Teixeira, L. Amaral, *Control of the TiO₂ nanotubes crystalline phases by metal doping and annealing*, artigo em preparação.

2. TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS

- 2.1. A. F. Feil, M. V. da Costa, G. Machado, P. Migowski, J. Dupont, L. Amaral, S. R. Teixeira, *Alumina nanotubes: mechanism of formation by anodization processes and etching dissolution*. In: VII Encontro da SBPMat, 2008, Guarujá - SP. Anais do VII Encontro da SBPMat, 2008. Resumo Expandido.
- 2.2. A. F. Feil, M. V. da Costa, G. Machado, P. Migowski, J. Dupont, L. Amaral, S. R. Teixeira, *Relation between the grain size of Al film and the diameter of the nanopores formed by anodization process*. In: VII Encontro da SBPMat, 2008, Guarujá - SP. Anais do VII Encontro da SBPMat, 2008. Resumo Expandido.

- 2.3. A. F. Feil, M. V. da Costa, G. Machado, P. Migowski, J. Dupont, L. Amaral, S. R. Teixeira, *Nanotubos de alumina: mecanismo de formação pelo processo de anodização e dissolução via etching químico*. In: XVI Encontro de Química da Região Sul, 2008. Anais do XVI Encontro de Química da Região Sul, 2008. Resumo Expandido.
- 2.4. A. F. Feil, M. V. da Costa, G. Machado, P. Migowski, J. Dupont, L. Amaral, S. R. Teixeira, *Relação entre anodização de estágios simples e duplo para a formação de nanoporos estruturados em filmes finos de Al*. In: XXXI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2008, Águas de Lindóia - SP. Anais do XXXI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2008.
- 2.5. A. F. Feil, M. V. da Costa, G. Machado, P. Migowski, J. Dupont, L. Amaral, S. R. Teixeira, *Formação de nanotubos de Al_2O_3 por anodização convencional em chapas de alumínio comercial*. In: XXXI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2008, Águas de Lindóia - SP. Anais do XXXI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2008.
- 2.6. FEIL, A. F.; Bonatto, F.; Guimarães, P. V.; SCHAF, A.; AMARAL, L.; TEIXEIRA, S. R. *Relação entre as propriedades de folhas e filmes de Al para a formação de poros periódicos de Al_2O_3* . In: XXX Encontro Nacional da Matéria Condensada, 2007, São Lourenço - MG. Anais do XXX Encontro Nacional da Matéria Condensada, 2007.

3. DEPÓSITOS DE PEDIDOS DE PRIVILÉGIO INDUSTRIAL (PATENTES)

- 3.1.A. F. Feil, P. Migowski, M. V. da Costa, L. Amaral, S. R. Teixeira, *Processo de formação e controle de nanoestruturas de alumina e produto obtido*, pedido de patente.
- 3.2.A. F. Feil, P. Migowski, M. V. da Costa, L. Amaral, S. R. Teixeira, *Processo de formação e controle do diâmetro e da distância dos nanoporos de alumina pelo processo de anodização em função do tamanho de grãos de uma matriz de filmes finos de alumínio metálico*, pedido de patente.
- 3.3.A. F. Feil, P. Migowski, L. Amaral, S. R. Teixeira, *Processo de crescimento e dopagem de matrizes semicondutoras nanoestruturadas obtidas pelo processo de anodização, e produto obtido*, patente depositada em 17 setembro de 2009.
- 3.4.A. F. Feil, A. Michels, D. E. Weibel, S. R. Teixeira, L. Amaral, F. Horowitz, *Processo de fabricação de superfícies micro e nanoestruturadas superhidrofóbicas e produto obtido*, patente em preparação.
- 3.5.H. dos Santos, L. Franca, A. F. Feil, P. Migowski, S. R. Teixeira, J. Dupont, *Método de Síntese com Controle Dimensional e Estrutural de Nanoestruturas em Líquidos a Partir da Deposição de Materiais e Produto Obtido*, patente em preparação.
- 3.6.A. F. Feil, P. Migowski, D. Eberhardt, S. R. Teixeira, *Sistema híbrido de geração de energia elétrica descentralizada utilizando uma célula a combustível e produto obtido*, patente em preparação.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA.....	3
AGRADECIMENTOS.....	4
TRABALHOS GERADOS A PARTIR DOS RESULTADOS DESCRITOS NESTA QUALIFICAÇÃO DE DOUTORADO	6
SUMÁRIO	8
LISTA DE FIGURAS	11
RESUMO	14
ABSTRACT	15
1. INTRODUÇÃO.....	16
2. OBJETIVOS.....	22
3. ANODIZAÇÃO EM ALUMÍNIO <i>BULK</i>	23
3.1 Alumina Anódica: Processo Eletroquímico	23
3.1.1 Breve revisão	23
3.1.2 Processo Termodinâmico	24
3.1.3 Cinética de Formação	26
3.1.4 Mecanismo de Formação dos Poros	28
3.1.5 Nanoporos Auto-Organizados: Estado da Arte	30
3.1.5.1 Anodização por estágio simples	30
3.1.5.2 Anodização por dois estágios	32
3.1.5.3 Controle da Estrutura	33
3.1.6 <i>Hard Anodization</i>	34
3.1.6.1 Controle da estrutura dos poros	35
3.1.6.2 Formação de nanotubos de Al ₂ O ₃	37
3.1 Procedimento Experimental.....	39
3.1.1 Preparação do Al <i>Bulk</i>	39
3.1.1.1 Al <i>Bulk</i>	39
3.1.2 Sistema de Anodização.....	40
3.1.3 Anodizações.....	42
3.1.3.1 Al <i>Bulk</i>	42
3.1.4 Técnicas de Análise.....	43
3.1.4.1 Análises por Microscopia.....	43

3.1.4.1.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	43
3.1.4.1.2	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	43
3.1.4.1.3	Microscopia de Força Atômica (MFA).....	43
3.1.4.2	Difração de Raios X.....	43
3.1.4.3	Rutherford Backscatering Spectroscopy (RBS).....	44
3.1.4.4	The dual-beam focused-ion-beam (FIB).....	44
3.1.4.5	Caracterização Dimensional dos Poros	44
3.2	Resultados e Discussões.....	46
3.2.1	<i>Al Bulk</i>	46
3.2.1.1	Efeito da Preparação do Substrato de Al na Estrutura da Alumina	46
3.2.1.2	Alumina Auto-Organizada	47
3.2.1.3	Efeito observado no processo de anodização.....	49
3.2.1.4	Tempo de Etching.....	51
3.2.1.5	Efeito da Geometria do Sistema de Anodização na Estrutura Formada.....	52
3.2.2	Aplicações da alumina porosa.....	56
3.2.2.1	Superfície Superhidrofóbica	56
4.	ANODIZAÇÃO EM FILMES FINOS DE Al	60
4.1	Breve revisão histórica	60
4.2	Procedimento Experimental.....	63
4.2.1	Filmes Finos de Al.....	63
4.2.2	Anodização em Filmes Finos de Al	64
4.2.3	Técnicas de Análise.....	64
4.3	Resultados e Discussões.....	65
4.3.1	Anodização em Filmes Finos de Al	65
4.3.1.1	Controle do tamanho de grão de filmes de Al sobre Si.....	65
4.3.1.2	Influência do tamanho de grãos do Al na estrutura da alumina porosa.....	67
4.3.1.3	Influência do tempo de anodização na estrutura da alumina porosa	69
4.3.1.4	Modelo	73
5.	ANODIZAÇÃO EM TITÂNIO	75
5.1	Titânia anódica: processo eletroquímico	75
5.1.1	Breve resumo histórico	75
5.1.2	Formação e crescimento de nanotubos.....	77
5.1.2.1	Estágios de crescimento.....	77
5.2	Procedimento Experimental.....	79
5.2.1	Preparação do Ti.....	79
5.2.2	Anodizações.....	79
5.2.3	Tratamento Térmico.....	80
5.2.4	Síntese de Nanopartículas de Au.....	80

5.2.5	Dopagem dos nanotubos de TiO ₂ com nanopartículas de Au.....	80
5.2.6	Técnicas de Análise.....	81
5.2.7	Aplicações.....	82
5.2.7.1	Produção de H ₂	82
5.3	Resultados e Discussões.....	83
5.3.1	Nanotubos de TiO ₂	83
5.3.1.1	Morfologia e estrutura cristalina.....	83
5.3.2	Nanopartículas de Au	86
5.3.2.1	Absorção de luz	86
5.3.2.2	Dispersão e tamanho.....	86
5.3.3	Dopagem dos nanotubos de TiO ₂ com Au.....	87
5.3.3.1	Durante a anodização.....	87
5.3.3.1.1	Soluções de anodização	87
5.3.3.1.2	Nanotubos de TiO ₂ dopados com nanopartículas de Au	89
5.3.3.1.3	Composição e concentração química.....	90
5.3.3.1.4	Estrutura cristalina	93
5.3.3.2	Aplicações.....	98
5.3.3.2.1	Produção de H ₂	98
6.	CONCLUSÕES.....	101
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	103
8.	ANEXOS.....	112
8.1	Artigo submetido a Journal of Nanoscience and Nanotechnology em novembro de 2009. 112	
8.2	Pedido de patente do processo de controle de nanoestruturas de alumina.	117
8.3	Artigo submetido a Journal of Applied Physics em 07 de julho de 2009.	121
8.4	Pedido de patente do processo de controle de nanoestruturas alumina a partir de filmes de alumínio.....	126
8.5	Artigo submetido a Journal of Brazilian Chemistry Society em novembro de 2010.....	130
8.6	Pedido de patente do sistema fotoquímico nanoestruturado com dopagem in situ durante o processo de anodização, depósito concedido em 17 de setembro de 2009.....	134
8.7	Artigo publicado na revista <i>The Journal of Physical Chemistry C</i> em outubro de 2009.....	140

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estimativa da americana <i>National Science Foundation</i> para os investimentos em produtos gerados a partir do desenvolvimento da nanotecnologia em 2015 [2].	18
Figura 2: Dimensão e compatibilidade qualitativa de agentes químicos e biológicos para materiais nanoestruturados e a faixa de aplicação de técnicas comumente usada. Adaptada de [3].	19
Figura 3: Diagrama esquemático da BTF e PTF, onde podem ser observadas as camadas internas e externas da alumina. Adaptado de [12].	24
Figura 4: (a) Curva esquemática da densidade de corrente j em função tempo t e (b) curva esquemática da Tensão V em função do t , para a formação do filme de alumínio <i>BTF</i> (linha vermelha em (a)) e do <i>PTF</i> (linha azul em (a)). A linha em verde representa a média entre a curva de formação do <i>PTF</i> e do <i>BTF</i> . O Ponto A representa o instante onde as duas curvas divergem, representando o instante de início da formação dos poros. (c) Modelo idealizado da formação dos poros vista de um corte transversal.	29
Figura 5: Estágios padrão para a formação da alumina porosa auto-ordenada: (a) Al sem tratamento superficial, (b) Al com polimento mecânico na superfície, (c) eletropolimento em solução de $\frac{1}{4}$ HClO ₄ + $\frac{3}{4}$ C ₂ H ₅ OH por 4 min a 8 V, com intensa agitação mecânica; em (d), (e) e (f) primeiro estágio de anodização em H ₃ PO ₄ a 150 V no Al sem tratamento, com polimento mecânico e polimento mecânico + eletroquímico, respectivamente.	31
Figura 6: (a) matriz de alumina formada durante o primeiro estágio de anodização, (b) matriz de Al texturizado observado após a dissolução seletiva do óxido poroso formado durante o primeiro estágio de anodização. (c) matriz de alumina formada durante o segundo estágio de anodização nas mesmas condições do primeiro estágio e (d) superfície após um <i>etching</i> em H ₃ PO ₄ para remoção da alumina remanescente e abertura dos poros.	32
Figura 7: Distância entre os poros D_{int} como função do Potencial (V) aplicado para diferentes condições de anodização [12]. (b), (c) e (d) Imagens de MEV de diferentes amostras anodizadas em diferentes condições como 0.3 M H ₂ SO ₄ em 25V a 3°C, 0.3 M H ₂ C ₂ O ₄ em 40V a 0°C e 0.1 M H ₃ PO ₄ em 195V a 5°C respectivamente [42]. A escala da imagem (d) equivale para as demais amostras.	33
Figura 8: (a) Relação entre a espessura do filme e o tempo de anodização da alumina porosa formada pelo processo de HA (linha azul) em 140V e pelo processo de MA (linha vermelha) em 40V. Imagens de MEV das amostras formadas em 2h por MA (coluna da esquerda) e por HA (coluna da direita) em 2h.	34
Figura 9: Resumo comparativo das diferentes metodologias (MA e HA) usadas para formação de nanoporos de alumina, controlando a D_{int} em função do potencial (V) aplicado [34].	35
Figura 10: Imagens de MEV dos nanotubos auto-organizados de alumina onde em (a) superfície da amostra anodizada e em (b) amostra anodizada seguida de <i>etching</i> com uma solução de H ₃ PO ₄ . Imagens retiradas de [48].	38
Figura 11: Duas diferentes configurações desenvolvidas para o sistema de anodização: (a) um sistema com os eletrodos horizontal e (b) eletrodos na vertical.	41
Figura 12: Etapas do processo de tratamento das imagens de MEV para contagem e caracterização dimensional dos nanoporos. O exemplo da figura mostra o processo realizado para a amostra F4.	45
Figura 13: Difratomogramas do Al <i>Bulk</i> comercial onde em (a) resultado sem a realização de TT e em (b) com a realização de TT.	46
Figura 14: Esquema comparando a estrutura da alumina anodizada formada em função do tipo de polimento e da realização de TT.	47
Figura 15: Imagens de microscopia da superfície da alumina auto-organizada das amostras (a) A1, (b) A2 e (c) A3. No detalhe de cada imagem há um aumento para facilitar a visualização da estrutura formada. Em (d), é mostrado um gráfico de distribuição do diâmetro dos poros para as três diferentes condições de anodização.	48

Figura 16: Imagem de MEV da amostra A4 anodizada em H_3PO_4 sem a realização de <i>etching</i>	49
Figura 17: Seqüência de imagens mostrando a diferença entre a borda e o centro da amostra A5, onde: (a) apresenta um esquema global da amostra, (b) uma imagem de MEV detalhando a borda da amostra, (c) e (d) são aumentos do centro e da borda da amostra A5 respectivamente. A escala dos detalhes das imagens contidos em (c) e (d) equivale a 1 μm	50
Figura 18: Imagens de MEV das amostras A4, A5, A6, A7, A8 e A9 anodizadas por 2h mostrando as diferenças na estrutura da alumina no centro e na borda da amostra em função do tempo de <i>etching</i>	51
Figura 19: (a) Região de nanotubos mostrando o ponto de junção tripla da célula hexagonal onde existem defeitos acumulados. (b) Região nanotubular onde o excesso de alumina foi removido após a realização de <i>etching</i> . Em (c) e (d), imagens de MEV de um corte transversal dos nanoporos e dos nanotubos, respectivamente. Os detalhes de (c) e (d) mostram a amplificação de um poro e de um tubo.	52
Figura 20: Simulação qualitativa das linhas equipotenciais (em azul) e de campo elétrico (em preto) de um capacitor paralelo representado a mudança da relação de Pt/Al do sistema de anodização. A relação de Pt/Al aumenta de (a) para (c).	53
Figura 21: Densidade de corrente (j) em função do tempo de anodização para as amostras A10, A7, A11 e A12.	55
Figura 22: Cobertura de nanoporos e nanotubos na superfície da amostra em função da razão de Pt/Al. A esquerda do gráfico (em vermelho), a porcentagem de nanoporos na superfície da amostra e a direita do gráfico (em azul), a porcentagem de nanotubos na superfície da amostra.	56
Figura 23: Etapas do processo de preparação do Al para tornar a superfície superhidrofóbica.	57
Figura 24: Seqüência de imagens de MEV das diferentes etapas do processo de micro e nanotexturização seguido das etapas de funcionalização química com silano e PTFE.	58
Figura 25: Seqüência de imagens de microscopia ótica da gota da água sobre a superfície do Al, tratado com diferentes condições.	59
Figura 26: Seqüência de imagens de MEV de filmes finos de Al sobre Si num corte transversal (topo) e abaixo uma seqüência de desenhos representando o efeito de inversão da camada barreira [56].	61
Figura 27: Seqüência de imagens de MEV mostrando a superfície de filmes de Al sobre um substrato de Si, onde em (a) e (b) estão apresentadas imagens da superfície e do corte transversal do Al marcado com <i>photoresist</i> . Em (c) está apresentada uma imagem da superfície de uma amostra anodizada sem a marcação com <i>photoresist</i> e em (d) e (e) imagens da superfície anodizada das amostras anodizadas após receberem a marcação com <i>photoresist</i> [48].	62
Figura 28: (a) Imagem de corte transversal feita por MET e (b) imagem da superfície realizada por MFA, ambas da amostra F1.	65
Figura 29: Seqüência de imagens de MFA referentes às amostras (a) F1, (b) F2, (c) F3, (d) F4, (e) F5 e (f) F6. Em (g), uma seqüência de difratogramas de raios X das amostras F1, F2, F5 e F6, mostrando o aumento da intensidade do pico de difração referente ao plano (111) e, em (h), gráfico relacionando o tamanho dos grãos de Al em função do tempo de <i>TT</i>	66
Figura 30: Seqüência de imagens de MEV das amostras (a) F1-A1, (b) F2-A, (c) F3-A, (d) F4-A, (e) F5-A e (g) F6-A. (g) Dependência do T_g em função do D_p e da D_{int}	68
Figura 31: (a-I) e (b-I) Imagens de MEV da superfície F1-A1 e F6-A respectivamente. Em (a-II) e (b-II) Imagens de MEV do corte transversal das amostras F1-A1 e F6-A, respectivamente.	69
Figura 32: Seqüência de imagens de MEV da superfície e do corte transversal da amostra F1-A1 (I e II) e mapeamento químico com EDS para os elementos Al (III e IV), O (V e VI) e Si (VII e VIII).	70
Figura 33: Curva típica de densidade de corrente (J) em função do tempo de anodização. O gráfico é referente à amostra F1-A1.	71
Figura 34: Gráficos de RBS das amostras F1, F1-A2, F1-A3, F1-A4 e F1-A5, onde é possível identificar a espessura do Al e a expansão da alumina bem como o aumento da camada de SiO_2 com o aumento do tempo de anodização.	72
Figura 35: Imagens de MEV das amostras (a) F1-A2, (b) F1-A3, (c) F1-A4 e (d) F1-A5 e em (e) gráfico relacionando o D_p e a D_{int} em função do tempo de anodização.	73

Figura 36: Esquema mostrando o efeito do aumento do tempo de anodização na mudança da estrutura dos poros em relação ao D_p e a D_{in} . O aumento no tempo de anodização ocorre de (a) para (d).	74
Figura 37: Desenho esquemático mostrando a dependência das condições de anodização (potencial aplicado e eletrólito) no controle da estrutura do TiO_2 formado, partindo de poroso para tubular [82].	76
Figura 38: Representação esquemática do Ti anodizado onde em (a) sem a presença de íons fluoreto (formação de uma camada homogênea) e em (b) na presença de íons fluoretos (resultando na formação dos nanotubos) [82].	78
Figura 39: Desenho esquemático do sistema de geração de H_2 usado para testar os nanotubos de TiO_2 como catalisadores fotoquímicos.	82
Figura 40: (a) Imagem de MEV da superfície da amostra <i>SNT1</i> e em (b), (c) e (d) imagens de MEV do corte transversal das amostras <i>SNT1</i> , <i>SNT3</i> e <i>SNT15</i> . Em (e) está a representação gráfica do comprimento dos NT's de TiO_2 em função do tempo de anodização.	84
Figura 41: Difratoograma de raios X da amostra <i>SNT1</i> após <i>TT</i> por 3h em atmosfera ambiente a $580^\circ C$. As letras A e R sinalizam os picos das fases anatase e rutile, respectivamente. Importante salientar que a amostra <i>SNT1</i> foi medida em ângulo rasante de 0.5° ; por isso, não aparecem os picos de difração referentes ao Titânio metálico. 85	85
Figura 42: (a) Fotografias das soluções de NP's de Au onde é possível ver a diferença de coloração com o aumento da concentração e em (b) espectro de UV-Vis das soluções de NP's de Au com diferentes concentrações.	86
Figura 43: (a) e (b) Imagens de MET da solução de Nanopartículas de Au com concentração de $2,5 \times 10^{-4}$ M. Em (c) está mostrado o histograma da distribuição do diâmetro médio das partículas.	87
Figura 44: (a) Fotografias das soluções de Au com diferentes concentrações depois de terminado o processo de anodização, e em (b) espectros de UV-Vis das soluções. Em (c) e (d) imagens das MET das nanopartículas de Au antes e depois da anodização, respectivamente e (e) histograma mostrando a mudança no tamanho médio das nanopartículas em solução após a anodização.	88
Figura 45: Espectros de UV-Vis difuso pelo método de absorvância das amostras <i>SNT1</i> , <i>NTI-1</i> , <i>NTI-2</i> e <i>NTI-3</i> . No detalhe, um zoom da região de comprimentos de onda de 400 a 700 nm.	90
Figura 46: (a) Espectros de XPS das amostras <i>SNT1</i> , <i>NTI-1</i> e <i>NTI-2</i> e em (b) detalhe da região de energia referente ao Au 4f para as amostras <i>NTI-1</i> e <i>NTI-2</i>	91
Figura 47: Espectros de RBS com energia de 1 MeV característicos das amostras <i>SNT1</i> , <i>NTI-1</i> , <i>NTI-2</i> , <i>NTI-3</i> e de uma padrão de NT's de TiO_2 onde foi realizada implantação iônica de Au com uma energia de 20 keV e uma dose de 10^{16} íons.cm ⁻² . No detalhe um zoom da região do espectro de RBS referente ao Au e uma imagem de MEV do corte transversal dos NT's de TiO_2 , para exemplificar o modo experimental de como foi realizada a medida de RBS, indicando o feixe de íons em relação aos NT's e a posição dos detectores de estado sólido responsáveis por realizar a medida de perda de energia dos íons.	92
Figura 48: Difratoogramas de raios X das amostras <i>SNT1</i> , <i>NTI-1</i> , <i>NTI-2</i> e <i>NTI-3</i> onde as análises foram realizadas sob diferentes temperaturas, (a) $250^\circ C$, (b) $400^\circ C$, (c) $450^\circ C$, (d) $500^\circ C$, (e) $550^\circ C$, (f) $600^\circ C$ e (g) $700^\circ C$ e na letra (h) uma tabela mostrando as diferentes proporções entre as fases anatase e rutile após a realização do <i>TT</i>	94
Figura 49: Estrutura dos materiais em <i>bulk</i> das fases Rutile e Anatase. A célula unitária da estrutura tetragonal rutile possui dimensões de $a = b = 4,587 \text{ \AA}$ e $c = 2,953 \text{ \AA}$. A estrutura anatase possui dimensões de $a = b = 3,782 \text{ \AA}$, $c = 9,502 \text{ \AA}$. Retirada de [105].	96
Figura 50: Difratoograma de raios X a baixo ângulo na região angular entre 52° e 66° das amostras <i>SNT1</i> e <i>NTI-3</i> , identificando os picos de difração da estrutura Au_2O_3 e AuO.	97
Figura 51: Taxa de H_2 produzido em função do tempo de fotólise para as amostras <i>SNT1</i> , <i>SNT3</i> , <i>SNT15</i> e <i>NTI-1</i>	100

RESUMO

A presente tese de doutorado apresenta resultados sobre nanoestruturas obtidas pelo processo de anodização a partir de Al *Bulk*, filmes finos de Al sobre Si e de Ti *Bulk* e alguns resultados novos e preliminares sobre o uso das mesmas em aplicações tais como: superfícies superhidrofóbicas e foto-catalisadores para produção de H₂.

Foi desenvolvida uma rota inovadora de fabricação de nanotubos de alumina, através da mudança da geometria (razão dos eletrodos de Pt e Al) do sistema de anodização, seguida de *etching* químico em temperatura de 5°C. Essa mudança altera a cinética da anodização, modificando a velocidade de expansão da célula hexagonal da alumina. Com isso, obtêm-se zonas de defeitos que são revelados durante o processo de *etching* químico.

No processo de anodização em filmes finos de Al, foi demonstrado um procedimento de controle dimensional e estrutural de nanoporos de alumina, a partir do controle do tamanho de grãos de Al. Foi verificado também que o aumento do tempo de anodização para filmes finos de Al sobre Si, induz a oxidação do Si, gerando um *stress* na interface, devido à expansão do SiO₂. Esse efeito é responsável pela mudança dimensional e estrutural da alumina porosa.

Na anodização do Ti para a formação de nanotubos de TiO₂, obtivemos um novo método de dopagem *in situ* dos nanotubos com nanopartículas de ouro, modificando as propriedades físico-químicas dos nanotubos de TiO₂.

Na última parte desta tese de doutorado, são apresentadas possíveis aplicações para estas nanoestruturas, como superhidrofobicidade e como catalisadores para produção de H₂. Os principais resultados mostram que no caso da superhidrofobicidade foram obtidos ângulos de contato de 165° e, na produção de H₂, um aumento significativo com a amostra dopada com nanopartículas de Au.

ABSTRACT

This thesis presents results on nanostructures obtained by anodization of Al bulk, Al thin films on Si and Ti bulk, and some new and preliminary results on the use of these structures in applications, such as superhydrophobic surfaces and photocatalysts for H₂ production.

We developed a novel route for fabrication of alumina nanotubes by changing the geometry (ratio between electrodes of Pt and Al) of the anodization system, followed by chemical etching at a temperature of 5°C. This procedure modifies the kinetics of anodization, increasing the expansion speed of the hexagonal alumina cell. Therefore, defective areas are revealed during chemical etching.

It is shown that control of the Al grain size before the anodization process of Al thin films makes possible control of dimension and structure of the alumina nanopores. It was also found that increase of anodization time leads to oxidation of the Si substrate, which generates a stress at the interface between the Al thin film and the Si substrate due to the expansion of SiO₂. This effect is responsible for the dimensional and structural change of porous alumina.

A new Ti anodization process for doping the TiO₂ nanotubes with Au nanoparticles is presented. This process is capable of modifying the physico-chemical properties of the TiO₂ nanotubes as photo-catalysts.

In the last part of this thesis it is presented applications for these nanostructures, using them as superhydrophobic structures and as photo-catalysts for H₂ production. The main results show that contact angles of 165° for a superhydrophobic surface were obtained, as well as a significant increase of H₂ production from the sample doped with Au nanoparticles.

1. INTRODUÇÃO

Há três séculos Isaac Newton escreveu: “(...) a meus próprios olhos, pareço ter sido apenas como um menino que brinca numa praia, e ter me distraído vez por outra encontrando um seixo mais liso ou uma concha mais bonita do que o comum, enquanto o imenso oceano da verdade se estendia desconhecido diante de mim”. Quando Newton examinou o vasto oceano da verdade que se estendia diante dele, as leis da natureza estavam encobertas por um véu impenetrável de mistério e superstição. A ciência, como a conhecemos hoje, não existia [1].

Aos poucos, as conchas e seixos recolhidos por Newton e outros pensadores ajudaram a desencadear uma maravilhosa cadeia de eventos. Iniciava-se então, uma era de profundas transformações dos paradigmas da sociedade humana. Nesse contexto de transformação, surgiu a mecânica de Newton e o início do desenvolvimento de máquinas como o motor a vapor, invento que de tão poderoso, remodelou o mundo. A evolução das técnicas agrícolas e o surgimento de inúmeras fábricas estimulando o comércio e o início da Revolução Industrial são alguns dos mais importantes eventos que marcaram o século XVIII [1].

O século XIX é marcado por inúmeras descobertas científicas, aumentando significativamente o ritmo do crescimento científico e tecnológico. Em consequência disso a vida das pessoas sofreu alterações substanciais. Era a ciência que dava origem a novas invenções, as quais impulsionavam uma série de transformações na sociedade. Como efeito, estabeleceu-se uma relação entre os seres humanos e a ciência, de tal maneira que esta passou a fazer parte das suas próprias vidas. A física era o exemplo de uma ciência que apresentava imensos resultados e que nos ajudava a compreender o mundo como nunca antes tinha sido possível. A religião ia, assim, perdendo terreno.

No século XX assiste-se a uma progressiva crise das concepções deterministas herdadas do período anterior. O conhecimento científico deixa de ser visto como absoluto. Muitos dos mitos desenvolvidos em torno da ciência são abandonados. A atividade científica deixa de ser encarada como neutra, isto é, acima do poder ou dos interesses econômicos. Pelo contrário parece cada vez mais comprometida com a construção de novas armas de guerra, ou na criação de produtos destinados a serem comercializados por grandes grupos econômicos

em escala mundial. No fim do século XX, a ciência havia chegado ao término de uma era, desvendando os segredos do átomo, desemaranhando a molécula da vida e criando o computador eletrônico.

Essa fase épica da ciência está agora se encerrando; uma era está terminando e outra apenas começa. Sem dúvida estamos no limiar de mais uma revolução! Inúmeros acontecimentos levam a essa afirmação. O conhecimento humano duplica a cada dez anos. Nas últimas décadas foi gerado mais conhecimento científico que em toda a história da humanidade. A capacidade dos computadores duplica a cada 18 meses. A internet duplica seu alcance a cada ano. O número de seqüências de DNA que podem ser analisados duplica a cada dois anos. Quase que diariamente os noticiários de jornais apontam para novos avanços nas áreas de telecomunicações, biotecnologia e exploração do espaço. Nesse período de reviravolta tecnológica, indústrias e estilos de vida inteiros estão sendo subvertidos, somente para dar origem a outros totalmente novos.

Se for bem verdade que estamos no fim de uma era duradoura, a era das descobertas, também é verdade que estamos no início de outra. A era da nanotecnologia. Como sacramentou Feymann em seu discurso *There's Plenty of Room at the Bottom* [1], que o estudo de sistemas de baixa dimensionalidade não está limitado pelo campo da miniaturização, pois assim, estaríamos fadados as mesmas barreiras macroscópicas. Neste sentido, uma nova área de pesquisa e desenvolvimento, voltados para sistemas formados por estruturas de dimensões da ordem de nanômetros, tem se tornado o foco principal da ciência atual: a nanotecnologia.

É possível que a nanotecnologia inaugure uma nova visão em nossas relações com a biologia e a tecnologia. Uma vez que recentemente os cientistas conseguiram manipular átomos individuais, não é tão demasiado acreditar que um dia fabricarão máquinas com dimensões moleculares. Hoje em dia já podem ser destacados sistemas nanométricos em áreas como a de gravação magnética e na área biomédica com resultados relacionados ao baixo impacto de procedimentos e a medicamentos mais eficientes com menores efeitos colaterais.

Novos estudos em nanotecnologia vêm sendo incentivados pelos governos e por instituições privadas no mundo todo. Analistas internacionais estimam que o mercado para produtos oriundos da nanotecnologia seja atualmente de aproximadamente 2.5 bilhões de euros, podendo chegar a centenas de bilhões de euros em 2010 e em seguida acima de um trilhão de euros. Na perspectiva de aperfeiçoar o desempenho com o uso de menor quantidade de matéria-prima as aplicações nanotecnológicas poderão reduzir o número de resíduos em todo o ciclo de vida dos produtos. De forma a se ter uma visão sobre os impactos da nanotecnologia, está previsto (fonte: *National Science Foundation*) [2] que no ano de 2015 se

atinjam investimentos na casa de 1trilhão de dólares, divididos nas diferentes áreas como mostra o gráfico da Figura 1.

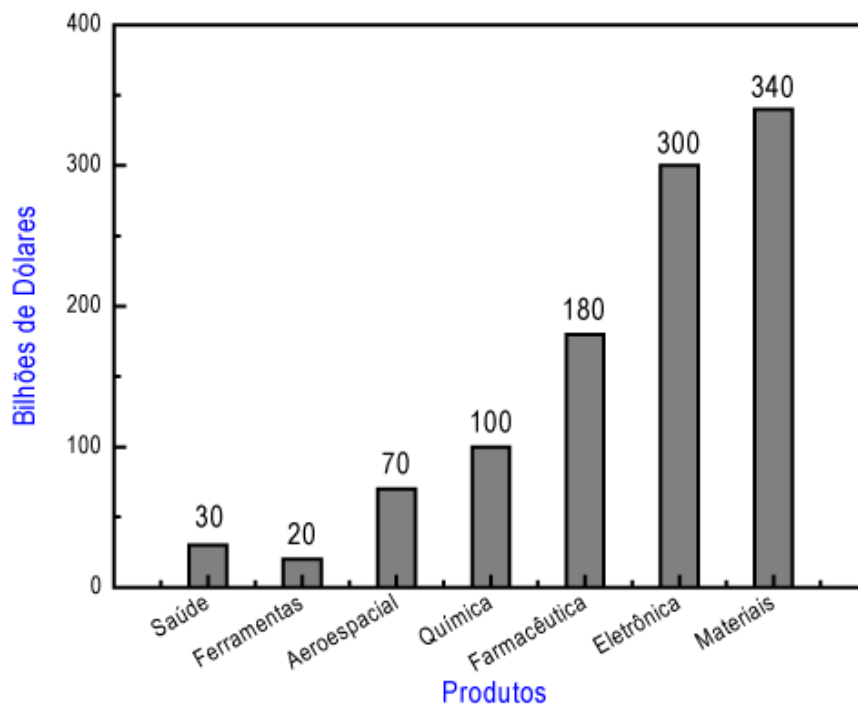


Figura 1: Estimativa da americana *National Science Foundation* para os investimentos em produtos gerados a partir do desenvolvimento da nanotecnologia em 2015 [2].

No Brasil os governantes estão começando modificar as estratégias em relação a investimentos em ciência como um todo e mais especificamente na área de nanotecnologia. Uma comprovação clara dessa mudança filosófica é a criação do Programa Nacional de Nanotecnologia em 2004 com o objetivo de incentivar ações na área, considerada estratégica para política industrial e tecnológica do país. Ainda somos um país incipiente em investimentos em pesquisa e desenvolvimento. Em cinco anos, no Brasil foram investidos aproximadamente 140 milhões de reais enquanto que os EUA investem aproximadamente um bilhão de dólares anuais na área de nanotecnologia.

O mundo está se voltando para a nova era. Existe um fator que não pode ser relegado nos dias atuais: o custo / benefício. Em qualquer ramo de atividade, sempre se busca sistemas mais eficientes e que o vulto operacional demande a menor quantidade de dinheiro possível. Nesse sentido, a nanotecnologia e as suas aplicações também se enquadram. O custo de se produzir sistemas nanoestruturados hoje em dia ainda é muito elevado. São necessários sistemas extremamente caros e complexos de microscopia com feixe de íons para produzir áreas nanoestruturadas extremamente pequenas. Existe viabilidade comercial para esses

sistemas hoje? O desenvolvimento provavelmente irá evoluir e futuramente o panorama atual será mudado. Portanto, o grande desafio de hoje, na minha visão, é desenvolver técnicas capazes de produzir sistemas nanoestruturados em grande escala e de forma “barata”.

Neste contexto se enquadram os sistemas eletroquímicos como mostra a região de aplicações de técnicas de fabricação de materiais. Como mostrado na Figura 2 (no detalhe em vermelho) de forma qualitativa, as técnicas eletroquímicas possuem grande aplicabilidade na confecção, bem como na detecção de sistemas da ordem de centenas de micrometros até poucos nanometros [3].

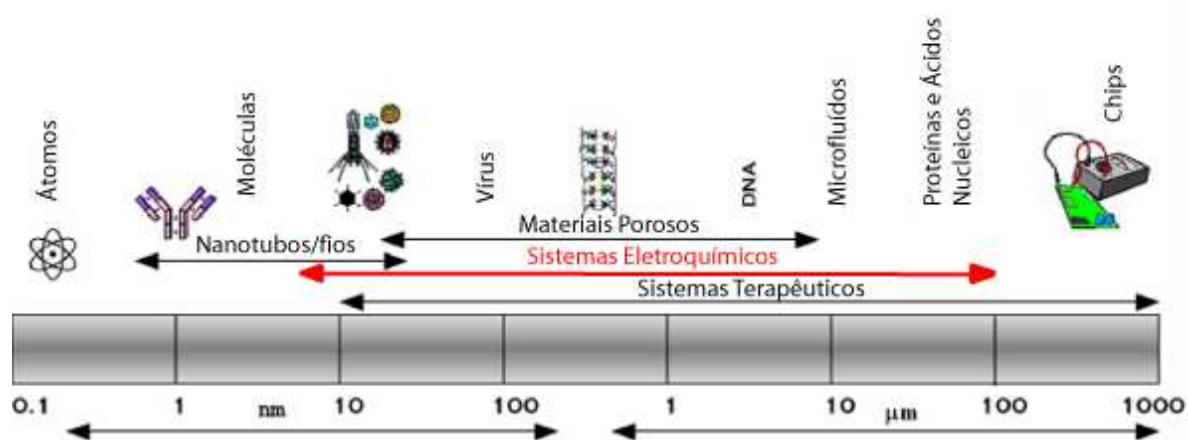


Figura 2: Dimensão e compatibilidade qualitativa de agentes químicos e biológicos para materiais nanoestruturados e a faixa de aplicação de técnicas comumente usada. Adaptada de [3].

Esses fatos nos mostram a grande importância no estudo e no desenvolvimento de materiais e sistemas nanoestruturados a partir de processos eletroquímicos. Dos inúmeros processos eletroquímicos desenvolvidos até hoje, a anodização está entre os sistemas de maior impacto e relação custo / benefício. Suas aplicações deixaram de ser de uso exclusivo de pesquisadores da área de eletroquímica, e hoje são desenvolvidos sistemas nanoestruturados a partir de metais nas mais diversas áreas de conhecimento como física, química, biologia, geração de energia, biomedicina entre outras.

Dos inúmeros processos eletroquímicos desenvolvidos até hoje, a anodização está entre os sistemas de maior impacto e melhor relação custo / benefício financeiro, pois possibilita a fabricação de sistemas nanoestruturados em áreas que variam de cm^2 até m^2 . Suas potenciais aplicações deixaram de ser mencionadas apenas por pesquisadores da área de eletroquímica, e hoje são desenvolvidos sistemas nanoestruturados a partir de metais nas mais

diversas áreas de conhecimento como física, química, biologia, geração de energia, biomedicina, entre outras.

Processos eletroquímicos de oxidação do Alumínio (Al) por anodização já são estudados há mais de cem anos. Com o desenvolvimento e a evolução dos microscópios eletrônicos e das técnicas de análise, os produtos resultantes da anodização do Al começaram a ser melhor explorados. O grande marco do processo de anodização está centrado na descoberta da alumina anódica porosa por volta de 1953. Inicialmente, entender o mecanismo que governa a formação dos nanoporos de alumina apareceu como um grande desafio científico. Com o passar dos anos, ficou conhecido que o controle preciso do diâmetro dos poros torna esse sistema um grande potencial para ser usado como *templates* para fabricação de sistemas nanoestruturados. Hoje em dia, já são produzidos dispositivos comerciais a partir da alumina porosa como filtro de gases e cápsulas em sistemas biológicos [3]. Porém, os mecanismos que regem a formação das nanoestruturas a partir da anodização do Al ainda continuam, em parte, um grande desafio científico.

A alumina porosa apresentava uma série de aplicações, porém suas propriedades físico-químicas de um material isolante-cerâmico era uma limitação. No final da década de 90 e início dos anos 2000, surgiram muitos estudos da nanoestruturação de outros materiais metálicos. P. Hoyer [4] publicou um artigo em 1996, onde mostrava, pela primeira, vez a formação de nanotubos de TiO_2 pelo processo de anodização. Essa descoberta desencadeou uma série de possibilidades de aplicações, pois o TiO_2 apresenta propriedades diferenciadas em relação a alumina. O TiO_2 é um material com características de semicondutor, o que possibilitou sua utilização em diversas aplicações como células solares, catalisadores químicos e fotoquímicos, biomedicina entre outras.

Com estes exemplos, fica claro que são inúmeras as possibilidades de aplicações de sistemas nanométricos a partir do processo de anodização, assim como são grandes os desafios científicos e conseqüentes aplicações tecnológicas a serem enfrentados neste imenso universo nanoscópico.

Neste contexto, esse trabalho de tese de doutorado procura contribuir para a evolução e o desenvolvimento de novos dispositivos nanoestruturados a partir do processo de anodização. São relatados resultados inéditos de controle e fabricação de novas estruturas a partir da anodização do Al e do Ti. Para facilitar a apresentação desta tese, ela foi dividida em cinco capítulos. O primeiro capítulo trás uma breve introdução, no sentido de contextualizar o assunto a ser desenvolvido ao longo do trabalho. No segundo são apresentados os objetivos do presente trabalho. O terceiro capítulo trata especificamente da anodização a partir do Al

Bulk. Inicialmente, mostramos uma nova metodologia para a formação e controle de nanotubos de alumina através da mudança da geometria (razão entre as áreas dos eletrodos) do sistema de anodização, seguida de *etching* químico a baixa temperatura. Essa mudança altera a cinética da anodização modificando assim velocidade de expansão da célula hexagonal da alumina. Com isso, criam-se zonas de defeitos que são revelados durante o processo de *etching* químico. Mostramos também uma aplicação direta da nanoestruturação da superfície do Al, qual seja, desenvolvemos um método de tornar a superfície do mesmo superhidrofóbica, modificando-a através da micro e nanoestruturação combinado com processos de funcionalização química.

No quarto capítulo, foi discutida a anodização em filmes finos de Al. Foi apresentado um novo procedimento de controle dimensional e estrutural de nanoporos de alumina a partir do controle do tamanho de grãos da matriz de filme fino de Al. Foi mostrado também que o aumento do tempo de anodização, para filmes finos Al sobre Si, induz a oxidação do Si gerando um *stress* na interface devido à expansão do SiO₂. Esse efeito foi responsável pela mudança dimensional e estrutural da alumina porosa. Para finalizar, são relatados também novos resultados em relação ao controle dimensional e estrutural de nanoporos de alumina formados a partir da anodização de filmes finos de Al depositados sobre Si.

O quinto capítulo trata da anodização do Ti para a formação de nanotubos de TiO₂, através de um novo método de dopagem *in situ* com nanopartículas de ouro, modificando as propriedades física-químicas dos mesmos. São mostrados ainda, alguns resultados usando os nanotubos dopados como catalisadores para produção de hidrogênio a partir do processo de *water splitting*.

No final, são apresentadas as conclusões sobre os dados apresentados e discutidos nesse trabalho de tese de doutorado.

2. OBJETIVOS

O presente trabalho de doutorado tem como objetivo principal a fabricação e caracterização de nanoestruturas a partir dos metais Alumínio e Titânio pelo processo de anodização, visando principalmente suas aplicações como *templates* e/ou como catalisadores para produção de energia limpa e renovável.

3. ANODIZAÇÃO EM ALUMÍNIO *BULK*

3.1 Alumina Anódica: Processo Eletroquímico

3.1.1 Breve revisão

A história da oxidação eletroquímica do Alumínio (Al) teve início por volta de 1930. A superfície do Alumínio exposta ao ar já é coberta naturalmente por uma camada muito fina (poucos nanômetros) de Óxido de Alumínio (Al_2O_3 ou como também é conhecido, alumina). Com o avanço científico, foram iniciados estudos para o desenvolvimento de técnicas físicas e químicas capazes de formar e controlar filmes finos sobre a superfície de determinados materiais. Dos processos desenvolvidos, a anodização anódica apresentava grande potencialidade, pois era capaz de unir eficiência na formação e na qualidade dos filmes com um baixo custo agregado. Com a anodização do Al tornou-se possível formar filmes mais espessos (centenas de micrometros) e mais densos. Inicialmente o processo de anodização foi investigado com intuito de obter uma camada superficial protetora, resistente em meios agressivos e uso em filmes decorativos [5], devido a sua grande capacidade de absorção de pigmentos de metais de transição eletrodepositados. Com o avanço e o aperfeiçoamento das técnicas de anodização na fabricação de filmes, com características mecânicas otimizadas e eletricamente isolantes, tornou-se possível utilizá-los de maneira industrial.

A anodização do Al consiste basicamente na aplicação de um campo elétrico (\vec{E}) entre dois eletrodos submersos em um eletrólito. Dependendo das características do eletrólito, dois tipos de filmes anódicos podem ser formados. Anodizações em soluções básicas ou neutras ($\text{pH} > 5$) resultam na formação de uma camada homogênea e com baixa densidade de defeitos, conhecidos como Filmes do Tipo Barreira (**BTF**, do inglês *Barrier Type Film*). Em anodizações em meios ácidos ($\text{pH} < 3$) ocorre, geralmente, a formação de uma estrutura com defeitos (pequenos poros) que possuem arranjo de distribuição, forma e tamanho controláveis. Essas estruturas são conhecidas como Filmes do Tipo Porosos (**PTF**, do inglês *Pores Type Film*). Uma representação esquemática da diferença entre a **BTF** e a **PTF** pode

ser observada na Figura 3. Tanto a **BTF** como a **PTF** são compostos de uma camada de óxido interna e externa. O Al_2O_3 interno é de alta pureza, diferentemente da camada externa, onde íons provenientes do meio de anodização são incorporados durante o processo [6,7,8,9,10,11]. De fato, a nomenclatura do óxido interno e externo é determinada pelas interfaces adjacentes. O óxido interno é adjacente a interface óxido/metal, enquanto que o óxido externo é adjacente a interface óxido/eletrólito.

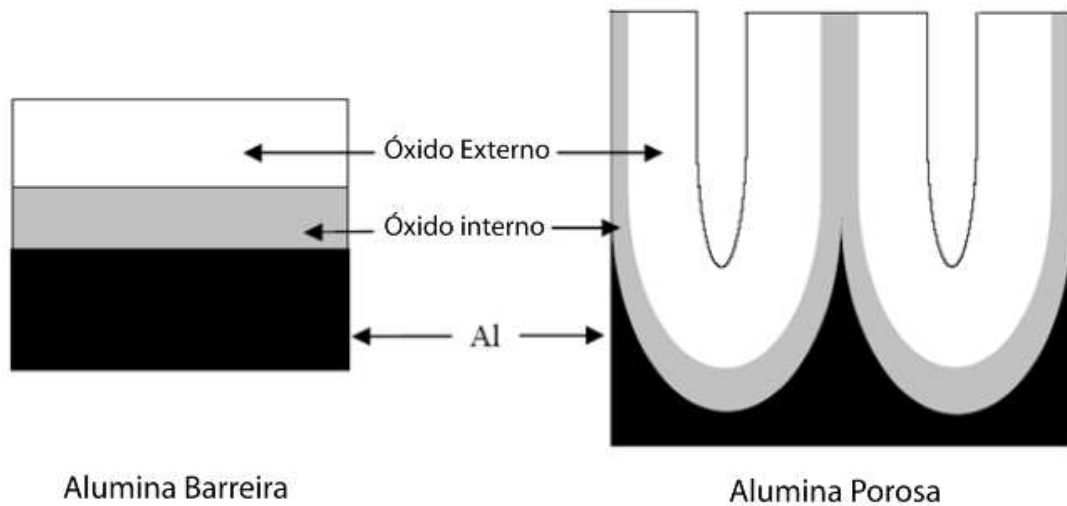
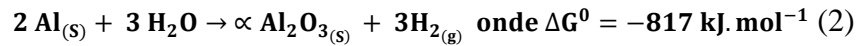
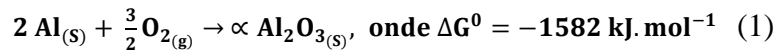


Figura 3: Diagrama esquemático da BTF e PTF, onde podem ser observadas as camadas internas e externas da alumina. Adaptado de [12].

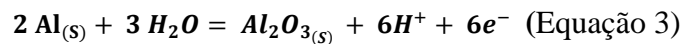
Mais recentemente, algumas aplicações para alumina porosa com relativa organização estrutural de distribuição e tamanho dos poros foram exploradas [13]. Por exemplo, várias tentativas de fabricar membranas foram relatadas [14,15,16]. Hoje em dia, membranas de alumina porosa são dos materiais nanoestruturados mais utilizados como “*templates*” para a síntese de nanofios e nanotubos com autocontrole de diâmetro e dispersão estrutural [17,18,19,20,21,22,23,24,25], além de suporte para materiais magnéticos [26], semicondutores [27] e fotônicos [28].

3.1.2 Processo Termodinâmico

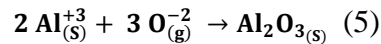
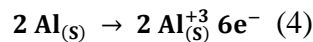
A reação espontânea que leva a formação do óxido de alumínio no ar pode ser descrito segundo as variações da energia livre de *Gibbs* [29].



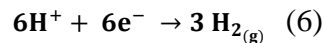
O crescimento da camada de alumina anódica está associado a vários processos que podem ser descritos pela equação geral que expressa a quebra da molécula de água para a formação do óxido de alumínio [30].



Durante a anodização, os processos eletroquímicos são decorrência da migração de ânions em direção ao eletrodo de Al e de cátions em direção ao eletrodo de referência (geralmente Platina (Pt)). Em condições favoráveis, na formação do filme de alumina porosa os processos de migração dos ânions de oxigênio da interface oxido/solução em direção ao eletrodo de Al, e a formação de H₂ no cátodo, ocorrerão de acordo com as seguintes reações:



e



Os processos de reações envolvendo os anions podem ser descritos segundo a equação de *Nernst* como,

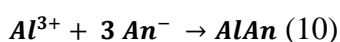
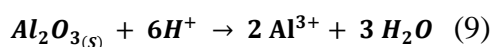
$$E = E_o - \left(\frac{RT}{zF} \right) \ln \left(\frac{[\text{red}]}{[\text{ox}]} \right) \quad (7)$$

onde E_o é o campo elétrico inicial, R é a constante universal dos gases, T é a temperatura absoluta em *Kelvin*, z é o número de carga dos elétrons envolvidos na reação, F é a constante de *Faraday* (96500 C.mol⁻¹), *red* é o potencial de redução e *ox* o potencial de oxidação. O potencial em função do \vec{E} aplicado entre os eletrodos pode ser escrito como,

$$E = -1,550 - 0,0591 \text{ pH} \quad (8)$$

Termodinamicamente, essa reação no ânodo (eletrodo de Al) explicita uma dependência direta com o pH da solução, que é determinado pela temperatura e composição do eletrólito.

A dissolução do óxido formado durante a anodização torna-se muito importante na base do poro, onde ocorre uma alta concentração de linhas de campo. Assim sendo, a dissolução poderá ocorrer de duas formas; na primeira (Equação 9) exemplifica a quebra da molécula de óxido devido à presença de prótons, aumentando a acidez na vizinhança. Na segunda maneira (Equação 10), o íon Al^{3+} se liga ao ânion oriundo do ácido presente na solução para a formação de um sal solúvel [31].



onde An representa o ânion resultante da dissociação do ácido em solução.

Na presença de \vec{E} [32] o processo de dissociação é favorecido. Assim, as ligações Al-O são polarizadas favorecendo o processo, aumentando a taxa de dissolução. A dissolução passa de valores da ordem de $0,1 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ (dissolução química sem presença de \vec{E}) para até $300 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ (dissolução assistida por \vec{E}). Trabalhos recentes [33,34] mostraram que em determinadas condições de anodização (aumento de três a quatro vezes os valores de tensão aplicada e/ou alterando a geometria do sistema de anodização) é possível aumentar a taxa de dissolução para valores da ordem de $10 \text{ }\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ (processo conhecido como *Hard Anodization*, ver mais detalhes na Seção 3.1.6).

Os processos descritos são válidos para o crescimento anódico da alumina porosa. É importante salientar que existem particularidades oriundas do tipo de eletrólito, potencial aplicado e geometria do sistema de anodização, que serão explicitadas em detalhe nas próximas seções.

3.1.3 Cinética de Formação

Idealmente, **BTF** são camadas muito finas de óxidos não porosos que conduzem elétrons (corrente eletrônica) e íons (corrente iônica) quando um \vec{E} é aplicado*. Abaixo de

* O campo elétrico aplicado é a queda de tensão no filme de óxido dividido pela espessura do filme, onde a queda de tensão não é sempre igual à tensão aplicada.

um valor mínimo de \bar{E} , a condução iônica é desprezível, tornando a corrente eletrônica o modo preponderante de condução de carga. Se a intensidade de \bar{E} for alta ou baixa, a magnitude da corrente eletrônica é governada pela condutividade eletrônica do filme de óxido. Filmes de Al_2O_3 possuem baixa condutividade eletrônica e alta condutividade iônica, e por isso, requerem um forte campo elétrico. Se os **BTF** puderem ser assumidos como completamente homogêneos, o filme continuará crescendo enquanto houver corrente iônica fluindo. A espessura do filme **BTF** é dependente da queda de tensão (V) e é geralmente medida em termos da taxa de anodização* (TA). A TA pode ser interpretada como equivalente recíproco do \bar{E} necessário para a movimentação iônica. Por isso a TA também varia de metal para metal.

Em sistemas onde ocorre à formação de **PTF**, isto é, onde o filme **BTF** é muito pouco solúvel e a formação dos poros é favorecida, a intensidade do \bar{E} não diminui ao ponto no qual a corrente iônica é reduzida, pois neste ponto o crescimento dos poros cessaria efetivamente, e o filme não seria **PTF**. O valor de V/d (onde d é a espessura do filme) é maior do que o valor de um filme totalmente **PTF**, e por isso a taxa de anodização é mais baixa. A formação de um filme **PTF** surge, de alguma forma, da conversão de um filme **BTF** formado inicialmente.

Interpretando a cinética de formação de um filme anódico de alumina, podemos dizer que a densidade de corrente (j) que passa através de um filme de óxido é,

$$j = j_a + j_c + j_e \quad (11)$$

onde j_a , j_c e j_e são respectivamente as contribuições dos ânions, dos cátions e dos elétrons para a j . Sendo a condutividade eletrônica do óxido de alumínio muito baixa, a densidade de corrente iônica (j_i)[†] é o modo predominante de transporte de cargas. É possível expressar a relação entre a j_i e o \bar{E} através da equação de Guntherschultze-Betz,

$$j_i = j_o e^{E\beta} \quad (12)$$

* Espessura de óxido formado dividido pela tensão aplicada, $\text{\AA}\cdot\text{V}^{-1}$.

† A densidade de corrente iônica (j_i) é a soma das densidades de corrente aniônica (j_a) e catiônica (j_c).

onde, j_o e β são parâmetros dependentes da temperatura e do metal*. Baseado na equação de Guntherschultze-Betz a taxa de formação do filme de óxido é determinada pelo transporte iônico na interface metal/óxido e na pequena camada de óxido superficial que gera a interface oxido/eletrólito [11]. Atualmente é aceito que o óxido cresce simultaneamente nas duas interfaces, onde, na interface metal/óxido, ocorre o transporte de Al^{3+} e, na interface oxido/eletrólito, ocorre o transporte de íons de oxigênio [7]. Por exemplo, o número de transporte[†] de ânions de Al, tAl^{3+} , e o número de transporte de cátions, tO^{2-} , foram reportados sendo 0,45 e 0,55 respectivamente, com 5 mA.cm^{-2} [35].

3.1.4 Mecanismo de Formação dos Poros

Para formular uma teoria de formação dos poros de um filme do tipo **PTF** é necessário localizar o ponto exato onde inicia a formação. As Figura 4a e Figura 4b mostram o comportamento qualitativo da j e da tensão, em um meio ácido, em função do tempo de anodização para a formação de um **PTF** (linha azul) e um **BTF** (linha vermelha). Nos instantes iniciais (1 e 2) o comportamento da densidade de corrente é idêntico para ambos os casos. O decréscimo de j é exponencial devido à formação de uma camada de óxido superficial do tipo **BTF**, como pode ser visto também de forma qualitativa na Figura 4c(1). No ponto **A** ocorre a distinção das estruturas que serão formadas. Para o **BTF** a j segue decrescendo exponencialmente, porém para o **PTF** após o ponto **A**, j decresce por um pequeno período tempo, e em seguida volta a crescer. Para um filme **BTF**, j é predominantemente corrente eletrônica e no **PTF** a j é quase que completamente corrente iônica[‡]. A curva de tensão (Figura 4b nos estágios 1 e 2) apresenta um comportamento linear do potencial no tempo, o que mostra que há um aumento efetivo na espessura do filme. Durante esse período, após o ponto **A**, para um **PTF** inicia-se a formação de pequenos caminhos de penetração na superfície da alumina, que aumentam de tamanho devido a coalescência com os caminhos vizinhos (ver Figura 4c(2)) o que ocorre no máximo da curva da Figura 4a e Figura 4b (final do estágio 2 e início do 3). Em seguida, ou seja, para tempos superiores ao que foi atingido, o valor máximo do filme **PTF**, o potencial e j tendem ao equilíbrio, a partir do qual a célula porosa está formada, estágio 3 da Figura 4a, Figura 4b e

* Para o óxido de Alumínio o \vec{E} , j_o e β apresentam valores de 10^6 a 10^7 V.cm^{-1} , 10^{-16} a $3 \times 10^{-2} \text{ mA.cm}^{-2}$ e 10^{-7} a $5,1 \times 10^{-6} \text{ cm.V}^{-1}$, respectivamente [12].

† A fração da corrente total transportada em uma solução por um determinado íon. Os íons podem transportar porções diferentes da corrente total se as suas mobilidades forem diferentes.

‡ Para filmes porosos de outros metais de base esse efeito pode não ocorrer, tendo em vista que a magnitude da corrente iônica não depende somente do campo elétrico aplicado, mas também da condutividade do metal da base.

Figura 4c(3). No estágio 4 ocorrerá somente o crescimento dos poros numa direção, ou seja, apenas o comprimento irá aumentar, como pode ser observado na Figura 4c (4) [5,6,9,10].

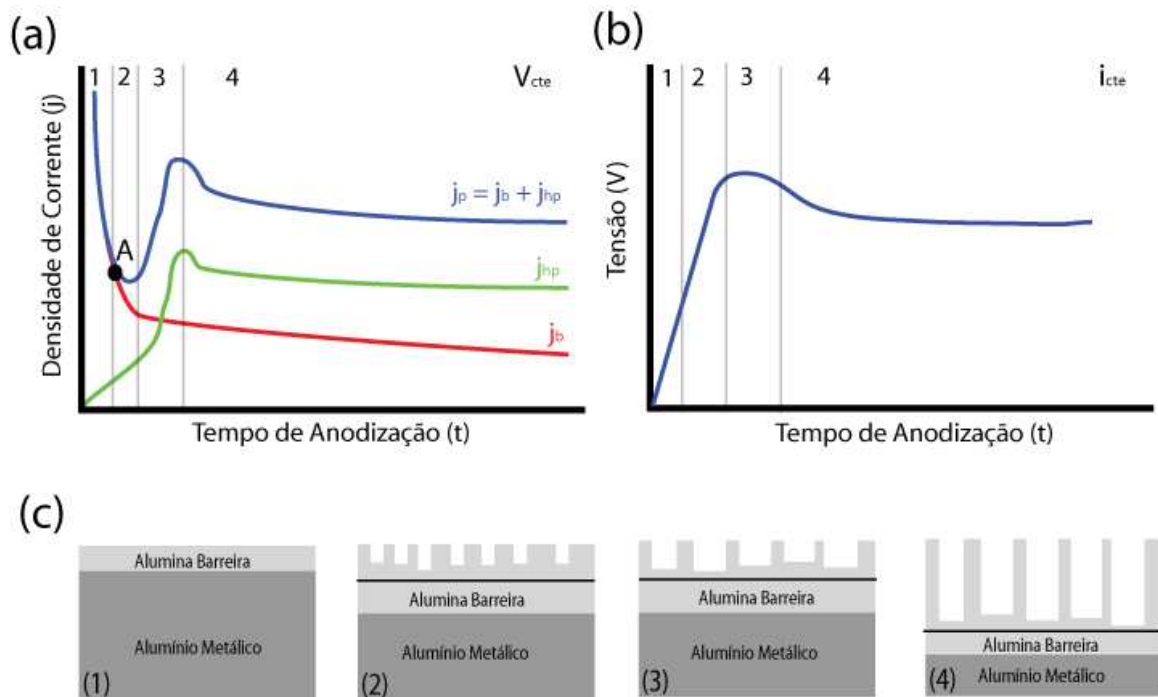


Figura 4: (a) Curva esquemática da densidade de corrente j em função tempo t e (b) curva esquemática da Tensão V em função do t , para a formação do filme de alumínio *BTF* (linha vermelha em (a)) e do *PTF* (linha azul (em (a))). A linha em verde representa a média entre a curva de formação do *PTF* e do *BTF*. O Ponto *A* representa o instante onde as duas curvas divergem, representando o instante de início da formação dos poros. (c) Modelo idealizado da formação dos poros vista de um corte transversal.

Se não ocorrer uma diminuição ou diluição da camada barreira formada nos instantes iniciais, é difícil esclarecer a ascensão de j para filmes do tipo *PTF**. Hunter e Fowle [37], estudando o comportamento de j no início da formação dos poros, mediram as mudanças (aumento e diminuição) na espessura da camada *BTF* antes que a estabilização final da j fosse alcançada. A Tabela 1 exemplifica este efeito mostrando os resultados da espessura da camada barreira medida em amostras anodizada a 15 V em uma solução de ácido sulfúrico a 21°C.

* Na década de 60, Hoar e Yahalom [40] sugeriram que a j proveniente da formação do filme do tipo *BTF* continua de fato diminuindo exponencialmente, porém, o aumento da j observado nos filmes *PTF* foi atribuído a uma corrente do poro; a origem e a força motriz para tal corrente não foram especificados.

Tabela 1: Mudanças na espessura da camada de barreira durante a transição da densidade de corrente no tempo, observada numa anodização de alumínio em uma solução de 15 % de ácido sulfúrico [37].

Intervalo de tempo [s]	Espessura da camada de barreira [Å]
0 – 5	190
5 – 18	140
18 – 24	150
24 em diante	150

3.1.5 Nanoporos Auto-Organizados: Estado da Arte

3.1.5.1 Anodização por estágio simples

O processo de auto-organização dos poros está diretamente relacionado à preparação das amostras de Al (normalmente de alta pureza^{*}) e a etapa de anodização. Os processos de anodização para formação de nanoporos ocorrem em um estágio simples ou dois estágios.

De modo geral, é realizada uma limpeza adequada na superfície do Al. Esse procedimento consiste em um banho em ultra-som com Acetona PA[†] para retirar impurezas orgânicas, como gorduras, da superfície. Após a limpeza, as amostras passam por tratamento térmico em baixa pressão[‡] ou em atmosfera de N₂ ou Ar, com tempos variando de 1h a 5h e temperatura entre 400°C e 550°C, para promover um aumento no tamanho médio dos grãos cristalinos. Já foi mostrado que o tamanho dos grãos influencia o tamanho das regiões de poros ordenados [44].

Quando o substrato apresentar um acabamento superficial com riscos, é necessário realizar um procedimento de polimento mecânico. Para ilustrar a dependência da estrutura porosa formada com o tratamento da superfície do Al, apresentamos um desenho esquemático comparando diferentes etapas do processo desenvolvido nesse trabalho com imagens de MEV da superfície do Al antes e após a anodização, como pode ser observado no esquema da Figura 5a-c.

^{*} A metodologia descrita nessa seção é usada para amostras de Al com alta pureza, 99.99% e 99.999%, pois estes apresentam um acabamento superficial em termos de polimento já adequado.

[†] Alguns autores sugerem também uma limpeza do Al em uma mistura de HF/HNO₃/HCl/H₂O em uma proporção de 1:10:20:69.

[‡] Normalmente em atmosfera de vácuo de 10⁻² até 10⁻⁶ Pa.

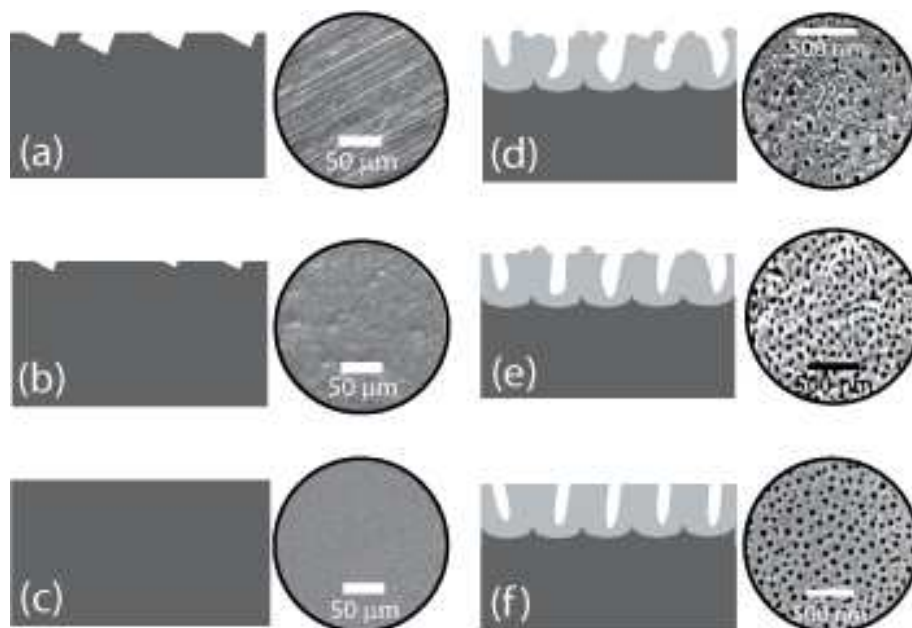


Figura 5: Estágios padrão para a formação da alumina porosa auto-ordenada: (a) Al sem tratamento superficial, (b) Al com polimento mecânico na superfície, (c) eletropolimento em solução de $\frac{1}{4}$ HClO_4 + $\frac{3}{4}$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ por 4 min a 8 V, com intensa agitação mecânica; em (d), (e) e (f) primeiro estágio de anodização em H_3PO_4 a 150 V no Al sem tratamento, com polimento mecânico e polimento mecânico + eletroquímico, respectivamente.

A anodização do Al sem acabamento de superfície adequado forma uma estrutura de poros com defeitos, devido às distorções nas linhas de \vec{E} , desequilibrando a relação oxidação/dissolução da alumina. É possível perceber claramente essa diferença observando o esquema e as imagens de MEV da Figura 5d e Figura 5e. Primeiramente, os poros não apresentam regularidade em tamanho e distribuição quando anodizado um substrato de Al sem acabamento superficial (Figura 5d). Com a realização do polimento mecânico os efeitos de irregularidades da superfície diminuem, modificando significativamente a ordenação dos nanoporos, (Figura 5e). Para reduzir a rugosidade superficial do Al é realizado polimento eletroquímico, geralmente com uma solução de $\frac{1}{4}$ HClO_4 + $\frac{3}{4}$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ * com temperatura menor que 5°C . Essa etapa deixa a superfície do Al livre de defeitos, facilitando posteriormente a formação dos poros, como pode ser observado nas Figura 5c e Figura 5f.

* É necessário tomar cuidado com soluções contendo ácido perclórico e ethanol, pois são explosivas, por isso o eletropolimento deve ser realizado a baixa temperatura.

3.1.5.2 Anodização por dois estágios

O processo de anodização por dois estágios é uma continuação da anodização por estágio simples. Como foi mostrado anteriormente, a estrutura dos poros formada durante o primeiro estágio de anodização apresenta uma organização randômica na distribuição, forma e no tamanho dos poros. Porém, como pode ser observado na Figura 6a, a interface (B) entre a alumina e o Al apresenta uma estrutura mais organizada do que a superfície (S) dos poros. A remoção da alumina formada durante o primeiro estágio é realizada através de um *etching* químico*, resultando numa superfície metálica texturizada durante o primeiro estágio de anodização, ver Figura 6b. Essa texturização servirá como *template* para a formação dos poros quando iniciado o segundo estágio de anodização. Esse efeito ocorre pelo aumento do \vec{E} na zona de depressão (base dos poros antigos) da matriz texturizada, fazendo com que a anodização ocorra preferencialmente nessas regiões. Com isso, a estrutura porosa formada durante o segundo estágio terá características semelhantes as da base do Al formada durante o primeiro estágio, como mostra a Figura 6c. Terminado o segundo estágio de anodização é realizado um *etching* químico em uma solução de H_3PO_4 para remover a alumina remanescente no interior dos poros como mostra a Figura 6d. A realização dessa etapa implica num aumento de 5 a 15% no tamanho médio dos poros.

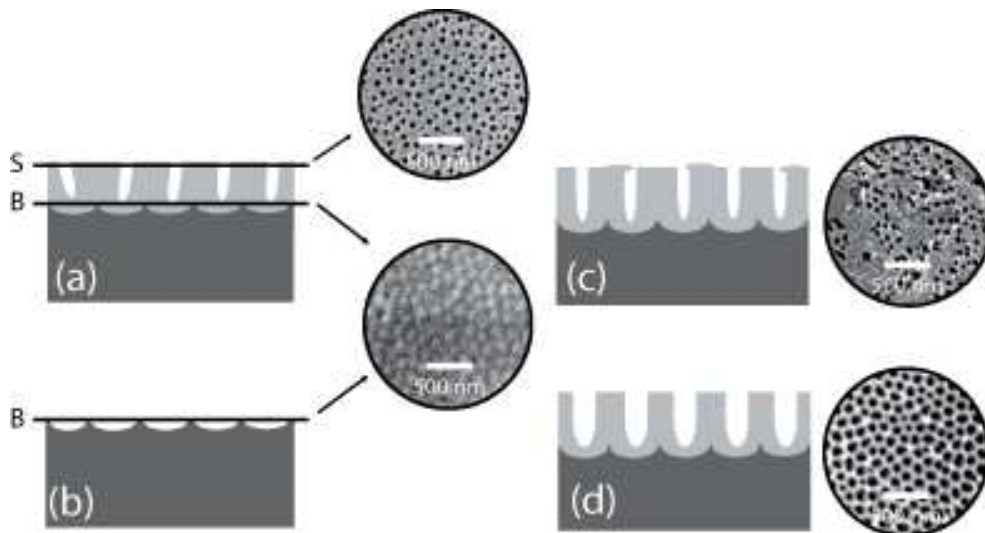


Figura 6: (a) matriz de alumina formada durante o primeiro estágio de anodização, (b) matriz de Al texturizado observado após a dissolução seletiva do óxido poroso formado durante o primeiro estágio de anodização. (c) matriz de alumina formada durante o segundo estágio de anodização nas mesmas condições do primeiro estágio e (d) superfície após um *etching* em H_3PO_4 para remoção da alumina remanescente e abertura dos poros.

* Solução de ácido crômico (H_2CrO_2) com ácido fosfórico (H_3PO_4).

3.1.5.3 Controle da Estrutura

Inúmeros estudos [12,21,34,40,41,42,43,44] reportaram que a auto-organização estrutural da alumina porosa ocorre em condições específicas de anodização. Por exemplo, matrizes porosas com distância entre poros (D_{int}) de 50, 65, 100, 420 e 500 nm são fabricadas sob diferentes condições como: 19 e 25 V em H_2SO_4 , com 40 V em $H_2C_2O_4$, e com 160 e 195 V em H_3PO_4 , respectivamente [39,40,41,42]. A Figura 7a mostra um exemplo onde ocorre uma relação linear entre a D_{int} e o potencial aplicado durante a anodização. No detalhe da figura está mostrada uma matriz hexagonal indicando a medida da D_{int} na matriz exagonal de alumina porosa. A Figura 7b-d mostra exemplos de imagens de MEV de três amostras de alumina porosa formadas em diferentes soluções como ácido sulfúrico, oxálico e fosfórico, respectivamente.

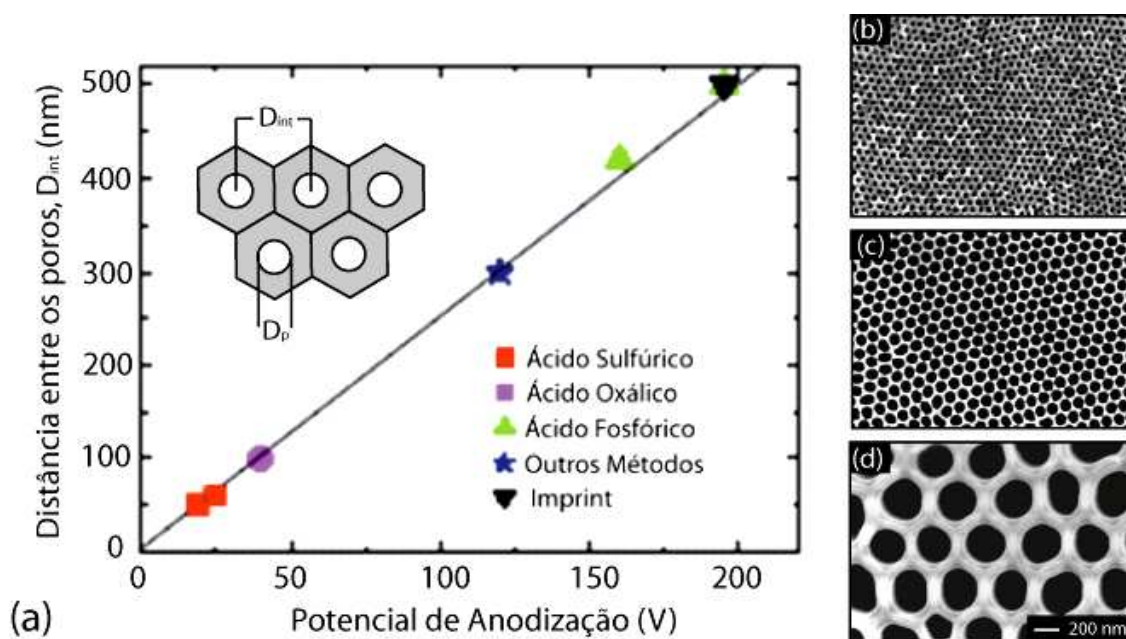


Figura 7: Distância entre os poros D_{int} como função do Potencial (V) aplicado para diferentes condições de anodização [12]. (b), (c) e (d) Imagens de MEV de diferentes amostras anodizadas em diferentes condições como 0.3 M H_2SO_4 em 25V a 3°C, 0.3 M $H_2C_2O_4$ em 40V a 0°C e 0.1 M H_3PO_4 em 195V a 5°C respectivamente [42]. A escala da imagem (d) equivale para as demais amostras.

3.1.6 Hard Anodization

O processo de auto-ordenação (*self-ordered*) dos nanoporos de Al_2O_3 , publicado por *Masuda e Fukuda* em 1995 na *Science* [43], mostrou pela primeira vez o processo de auto-organização dos nanoporos, e com isso aumentou significativamente o interesse científico em entender os mecanismos envolvidos na formação de poros ordenados. Com o processo desenvolvido por *Masuda e Fukuda*, é possível fabricar nanoestruturas altamente periódicas, porém o tempo envolvido no processo é extremamente longo, podendo levar dias para fabricar uma única membrana. O longo tempo envolvido na fabricação dessas matrizes através deste processo torna-o inviável para aplicações industriais em grande escala.

Passados 11 anos, em 2006, *Woo Lee* e seus colaboradores [34] publicaram um artigo na *Nature Materials* descrevendo o processo de *Hard Anodization (HA)*. O processo de *HA* é semelhante ao processo de anodização convencional (*MA*), porém o potencial aplicado durante a anodização tem um acréscimo significativo, chegando até quatro vezes maiores que no *MA*. O aumento no potencial aplicado altera cinética a entre os processos de oxidação e dissolução (do Al_2O_3). Esse efeito aumenta significativamente (devido ao aumento do \vec{E}) a taxa de formação de poros*, ou seja, diminuindo por consequência o tempo de anodização. As Figura 8a e Figura 8b exemplificam claramente a diferença no aumento da *TA* em função da mudança do processo de anodização utilizado, conforme descrito anteriormente. Esse efeito ficou conhecido como a “nova geração” dos métodos de anodização, pois fez o que até então era interessante apenas como ciência básica tornar-se um processo industrialmente viável.

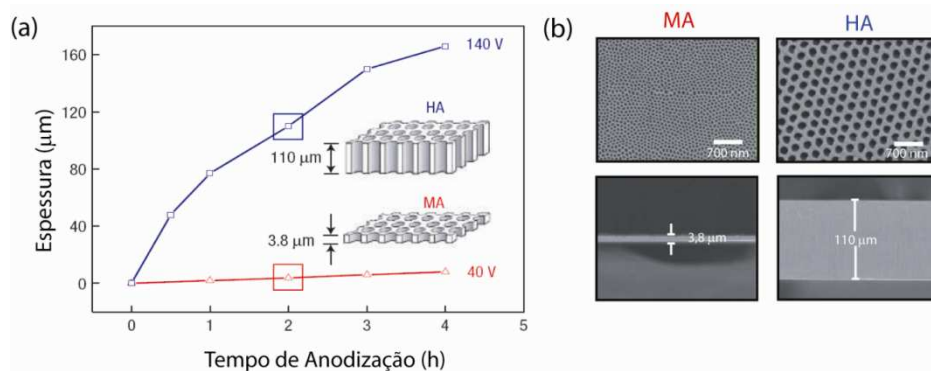


Figura 8: (a) Relação entre a espessura do filme e o tempo de anodização da alumina porosa formada pelo processo de HA (linha azul) em 140V e pelo processo de MA (linha vermelha) em 40V. Imagens de MEV das amostras formadas em 2h por MA (coluna da esquerda) e por HA (coluna da direita) em 2h.

* A taxa de formação de poros no processo de *MA* varia de 2-6 $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ e no processo de *HA* varia de 50-100 $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ dependendo das condições utilizadas [34].

3.1.6.1 Controle da estrutura dos poros

A Figura 9 mostra um resumo da relação entre a D_{int} e o potencial aplicado para os processos de **MA** e **HA**. Estudos prévios [42] mostram que a D_{int} para filmes de alumina porosa formadas em condições de **MA** é linear em função do potencial aplicado em meios de H_2SO_4 , $H_2C_2O_4$ e H_3PO_4 . Em **HA**, é novamente observada uma relação linear da D_{int} em função da tensão, porém os valores da D_{int} são relativamente maiores para amostras anodizadas em **HA** do que em **MA**. Na Figura 9 é possível observar que em H_2SO_4 usando **MA** em potenciais de 19 a 25 V os valores de D_{int} variam de 50-60 nm [40,42] e em **HA** com potenciais de 40 a 70 V a D_{int} aumenta para 90-140 nm [48]. Já em soluções de $H_2C_2O_4$ os valores de D_{int} em condições de **MA** com 40 V são de 100 nm [42,44] subindo para a faixa de 220-300 nm em **HA** com potencial variando de 120 a 150 V [34].

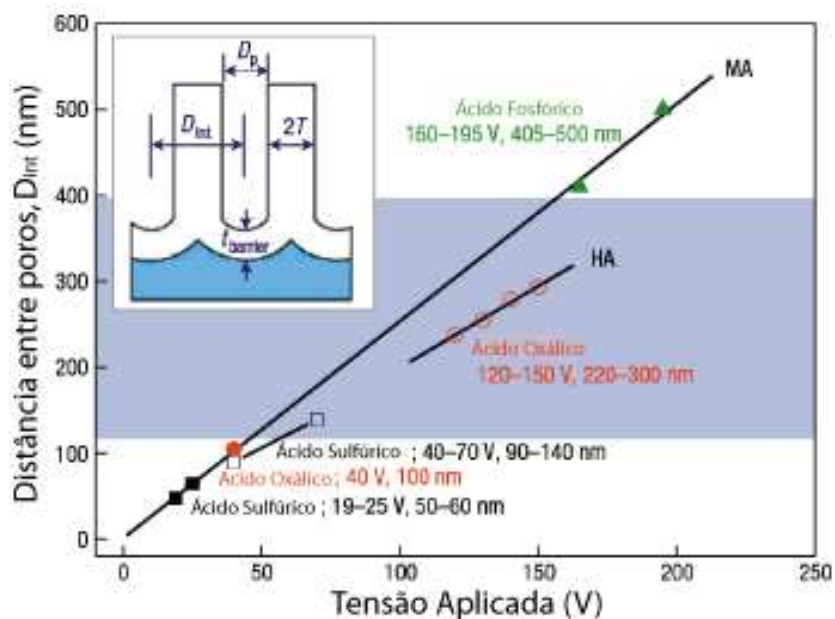


Figura 9: Resumo comparativo das diferentes metodologias (MA e HA) usadas para formação de nanoporos de alumina, controlando a D_{int} em função do potencial (V) aplicado [34].

Para o processo de **MA** a constante de proporcionalidade encontrada é $\zeta_{MA} = 2.5 \text{ nm.V}^{-1}$ [6,8] enquanto que em **HA** a constante de proporcionalidade decresce para $\zeta_{HA} = 2.0 \text{ nm.V}^{-1}$ [34]. A diminuição do valor de ζ no processo de **HA** é atribuída à redução da dependência da tensão no diâmetro final do poro (D_p) e da espessura da camada barreira ($t_{barrier}$) na formação

da alumina porosa. Esses efeitos estão relacionados de forma direta, apresentando uma dependência da tensão na D_{int} que pode ser expressa por:

$$D_{int} = \zeta \cdot U = [C_{poro} + C_{parede} t_{barreira}] V \text{ (Equação 13)}$$

onde $C_{poro}U$ e $C_{parede}t_{barreira}U$ representam a dependência do potencial (V) no valor de D_p . Assim sendo, o D_p pode ser descrito como,

$$D_p = C_{poro} V \text{ (14)}$$

e a espessura da parede (T) da alumina pode ser descrita como,

$$T = C_{parede} t_{barreira} V \text{ (15)}$$

sendo C a constante de proporcionalidade da parede e da barreira (ver no detalhe da Figura 9).

De acordo com análises microscópicas, a espessura da camada barreira no processo de HA aumenta em uma taxa de $t_{HA \text{ barrier}} \sim 1.0 \text{ nm.V}^{-1}$ numa proporção 20% menor do que no processo de MA onde a $t_{MA \text{ barrier}} \sim 1.3 \text{ nm.V}^{-1}$ [34]. A redução na $t_{HA \text{ barrier}}$ pode ser atribuída pela alta densidade de corrente (J) envolvida no HA, de acordo com a teoria de condutividade em alto campo (*high field conductivity*) [45,46]. Para metais válvula, a J pode ser descrita como o corrente mínima necessária para romper a camada barreira, podendo ser expressa como,

$$J = j_0 e^{\frac{\beta V}{t_{barreira}}} \text{ (16)}$$

onde j_0 e β são constantes dependentes do material. O aumento da J explica também as diferenças composicionais encontradas em amostras anodizadas por MA e HA, como pode ser observado na Tabela 2. A diferença na composição modifica as propriedades óticas da alumina formada. Filmes formados com HA apresentam uma coloração amarelada enquanto que filmes formados por MA são transparentes.

Tabela 2: MA x HA em 0.3 M H₂C₂O₄ (1°C), retirada de [34].

	MA	HA
Tensão (V)	40	140
Densidade de corrente (mA.cm ⁻²)	5	30-250
Taxa de anodização (µm.h ⁻¹)	2 (linear)	50-70 (não linear)
Porosidade (P)	10	3.3-3.4
Distância entre poros (D _{int} ; nm)	100	220-300
Diâmetro dos poros (D _p ; nm)	40	49-59
Densidade de poros (ρ; poros.cm ⁻²)*	1.0 x 10 ¹⁰	1.3-1.9x10 ⁹
ζ (nm.V ⁻¹) [†]	2.5	2.0
Quantidade de água (wt%)	0.3-0.4	0.1
Quantidade de Carbono (wt%)	2.4	1.8
Densidade (g.cm ⁻³)	2.8	3.1

3.1.6.2 Formação de nanotubos de Al₂O₃

Anodizações usando o processo de **HA** apresentaram resultados significativos para a formação de membranas auto-ordenadas com alta taxa de anodização. Contudo, esse não foi o único avanço significativo. Anodizações realizados em ácido sulfúrico (40V) apresentaram estrutura frágil e com regiões com alta densidade de defeitos. A formação desses defeitos está relacionada ao aumento da taxa de formação da alumina porosa devido ao alto \bar{E} típico em anodizações de **HA**. Esses defeitos estão localizados nos pontos de junções das células hexagonais da alumina, como pode ser observado em um exemplo na Figura 10a indicado pela seta branca. O aumento na taxa de anodização faz com a célula hexagonal da alumina expanda rapidamente, aumentando o *stress* mecânico na junção tripla (seta branca na Figura 10a) [48]. O controle desse efeito, combinado com uma condição de *etching* químico adequado separa as células de alumina, formando uma estrutura em forma de tubos, como mostra a Figura 10b.

* Densidade de poros (ρ) = $\left(\frac{2}{\sqrt{3}D_n^2}\right) \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$

[†] Constante de proporcionalidade que correlaciona a D_{int} para alumina auto-ordenada com o potencial aplicado.

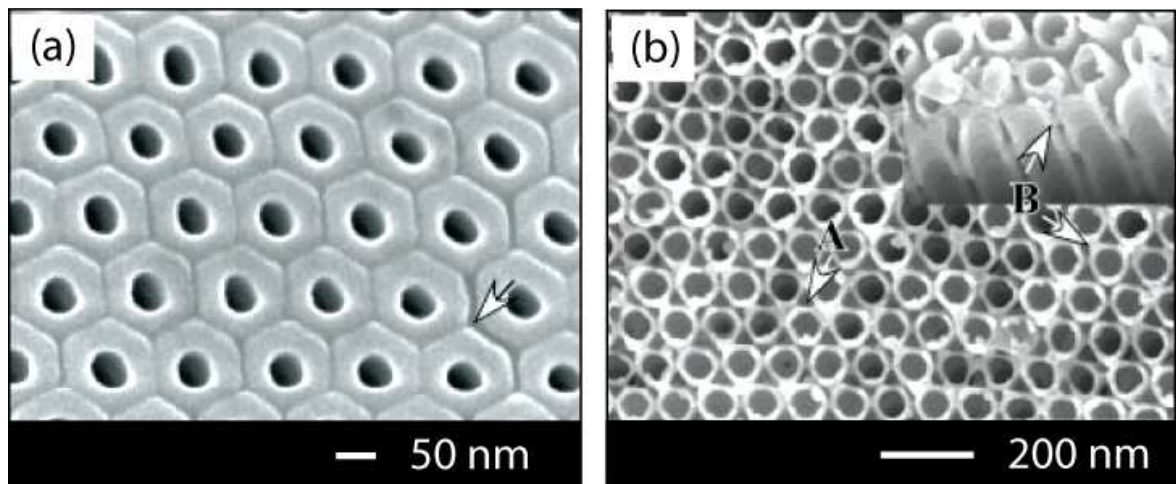


Figura 10: Imagens de MEV dos nanotubos auto-organizados de alumina onde em (a) superfície da amostra anodizada e em (b) amostra anodizada seguida de etching com uma solução de H_3PO_4 . Imagens retiradas de [48].

3.1 Procedimento Experimental

3.1.1 Preparação do Al *Bulk*

Nesta seção serão descritos em detalhe os procedimentos e as etapas do nosso trabalho que levaram a uma diferenciada rota para obtenção de nanoestruturas (nanoporos e nanotubos) auto-organizadas de Al₂O₃ a partir do Al metálico comercial.

3.1.1.1 Al *Bulk*

As amostras foram fabricadas a partir de uma chapa de Al comercial com 99.5% de pureza. A preparação inicial das amostras consiste nas seguintes etapas:

- Corte e usinagem da chapa metálica em discos com dimensões de 20 mm x 1 mm;
- Tratamento térmico (*TT*) em uma pressão de vácuo de 4×10^{-2} Pa à 400°C por 3 h para relaxar a estrutura dos grãos de Al e favorecer o aumento do tamanho médio dos mesmos;
- O processo de polimento foi dividido em 3 etapas. A etapa inicial foi realizada para alisar a amostra usando lixas de SiC de 400 a 1200 grãos.pol.⁻² e H₂O como lubrificante. A segunda etapa iniciou a partir da lixa 1200 até a lixa 4000 onde a superfície da amostra já começa a apresentar um aspecto espelhado. A partir dessa etapa até o final do processo foi usada uma solução de 1:1 de C₃H₈O₂:CH₃CHOHCH₃ (propilenoglicol:álcool isopropílico) como lubrificante. A terceira e última parte do polimento mecânico foi realizada com pastas de diamante com grãos de 9, 3 e 0,25 μm, respectivamente. Ao término desta etapa as amostras ficaram completamente espelhadas. Sempre ao final de cada etapa (incluindo troca de lixas), foi realizada uma limpeza com ultra-som em água por 15 min;
- Polimento eletroquímico com solução de 4:1 (V:V) de CH₂CH₃OH:HClO₄ à 5°C com 8 V por 4 min. Com a realização dessa etapa são retiradas algumas imperfeições que restaram do polimento mecânico, tornando a superfície extremamente lisa com rugosidade medida da ordem de 5 nm;
- Após a etapa de polimento (mecânico e eletroquímico) as amostras foram lavadas com ultra-som em água DI e sabão líquido por 15 min para remover a sujeira superficial mais grossa remanescente do polimento mecânico. Em seguida as amostras foram lavadas em água DI corrente para remover o excesso de sabão e

colocadas por mais 15 min em ultra-som, com acetona, para finalizar o processo de limpeza.

Depois de realizadas essas etapas as amostras de Al estavam prontas para serem anodizadas conforme o procedimento que será descritos mais adiante na seção 3.1.3.1.

3.1.2 Sistema de Anodização

O sistema de anodização foi totalmente projetado e construído em conjunto com o laboratório de Eletrônica do IF-UFRGS. O sistema é composto por 2 fontes de tensão e corrente sendo uma de 500V – 1A e outra de 50V – 0,5A. As fontes foram preparadas para funcionar em modo manual e modo remoto. O controlador das fontes bem como o *software* de controle foi desenvolvido em parceria com a empresa IDÉIA 1*, sendo possível monitorar e medir os valores da tensão e da corrente em tempo real. Para controlar a temperatura da célula de anodização foi desenvolvido um sistema de *Peltier* acoplado a uma fonte de tensão e um controlador (N1100 da empresa *Novus LTDA*) que permite controlar a temperatura numa faixa de -5°C até 25°C.

Foram desenvolvidas duas configurações de células de anodização para a formação de nanoporos e nanotubos de Al₂O₃, a partir do Al *Bulk* e dos filmes finos de Al. Em ambos os casos, o sistema é composto por dois eletrodos; um de Al, conhecido como eletrodo de trabalho, e outro de Pt, conhecido como eletrodo de referência, uma célula de teflon e um motor com uma hélice de quartzo para agitação mecânica do eletrólito (velocidades de 0 a 1800 rpm).

* Empresa comercial que desenvolveu o sistema de controle e aquisição dos dados durante a anodização.

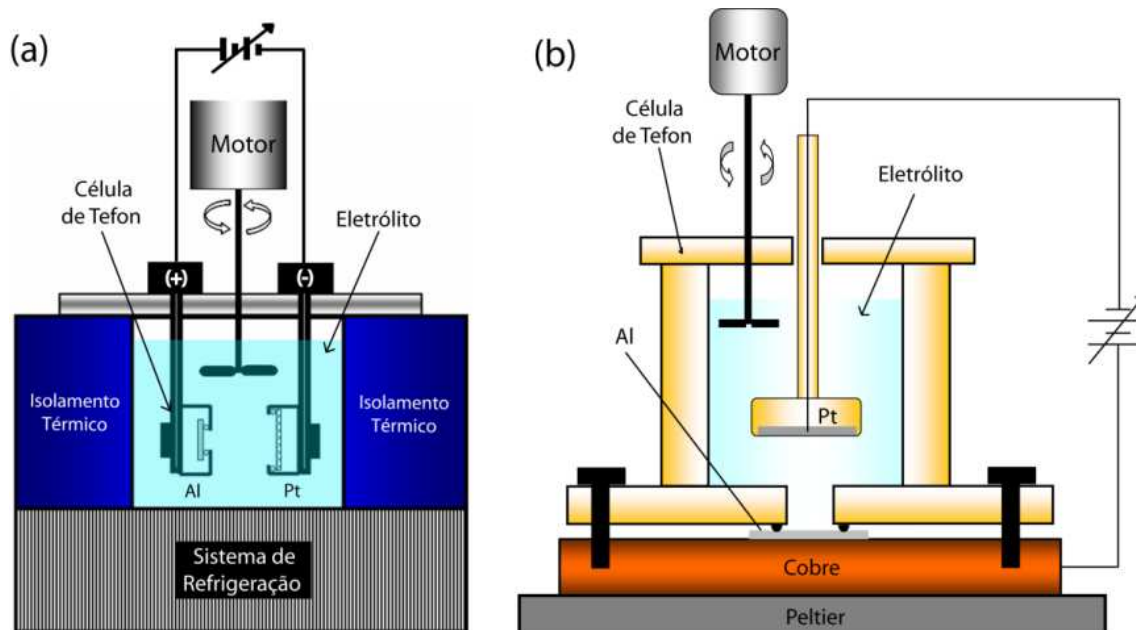


Figura 11: Duas diferentes configurações desenvolvidas para o sistema de anodização: (a) um sistema com os eletrodos horizontal e (b) eletrodos na vertical.

A primeira geometria é de eletrodos paralelos na direção horizontal, como mostra a Figura 11a. Nessa configuração, o controle da temperatura do sistema é realizado através do eletrólito, ou seja, o eletrodo de Al é refrigerado pelo eletrólito. Essa configuração apresenta algumas limitações, pois em processos de *HA* a temperatura do Al aumenta significativamente devido a baixa eficiência na troca de calor entre o eletrólito e o eletrodo de Al. Portanto, o uso dessa configuração de célula foi limitado apenas para processos de *MA*.

Para evitar este indesejado efeito de alta temperatura no Al procuramos desenvolver uma configuração de célula alternativa para evitar o aquecimento do eletrodo de Al em anodizações de *HA*. A Figura 11b mostra a segunda geometria desenvolvida. A principal diferença em relação à primeira configuração é que os eletrodos estão dispostos na vertical. Com isso, o eletrodo de Al fica em contato direto com o sistema de refrigeração (cobre+*Peltier*), aumentando a eficiência na troca de calor. Essa modificação evitou o aquecimento demorado do eletrodo de Al, permitindo a realização de experimentos tanto em *MA* e *HA*.

Nosso sistema também apresenta outra importante característica, qual seja, alterar a razão entre as áreas dos eletrodos de Pt/Al. Com a alteração na relação das áreas dos eletrodos observa-se uma mudança importante na cinética de anodização, modificando-se assim a morfologia da alumina formada.

3.1.3 Anodizações

As soluções de anodização foram preparadas usando água deionizada (DI) com pH de 6,0. Os reagentes ácidos, H_2SO_4 , $C_2H_2O_4$ e H_3PO_4 usados foram da marca *Sinthy*.

3.1.3.1 Al Bulk

A Tabela 3 mostra em detalhes as condições de anodização, de estágio simples, usadas para formação dos nanoporos e nanotubos de Al_2O_3 a partir de Al metálico, bem como a nomenclatura das amostras que será utilizada no decorrer deste trabalho. Todas as amostras foram anodizadas por 2h, com exceção da amostra A12.

Tabela 3: Rotinas utilizadas para a preparação dos nanoporos e nanotubos de Al_2O_3 a partir do Al Bulk.

Amostra	Solução de Anodização	Temperatura	Tensão	Rampa de Tensão	Solução do etching	Tempo e temperatura do etching	Relação de Pt/Al
A1	0.3 M H_2SO_4	1 °C	25 V	5 V.s ⁻¹	5wt% H_3PO_4	10 min, 30°C	2.83
A2	0.3 M $H_2C_2O_4$	0 °C	40 V	5 V.s ⁻¹	5wt% H_3PO_4	10 min, 30°C	2.83
A3	8.5 wt% H_3PO_4	5 °C	150 V	15 V.s ⁻¹	5wt% H_3PO_4	10 min, 30°C	2.83
A4	8.5 wt% H_3PO_4	5 °C	150 V	15 V.s ⁻¹	-	-	2.83
A5	8.5 wt% H_3PO_4	5 °C	150 V	15 V.s ⁻¹	8.5 wt% H_3PO_4	1 h, 5 °C	2.83
A6	8.5 wt% H_3PO_4	5 °C	150 V	15 V.s ⁻¹	8.5 wt% H_3PO_4	3 h, 5 °C	2.83
A7	8.5 wt% H_3PO_4	5 °C	150 V	15 V.s ⁻¹	8.5 wt% H_3PO_4	15 h, 5 °C	2.83
A8	8.5 wt% H_3PO_4	5 °C	150 V	15 V.s ⁻¹	8.5 wt% H_3PO_4	25 h, 5 °C	2.83
A9	8.5 wt% H_3PO_4	5 °C	150 V	15 V.s ⁻¹	8.5 wt% H_3PO_4	63 h, 5 °C	2.83
A10	8.5 wt% H_3PO_4	5 °C	150 V	15 V.s ⁻¹	8.5 wt% H_3PO_4	15 h, 5 °C	1
A11	8.5 wt% H_3PO_4	5 °C	150 V	15 V.s ⁻¹	8.5 wt% H_3PO_4	15 h, 5 °C	14.4
A12*	8.5 wt% H_3PO_4	5 °C	150 V	15 V.s ⁻¹	8.5 wt% H_3PO_4	15 h, 5 °C	52.3

* Amostra anodizada por 10 min.

3.1.4 Técnicas de Análise

3.1.4.1 Análises por Microscopia

3.1.4.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Com o objetivo de analisar a morfologia e a estrutura da superfície dos filmes de alumina anodizada, a partir do Al *Bulk* e dos filmes finos de Al depositados sobre Si foram realizadas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) *JEOL* modelo *JSM 6060* foram realizadas no Centro de Microscopia (CME) da UFRGS. Inicialmente, foi depositada sobre a superfície da alumina uma camada de Au com espessura variando de 10 e 20 nm para permitir a aquisição das imagens, tendo em vista que a alumina formada é isolante elétrica. Durante as medidas foi utilizada uma tensão de aceleração do canhão de elétrons de 20 kV.

3.1.4.1.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Foram realizadas análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) da marca *JEOL* modelo *XXX* localizado no CME da UFRGS. A preparação das amostras foi seguindo a metodologia desenvolvida na referência [49]. As imagens foram adquiridas usando uma tensão de 200 kV.

3.1.4.1.3 Microscopia de Força Atômica (MFA)

A caracterização por Microscopia de Força Atômica (MFA) foi realizada no Laboratório de Magnetismo (LAM) do IF-UFRGS, usando um microscópio marca *Digital Instruments* modelo *Nanoscope III* no modo contato intermitente.

3.1.4.2 Difração de Raios X

As análises de Difração de Raios X (DRX) foram realizadas no IF-UFRGS e no CME da UFRGS nos difratômetros *Siemens D500* e *X'Pert MRD Philips*. Os difratogramas foram obtidos no modo de reflexão *Bragg-Brentano*, usando radiação de CuK_α ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$), utilizando um passo angular de $0,05^\circ$.

3.1.4.3 Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS)

As medidas de RBS foram realizadas no acelerador Tandetron 3MV, localizado no Laboratório de Implantação Iônica IF-UFRGS. Foi usado um feixe de íons de He⁺ com 1.6 MeV, com os detectores posicionados a 15° em relação ao feixe de íons.

3.1.4.4 The dual-beam focused-ion-beam (FIB)

O *dual-beam focused-ion-beam* (FIB), localizado no INMETRO no Rio de Janeiro, foi usado para preparar e analisar as amostras de filmes finos de Al/Si em corte transversal. O corte transversal das amostras foi preparado com um feixe de íons de Ga⁺ com tensão de 30kV. As imagens de HRSEM foram realizadas com um microscópio acoplado ao sistema de FIB, com aceleração de elétrons de 10kV.

3.1.4.5 Caracterização Dimensional dos Poros

O processo de contagem e caracterização dimensional dos nanoporos a partir do Al Bulk e dos filmes finos de Al foi realizado através do software *ImageJ*^{*}. Na Figura 12, para ilustrar o uso deste software, mostramos as etapas do processo. Inicialmente, usando o software *Adobe Photoshop CS2*[†], é escolhida uma imagem obtida pelo MEV. Após, uma área foi selecionada a fim de aumentar a clareza da imagem. Posteriormente, a imagem selecionada é transformada em tons de preto e branco e aumentado o contraste. Após esse procedimento com o *ImageJ*, aproximamos os poros às elipses e obtivemos uma matriz, contendo informações como: o número de poros por unidade de área, e o maior e o menor diâmetro da elipse. Com base nesta seqüência, é possível obter um histograma de distribuição de tamanhos e completar a caracterização estrutural da densidade de poros e diâmetro médio.

* Software free obtido a partir do site: <http://rsbweb.nih.gov/ij/>

† Software licenciado, maiores detalhes ver em: <http://www.adobe.com/products/photoshop/photoshop/>

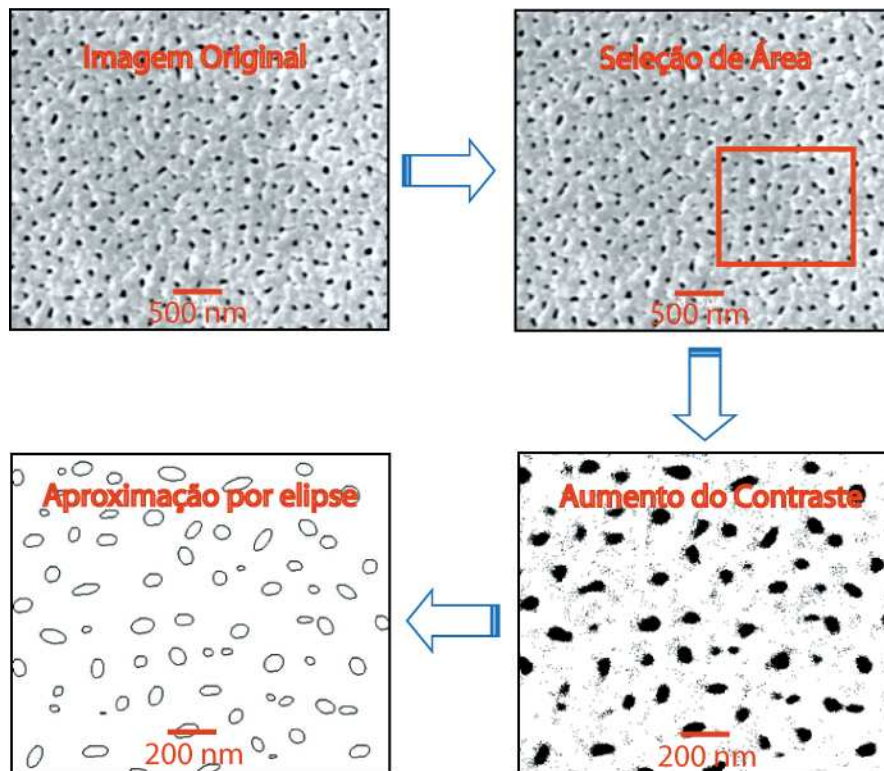


Figura 12: Etapas do processo de tratamento das imagens de MEV para contagem e caracterização dimensional dos nanoporos. O exemplo da figura mostra o processo realizado para a amostra F4.

3.2 Resultados e Discussões

3.2.1 Al Bulk

3.2.1.1 Efeito da Preparação do Substrato de Al na Estrutura da Alumina

Como já foi discutido anteriormente, a formação de nanoestruturas altamente ordenadas a partir da anodização do Al está diretamente relacionada à preparação prévia do metal. Alguns aspectos importantes foram descritos na seção 3.1.5 e serão mais aprofundados ao longo dessa seção, com base em nossos inéditos dados experimentais.

A Figura 13a e a Figura 13b mostram uma comparação através de medidas de DRX entre o Al Bulk sem tratamento térmico (*TT*) e com *TT* respectivamente. O Al adquirido para realização dos experimentos de anodização apresenta picos estreitos e bem definidos nos planos cristalinos (111), (200), (220), (311) e (400), característicos do metal policristalino. É possível observar que a intensidade do plano (200) apresenta um aumento significativo após a realização do *TT*, assim como, o plano (111) em menor proporção. Foi observado também um estreitamento do pico (111) após a realização do processo de *TT*. Os demais planos, por consequência, também apresentaram uma diminuição na sua intensidade e na largura dos picos. Esse resultado indica que o tamanho médio dos grãos de Al teve um aumento após a realização do processo de *TT*. Esse efeito está associado a um relaxamento da estrutura dos grãos de Al, aliviando o *stress* da estrutura e, como consequência, aumentando o tamanho dos grãos.

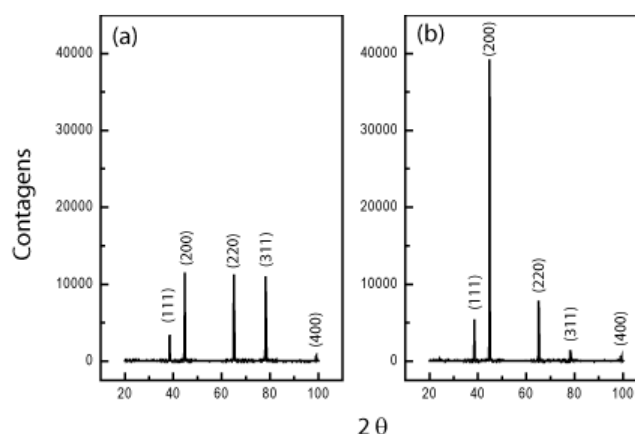


Figura 13: Difrátogramas do Al Bulk comercial onde em (a) resultado sem a realização de *TT* e em (b) com a realização de *TT*.

A Figura 14 mostra as micrografias comparando as amostras de Al preparadas sob diferentes condições de polimento e *TT*. A amostra de Al (1) sem polimento e sem *TT* apresentou, após a anodização (2), uma morfologia altamente desordenada de poros com diferenças significativas no tamanho e na forma dos poros. Com a realização de polimento mecânico na superfície do Al (3), antes da anodização, a estrutura da alumina formada (4) foi modificada. Os poros apresentaram uma maior regularidade em tamanho e forma. Contudo, os defeitos da superfície do Al (3) anteriores à anodização ainda podem ser observados. Uma forma de minimizar os defeitos da superfície foi através da realização de eletropolimento (5). Com uma superfície livre de defeitos, o processo de anodização é favorecido, facilitando a formação de uma estrutura (6) com maior organização de poros, se comparada com as demais estruturas. A realização de *TT* para minimizar o *stress* e a tensão interna, intrínsecos entre os grãos de uma chapa de Al comercial, e o aumento do tamanho dos grãos, facilita a auto-ordenação da alumina (7).

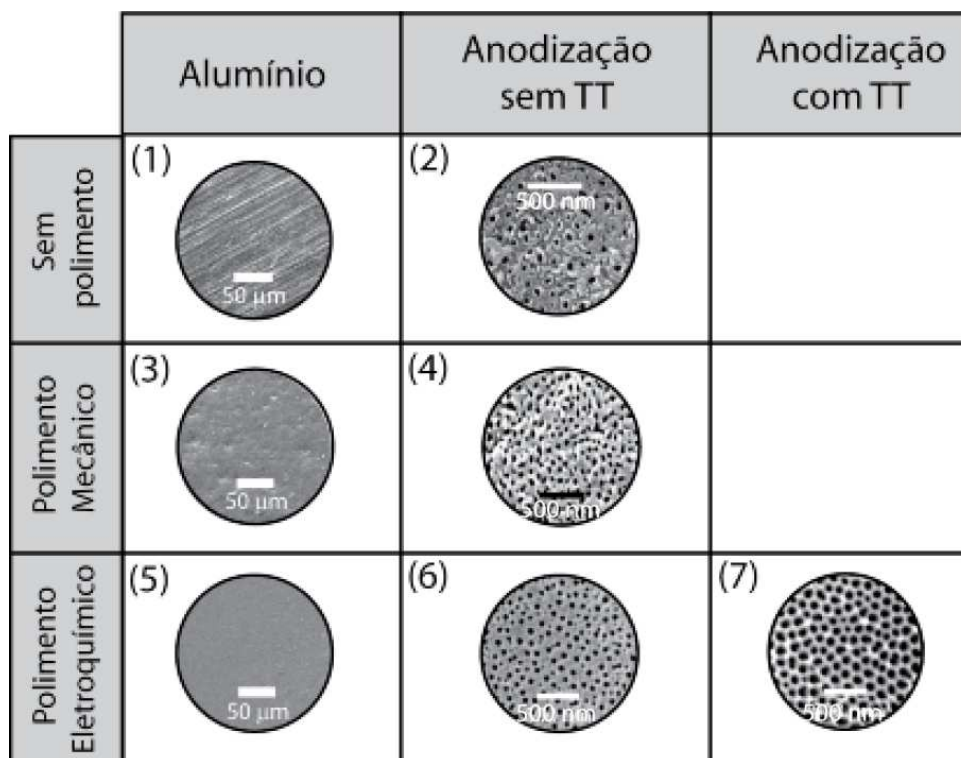


Figura 14: Esquema comparando a estrutura da alumina anodizada formada em função do tipo de polimento e da realização de *TT*.

3.2.1.2 Alumina Auto-Organizada

Com a realização das etapas de preparação do Al, conforme descrito anteriormente, o processo de auto-organização da alumina porosa foi facilitado. Esse fenômeno pode ser

observado na Figura 15a-c, onde as três amostras de Al *Bulk* comercial passaram pelas etapas de *TT* e polimento mecânico, seguido de polimento eletroquímico, após anodizadas em três diferentes condições, conforme descritas na Tabela 3. As amostras A1, A2 e A3 apresentaram uma alta-organização na estrutura e na forma dos poros formados, com D_p de $26,4\pm 3,3$ nm, $51,7\pm 2,5$ nm e 135 ± 5 nm respectivamente. O cálculo do D_p foi realizado a partir da distribuição da Figura 15d, usando uma aproximação Gaussiana mono-modal para as amostras A1 e A2, e bi-modal para a amostra A3. O valor médio de D_p e o desvio padrão foram retirados da largura à meia-altura da aproximação realizada.

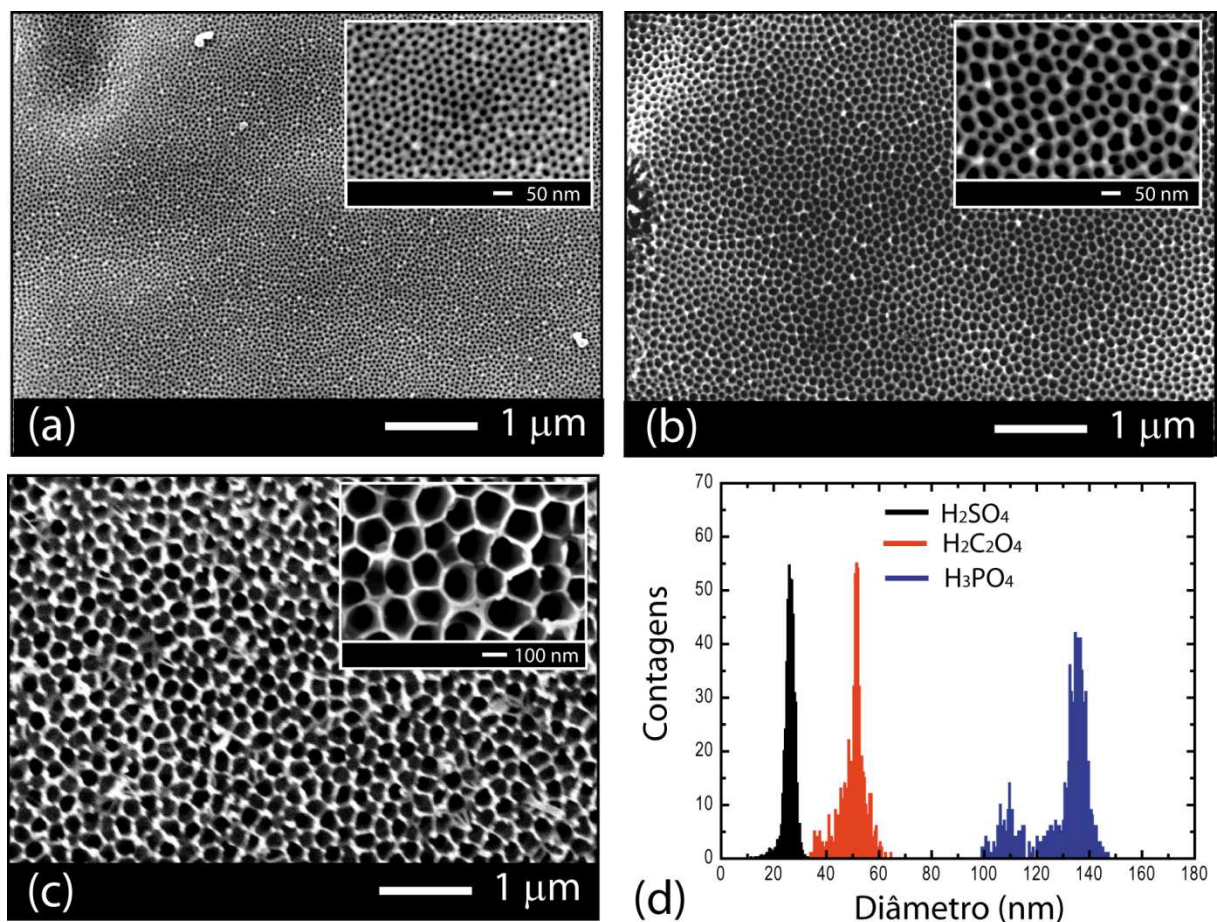


Figura 15: Imagens de microscopia da superfície da alumina auto-organizada das amostras (a) A1, (b) A2 e (c) A3. No detalhe de cada imagem há um aumento para facilitar a visualização da estrutura formada. Em (d), é mostrado um gráfico de distribuição do diâmetro dos poros para as três diferentes condições de anodização.

Os resultados obtidos são totalmente condizentes com os reportados na literatura [40,41,42,43,44,34]. Uma única sutil diferença foi a distribuição bi-modal encontrada para o D_p da amostra A3. Esse efeito pode ainda não ter sido observado, pois anodizações em H₃PO₄ não foram tão reportadas na literatura como anodizações em H₂SO₄ e H₂C₂O₄. Outro

importante aspecto que nos chamou atenção é o fato de que a quase totalidade dos trabalhos publicados na literatura especializada, realiza a etapa de *etching* conforme a descrição de A. P. Li *et al.* [42], usando uma solução de 5% de H_3PO_4 com temperatura variando entre 30 e 45°C, por aproximadamente 10% do tempo total do processo de anodização.

O efeito da distribuição bi-modal para o D_p da amostra A3 e o fato de anodizações em H_3PO_4 não serem muito exploradas na literatura existente, assim como a influência da mudança nas condições de *etching* na cinética de dissolução da alumina remanescente nos poros, fez com que investigássemos mais a fundo esses aspectos.

3.2.1.3 Efeito observado no processo de anodização

Primeiramente, investigamos a estrutura da alumina porosa formada sem a realização de *etching*, cujo resultado pode ser observado na Figura 16, referente à amostra A4. A estrutura de poros formados apresentou uma formação irregular em relação à forma e ao tamanho dos poros. O D_p medido foi de 82 ± 12 nm, valor abaixo do esperado para essa condição de anodização. Esse resultado já era esperado, tendo em vista que o processo de *etching* é realizado com o objetivo de remover parte da alumina remanescente no interior dos poros [44], aumentando em até 15% seu tamanho quando realizado na condição padrão (5% H_3PO_4 , entre 30 e 45°C) já descrito na literatura [42]. Em anodizações previamente descritas [42], o D_p para essa condição de anodização, seguido de *etching*, seria de 180 nm.

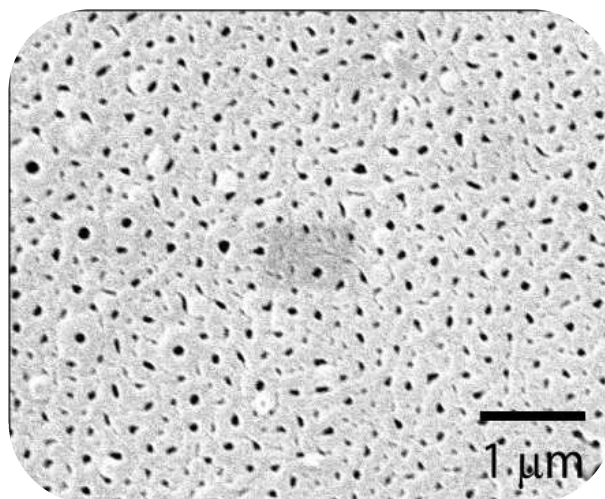


Figura 16: Imagem de MEV da amostra A4 anodizada em H_3PO_4 sem a realização de *etching*.

Para estudar a cinética de dissolução da alumina remanescente no interior dos poros, tivemos que mudar as condições pré-estabelecidas, pois a velocidade de dissolução mostrou-

se muito elevada, não permitindo assim um estudo mais detalhado. Assim sendo, baixamos a temperatura do *etching* para 5°C, mantendo a amostra na mesma solução de anodização; maiores detalhes estão descritos na Tabela 3.

A Figura 17a-d mostra uma seqüência de imagens de MEV da amostra A5. Foi observado que, nas bordas da amostra, a estrutura de poros era diferente da estrutura do centro da amostra após a realização de 1h de *etching* a 5°C, como mostra o esquema da Figura 17a e a imagem de MEV da Figura 17b. A Figura 17c mostra a estrutura de poros formada no centro da amostra, apresentando características semelhantes à da amostra A4 (ver no detalhe da Figura), porém com D_p de 86 ± 5 nm. O aumento de 5% do valor de D_p é em decorrência de 1h de *etching* após a anodização. Por outro lado, a estrutura da borda da amostra após a realização do *etching* era completamente diferente, como pode ser observado na Figura 17d. O D_p aumentou para 105 ± 10 nm e a morfologia apresentou um aspecto onde representava que “uma camada estivesse sendo dissolvida”.

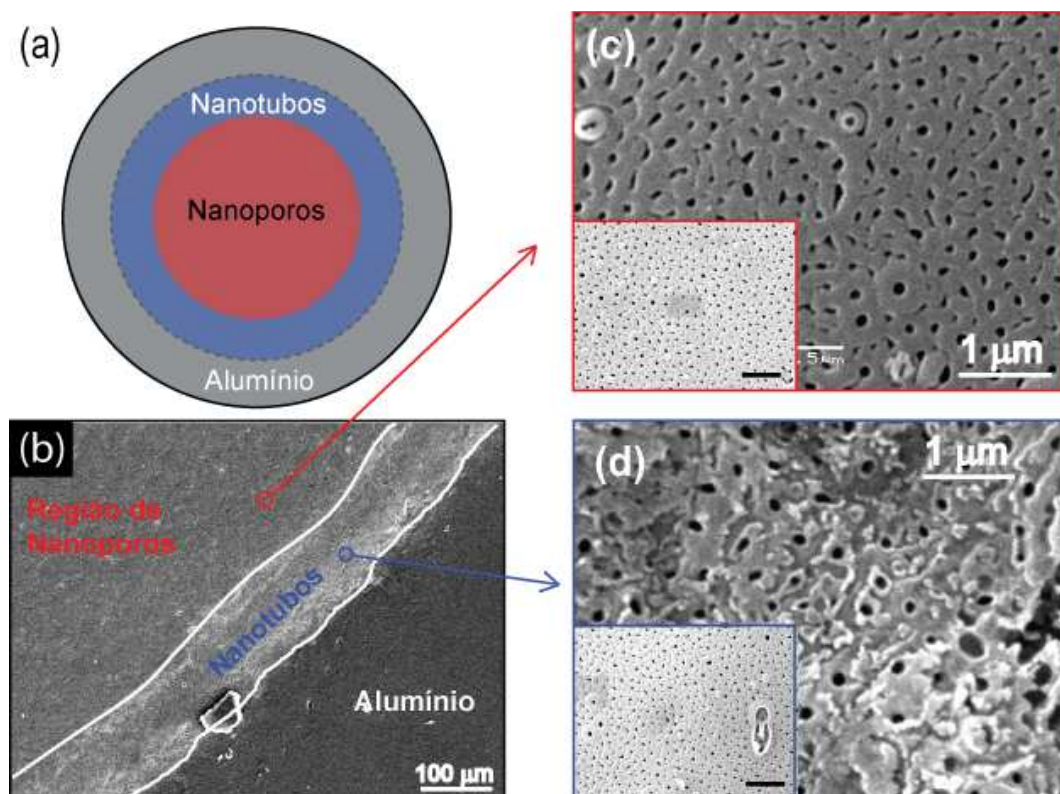


Figura 17: Seqüência de imagens mostrando a diferença entre a borda e o centro da amostra A5, onde: (a) apresenta um esquema global da amostra, (b) uma imagem de MEV detalhando a borda da amostra, (c) e (d) são aumentos do centro e da borda da amostra A5 respectivamente. A escala dos detalhes das imagens contidos em (c) e (d) equivale a 1 µm.

3.2.1.4 Tempo de Etching

Em decorrência do resultado obtido, o tempo de *etching* foi aumentado, com o intuito de verificar o efeito da dissolução da superfície da alumina formada durante a anodização. A Figura 18 mostra uma comparação entre a borda e o centro das amostras A4, A5, A6, A7, A8 e A9 em função do aumento no tempo do *etching*. É notório que a estrutura da borda e do centro da amostra é modificada com o aumento do tempo de *etching*. Na região do centro da amostra, o aumento do tempo de *etching* alarga os poros, mudando o D_p de 82 nm (A4) para 200 nm (A9). Esse efeito acontece, pois na parede dos poros ocorre à formação de uma camada híbrida de alumina, que é facilmente dissolvida durante o processo de *etching* [48]. Na região da borda da amostra, ocorre uma alteração significativa da estrutura da alumina. A estrutura inicialmente de nanoporos foi se modificando com o aumento do tempo de *etching*, alterando sua morfologia para uma estrutura de nanotubos. Esse resultado só foi observado quando realizado *etching* a temperaturas menores que 10°C, se não, a camada de nanotubos da borda é completamente dissolvida.

A diferença na estrutura da alumina formada no centro e na borda da amostra pode ser explicada pelo aumento das linhas de campo elétrico \vec{E} na borda da amostra. Esse efeito aumenta significativamente a densidade de corrente (j), modificando a taxa de anodização, ou seja, a formação da alumina na borda é maior em relação à formação da alumina centro da amostra.

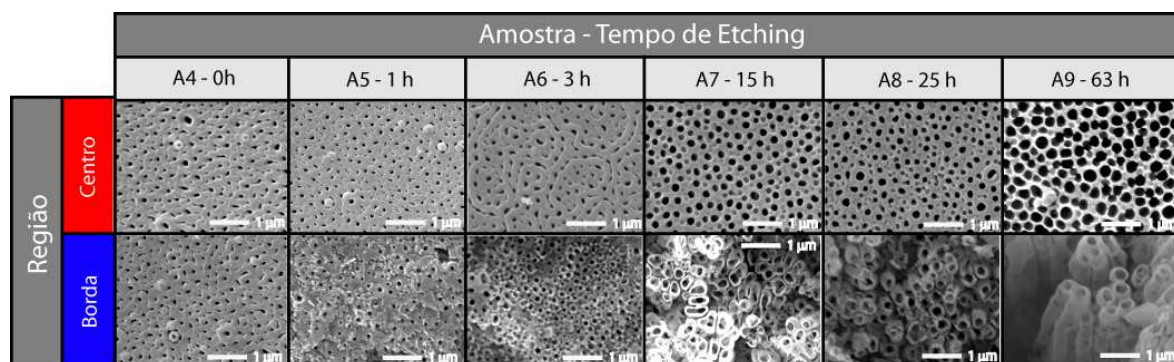


Figura 18: Imagens de MEV das amostras A4, A5, A6, A7, A8 e A9 anodizadas por 2h mostrando as diferenças na estrutura da alumina no centro e na borda da amostra em função do tempo de *etching*.

A Figura 19a mostra em detalhes a célula hexagonal da alumina identificando exatamente o ponto tríplice da junção entre as células vizinhas (ver seta branca). Com o aumento de j na borda da amostra, a célula hexagonal da alumina expande numa velocidade

maior em relação às células da alumina do centro da amostra, formando uma estrutura mais frágil e com maior número de defeitos. A maior parte dos defeitos está localizada no ponto tríplice da junção (seta branca) da alumina, onde ocorre a formação da alumina hidratada ($\text{Al}(\text{OH})_3$ ou AlOOH), em maior quantidade que no interior do poro. A junção tripla da célula hexagonal torna-se, portanto, um ponto onde ocorre preferencialmente a dissolução da alumina durante o *etching*, como pode ser visto na Figura 19b.

A Figura 19c e Figura 19d mostram imagens de MEV do corte transversal das regiões de nanoporos e nanotubos, respectivamente, revelando que a estrutura da parede dos tubos e dos poros formada é uniforme e contínua. Após 2h de anodização, foi obtido um comprimento de poros de $8.3 \mu\text{m}$ ($1.1 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$) enquanto que em 10 min de anodização foram obtidos tubos com $2 \mu\text{m}$ ($3.3 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$) de comprimento, significando um aumento de três vezes da taxa de anodização da borda em relação ao centro da amostra. Nos detalhes da Figura 19c e Figura 19d, é possível ver claramente que a estrutura de poros está conectada da base até o topo, enquanto que os tubos apresentam conexão apenas pela base de alumina barreira.

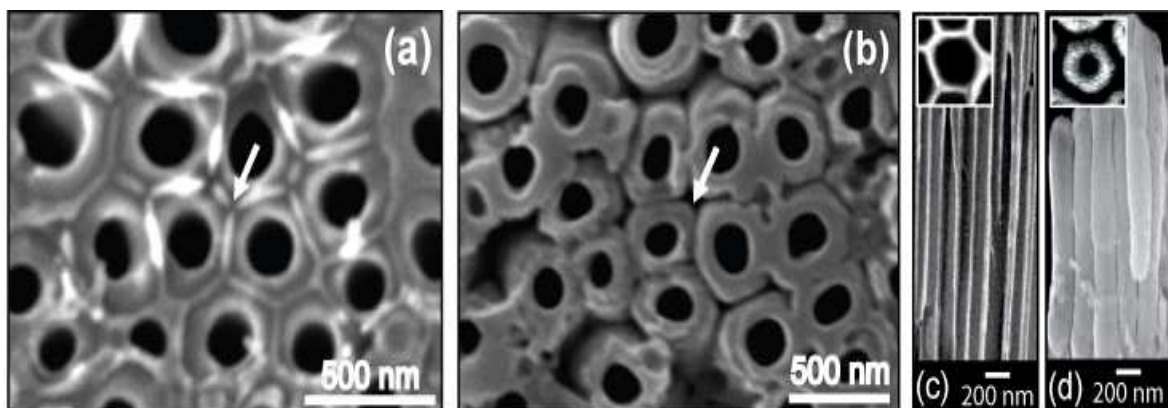


Figura 19: (a) Região de nanotubos mostrando o ponto de junção tripla da célula hexagonal onde existem defeitos acumulados. (b) Região nanotubular onde o excesso de alumina foi removido após a realização de *etching*. Em (c) e (d), imagens de MEV de um corte transversal dos nanoporos e dos nanotubos, respectivamente. Os detalhes de (c) e (d) mostram a amplificação de um poro e de um tubo.

3.2.1.5 Efeito da Geometria do Sistema de Anodização na Estrutura Formada

O efeito de borda, sugerido para explicar a diferença de morfologia no centro e na borda da amostra, foi avaliado de duas diferentes maneiras; uma teórica e outra experimental. Do ponto de vista teórico, foi usado um software [47] para simular de forma qualitativa as linhas equipotenciais e as linhas de campo elétrico entre dois eletrodos paralelos (capacitor), com a mudança da razão entre as suas áreas.

A Figura 20 mostra três diferentes sistemas, compostos por duas placas paralelas, representando o eletrodo de Al e o eletrodo de Pt. Na simulação realizada, a área do eletrodo de Pt foi mantida constante nos três casos e a área do eletrodo de Al foi variada para simular o efeito de borda. A Figura 20a representa o sistema com as áreas dos eletrodos iguais (1:1). Nessa simulação, é possível ver que as linhas equipotenciais (em azul) são paralelas entre si apresentando uma pequena distorção nas bordas dos eletrodos; efeito similar ocorre com as linhas de campo elétrico (em preto). O aumento da razão entre Pt/Al aumentou proporcionalmente a distorção das linhas equipotenciais e de campo elétrico, modificando principalmente a quantidade de linhas de campo nas bordas do Al, como pode ser observado na Figura 20b e Figura 20c.

Essa simulação, na nossa visão, mostra de maneira qualitativa o efeito de borda que havíamos proposto anteriormente para explicar o efeito observado nas extremidades das amostras anodizadas.

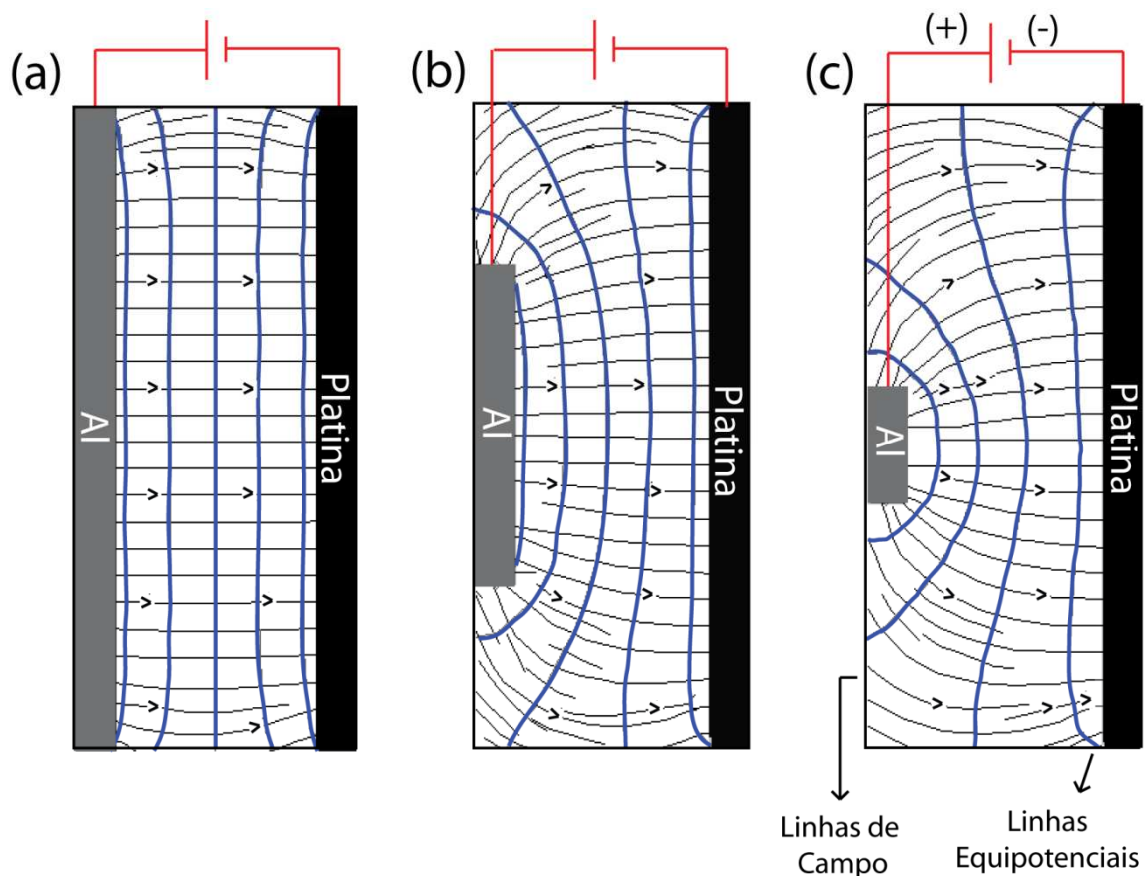


Figura 20: Simulação qualitativa das linhas equipotenciais (em azul) e de campo elétrico (em preto) de um capacitor paralelo representado a mudança da relação de Pt/Al do sistema de anodização. A relação de Pt/Al aumenta de (a) para (c).

Como foi descrito na seção 3.1.2, os dois sistemas de anodização montados para a realização desse trabalho permitem modificar a razão entre as áreas dos eletrodos. Com isso, foi possível estudar experimentalmente o efeito de borda verificado nas amostras A5, A6, A7, A8 e A9 (razão de Pt/Al = 2,83) e também na simulação qualitativa de linhas equipotenciais e de campo elétrico.

A Figura 21 mostra a densidade de corrente (j) medida em função do tempo de anodização para quatro diferentes razões de área entre Pt/Al (1, 2,83, 14,4 e 52,83), referentes às amostras A10, A7, A11 e A12, respectivamente. Com o aumento da razão de Pt/Al, a j aumenta significativamente de 5 mA.cm⁻² (curva 1) para 190 mA.cm⁻² (curva 4), devido à mudança do processo de anodização passando de **MA** (A10) para **HA** (A12). Na amostra A10, referente à curva 1, o valor de j (5 mA.cm⁻²) está dentro da faixa de valores esperados para um processo de **MA** [44]. Aumentando a razão da Pt/Al (amostras A7 e A11), ocorreu um aumento de j e foi observado a formação de nanoporos no centro da amostra e nanotubos na borda. Nas condições de anodização das amostras A7 e A11, a j na borda é maior que no centro da amostra acarretando no aumento médio do valor total de j , como pode ser observado nas curvas 2 e 3. Para a amostra A11 (Pt/Al=14.4) o valor de j chega a 50 mA.cm⁻², dez vezes maior que na amostra A10 (Pt/Al=1). Esse resultado sugere que no centro da amostra prevalece o processo de **MA**, enquanto que na borda prevalece o processo de **HA**.

Para a razão de Pt/Al de 52,3 (A12), a j teve um aumento significativo, estabilizando em 190 mA.cm⁻², valor típico do processo de **HA** [33,34]. Com isso, ocorreu a formação de nanotubos em toda superfície da amostra. A diferença no mínimo local da j , especialmente para a curva 4 em relação as demais curvas, é devido ao fato de o campo elétrico ser muito mais intenso na superfície da amostra no processo de **HA** do que no processo de **MA**, aumentando a temperatura da amostra durante a anodização, podendo gerar um colapso da camada de alumina. Esse efeito explica porque a amostra A12 só foi anodizada por apenas 10 min.

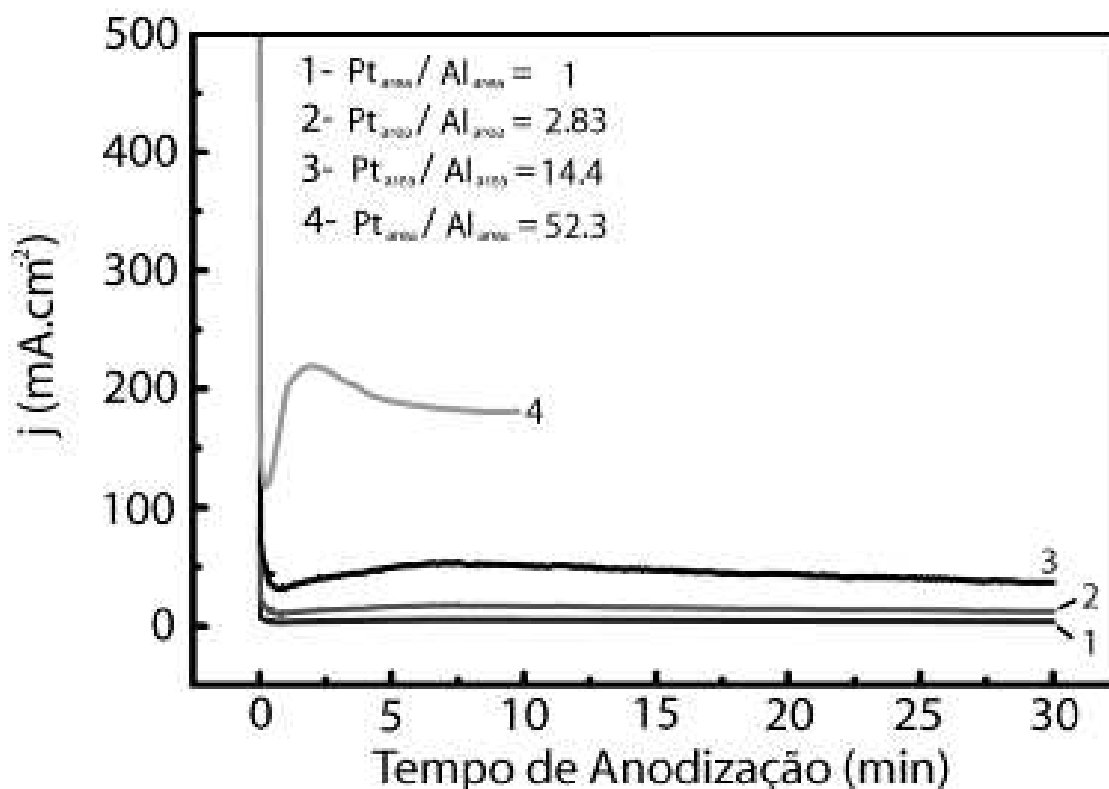


Figura 21: Densidade de corrente (j) em função do tempo de anodização para as amostras A10, A7, A11 e A12.

Com o aumento da razão de Pt/Al, foi possível controlar a estrutura da superfície da amostra de nanoporos a nanotubos de alumina, mantendo constante o potencial aplicado. A Figura 22 mostra a variação linear da cobertura superficial de nanoporos a nanotubos, em função da razão de Pt/Al. Com uma razão de Pt/Al = 1, apenas nanoporos são formados na superfície da amostra, representando 100% da cobertura de nanoporos, ocorrendo apenas o processo de **MA**. Quando aumentamos a razão de Pt/Al para valores de 2.83 até 45, ocorre uma mistura de **MA** e **HA** sendo encontradas duas regiões distintas na amostra; no centro nanoporos e nas bordas nanotubos. Quando a razão de Pt/Al foi maior que 45, nanotubos são formados em toda a superfície da amostra, representando 100% da superfície de nanotubos, e a partir desse ponto, apenas o processo de **HA** ocorreu.

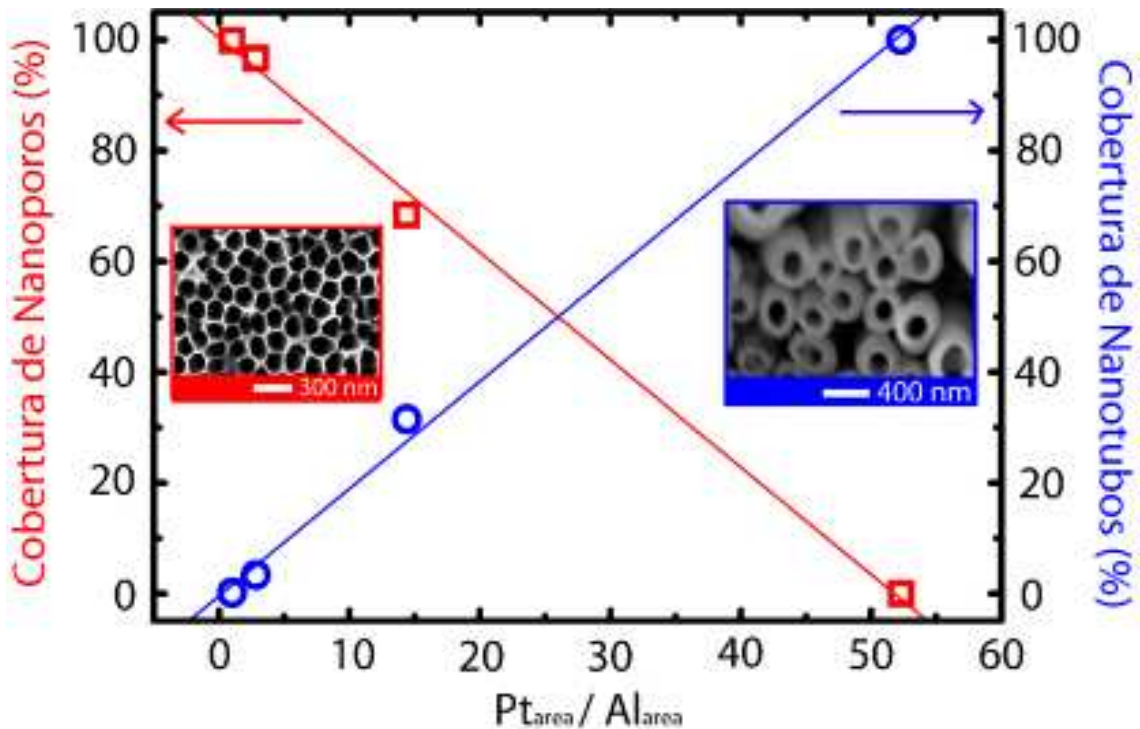


Figura 22: Cobertura de nanoporos e nanotubos na superfície da amostra em função da razão de Pt/Al. A esquerda do gráfico (em vermelho), a porcentagem de nanoporos na superfície da amostra e a direita do gráfico (em azul), a porcentagem de nanotubos na superfície da amostra.

3.2.2 Aplicações da alumina porosa

Como foi mostrado ao longo deste capítulo, o processo de formação de anodização para a formação de nanoestruturas de alumina possibilita a fabricação de templates altamente organizados e com inúmeras possibilidades de aplicações. O desenvolvimento apresentado abre diferentes campos de aplicações para sistemas nanoestruturados. Como forma de mostrar uma potencial aplicação para a alumina nanoestruturada, realizamos uma série de experimentos, cujos resultados serão apresentados nesta seção.

3.2.2.1 Superfície Superhidrofóbica

Nessa seção serão apresentados resultados sobre superfícies superhidrofóbicas, obtidas através do uso de nanoestruturação do Al, usando o processo de anodização discutido anteriormente. Além da anodização do Al, foram desenvolvidas duas etapas de funcionalização química da superfície do Al.

Os resultados que serão mostrados no decorrer dessa seção foram obtidos através da parceria com o laboratório de *Laser & Óptica* do IF-UFRGS e com o laboratório de Físico-Química de Superfícies do IQ-UFRGS.

A Figura 23 mostra um esquema da seqüência de processos desenvolvidos para tornar a superfície do Al superhidrofóbica. Inicialmente, o Al passou por um processo de polimento mecânico, a fim de tornar a superfície livre de defeitos. Em seguida foi realizado um *etching* químico numa determinada condição, onde a superfície ficou com uma textura em escala micrométrica. Após, a amostra foi anodizada com intuito de formar uma estrutura nanométrica sobre a estrutura micrométrica. Após as etapas de micro e nanotexturização, a superfície foi tratada inicialmente com silano e posteriormente com Politetrafluoretileno (PTFE).

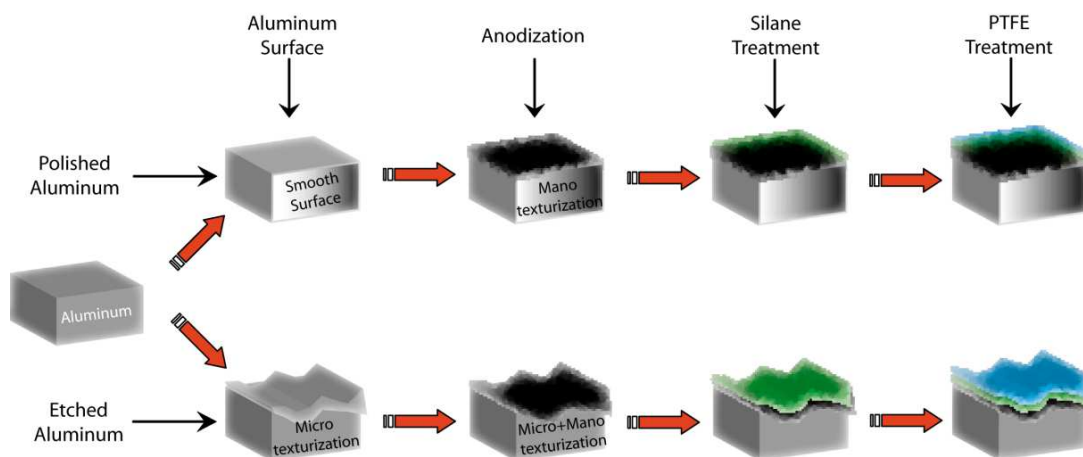


Figura 23: Etapas do processo de preparação do Al para tornar a superfície superhidrofóbica.

A Figura 24a-i mostra uma seqüência de imagens de MEV dos processos de micro e nanotexturização, seguidos de funcionalização química com silano e PTFE. Figura 24a mostra a superfície do Al sem nenhum tipo de tratamento, enquanto que a Figura 24b e Figura 24c mostram a superfície após polimento mecânico e microtexturização respectivamente. Após as amostras polidas e a microtexturizadas, foram anodizadas e os resultados desse processo podem ser observados nas Figura 24d e Figura 24e. Cabe salientar que a camada de alumina formada durante a anodização apresentou uma espessura de 9 μm com nanoporos com D_P de ~ 180 nm, enquanto que a camada microtexturizada apresentou um camada de ~ 80 μm (Figura 24f e Figura 24g). Após o processo de funcionalização química com silano e PTFE, a superfície dos nanoporos foi modificada, apresentando uma nanoestruturação diferenciada,

como pode ser observado nas Figura 24h e Figura 24i. Essa mudança está relacionada, provavelmente, à polimerização dos radicais de CF_2 do PTFE que entrou na estrutura porosa, alterando assim a morfologia.

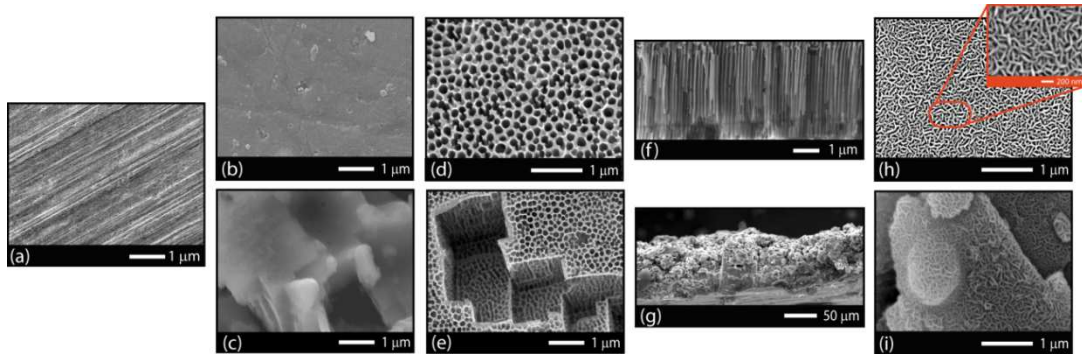


Figura 24: Sequência de imagens de MEV das diferentes etapas do processo de micro e nanotexturização seguido das etapas de funcionalização química com silano e PTFE.

A Figura 25 mostra uma seqüência de imagens de microscopia ótica da gota da água sobre a superfície do Al, com as diferentes etapas do processo desenvolvido. A primeira linha da Figura 25 mostra o efeito da funcionalização apenas com silano sobre o Al com polimento, com polimento mais anodização, com microtexturização, e com micro + nanotexturização para o ângulo de contato da gota da água sobre a superfície. O ângulo de contato da gota da água com a superfície aumenta a cada processo realizado, atingindo um valor de $151^{\circ} \pm 2^{\circ}$ para a amostra que passou por todas as etapas do processo. Na segunda linha, está mostrado o efeito da funcionalização com silano+PTFE sobre o Al com polimento, com polimento mais anodização, com microtexturização e com micro + nanotexturização para o ângulo de contato da gota da água sobre a superfície. O ângulo de contato da gota da água com a superfície aumenta a cada processo realizado, atingindo um valor de $165^{\circ} \pm 2^{\circ}$ para a amostra que passou por todas as etapas do processo. Cabe salientar que este processo também induz uma histerese angular extremamente baixa (sentido dinâmico), ou seja, uma inclinação de 1° da superfície é suficiente para que a gota da água role sobre a mesma.

Uma superfície é considerada superhidrofóbica no sentido estático quando o ângulo de contato da água for superior a 150° . Portanto, os resultados apresentados mostram claramente que a combinação das etapas de micro e nanotexturização com a funcionalização com silano + PTFE torna a superfície do Al superhidrofóbica tanto no sentido estático como no sentido dinâmico.

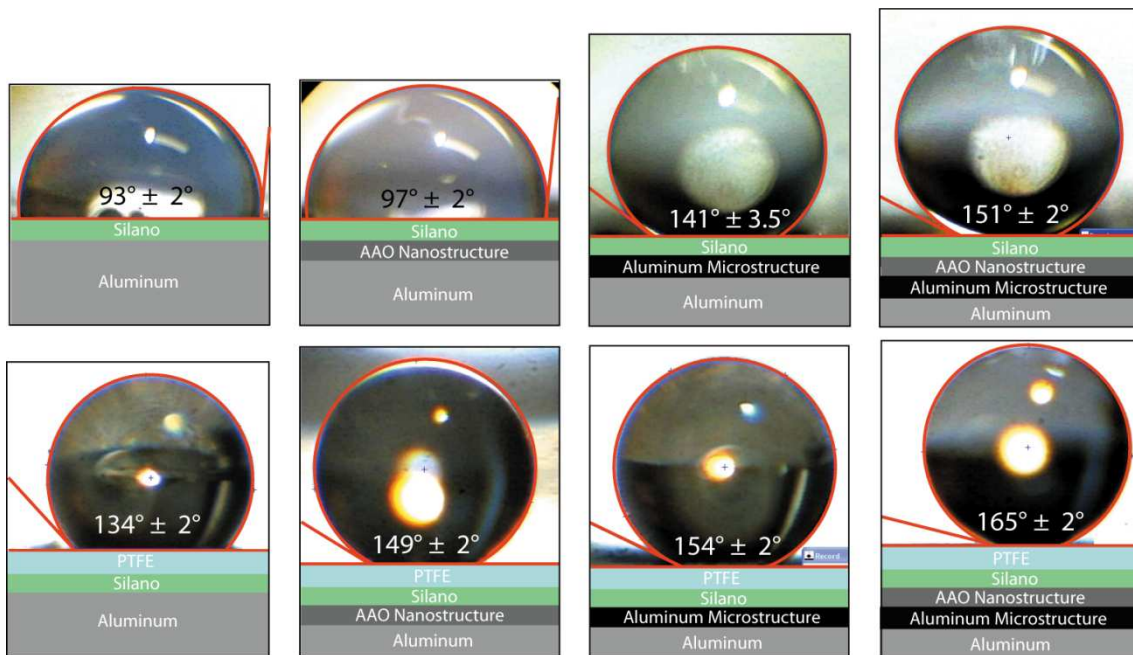


Figura 25: Sequência de imagens de microscopia ótica da gota da água sobre a superfície do Al, tratado com diferentes condições.

4. ANODIZAÇÃO EM FILMES FINOS DE Al

4.1 Breve revisão histórica

A anodização em filmes de Al foi iniciada com o objetivo de expandir as possibilidades de aplicações das membranas porosas auto-ordenadas de alumina. No início dos anos 2000, surgiram as primeiras publicações científicas relatando anodização em filmes de Al [50,51,52,53,54,55] para formação de nanoporos de Al_2O_3 . Estudos iniciais mostraram que as condições experimentais (potencial aplicado, concentração do eletrólito de anodização e do *etching*, temperatura, entre outras) para formar nanoporos ordenados, a partir de filmes de Al, eram semelhantes às usadas em Al *Bulk*. Inicialmente, foi verificado que a estrutura formada não apresentava a mesma estrutura ordenada da alumina formada a partir do Al *Bulk*, porém as dimensões dos poros como a D_{int} e o D_p eram semelhantes. O motivo da diferença na auto-formação ordenada pode ser explicado por três importantes diferenças entre filmes de Al e Al *Bulk*:

- Na grande maioria dos casos, os filmes estudados tinham espessuras variando de 0,5 a 5 μm . Portanto, os tamanhos médios dos grãos dos filmes de Al, em comparação aos grãos do Al *Bulk* eram relativamente menores. Como foi discutido na seção 3.1.5.1, o tamanho dos grãos influencia de forma direta na auto-ordenação dos nanoporos [42,48,50];
- Foram observadas mudanças nos mecanismos de formação de nanoporos em filmes de Al comparado ao Al *Bulk*, devido ao aumento do número de interfaces presentes no sistema. Em Al *Bulk* anodizado, existe apenas a interface $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Al}$, enquanto que em filmes de Al, o sistema é composto por mais de uma interface, $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Al} / \text{Substrato}$ [56];
- A formação de *voids* na interface $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Substrato}$ acarretando na inversão da camada barreira. Na Figura 26, está mostrado tal efeito onde é possível ver com o aumento do tempo de anodização (sequencia de imagens da esquerda para a direita) começam a aparecer pequenos *voids* (espaços vazios) entre a camada barreira e a

interface. Esse efeito provoca um aumento do *stress* na interface (filme/substrato) diminuindo a adesão da camada porosa ao substrato e a inversão da camada barreira (ver flechas y e y').

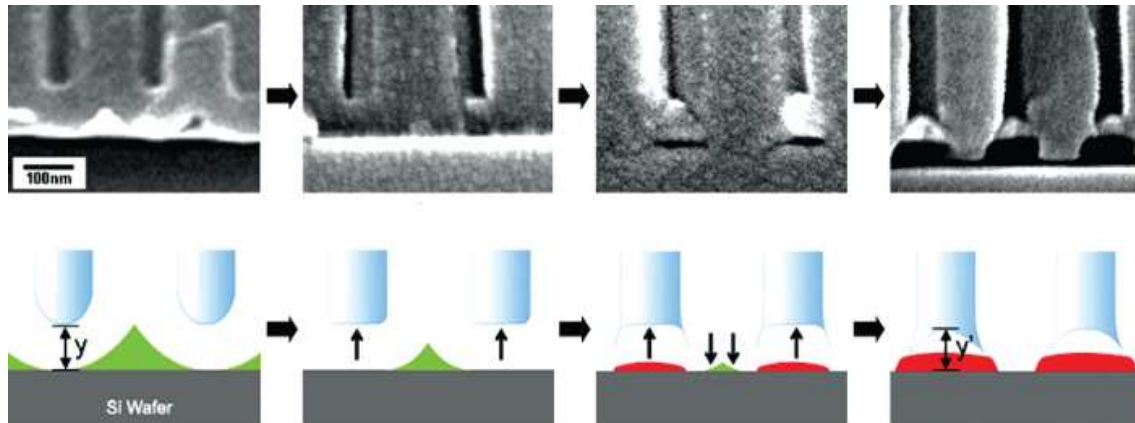


Figura 26: Seqüência de imagens de MEV de filmes finos de Al sobre Si num corte transversal (topo) e abaixo uma seqüência de desenhos representando o efeito de inversão da camada barreira [56].

Uma das aplicações de maior potencialidade para as matrizes de alumina, a partir de filmes de Al sobre Si, é a fabricação de moldes para ordenar estruturas com dimensões nanométricas como, por exemplo, o crescimento de nanofios [57] e nanotubos [58] com alta razão de aspecto* no interior dos nanoporos. Por outro lado, a fabricação de moldes para *nanodots* [59] exige a diminuição na espessura da alumina para facilitar o crescimento e aumentar a precisão no controle do diâmetro e da forma dos *nanodots*. Entretanto, reduzir demasiadamente a espessura da camada de Al gera uma série de dificuldades. No caso específico de filmes de Al sobre Si, quando o Al é totalmente consumido (transformado em Al_2O_3) o processo de anodização continua no Si. Como consequência, uma camada amorfa de SiO_2 é formada abaixo da camada de alumina. Esse efeito gera um *stress* adicional na interface, devido à expansão do SiO_2 . O aumento no tempo de anodização induz modificações importantes no sistema, devido à expansão do SiO_2 , que altera a estrutura da alumina porosa.

Os avanços nos estudos envolvendo anodização em filmes de Al para formação de matrizes porosas de alumina eram evidentes. Em 2002, *Zhijun Sun* e seus colaboradores [48] publicaram um artigo mostrando a formação de nanoporos de alumina altamente ordenados sobre silício, usando *photoresist* como *template* (ver Figura 27a e Figura 27b) para induzir a anodização em pontos específicos da amostra. O *photoresist* é aplicado de modo a “marcar” a

* Relação entre o comprimento e o diâmetro do nanotubo e/ou nanofio.

amostra em determinados pontos para induzir uma anodização preferencial nos pontos previamente marcados.

A Figura 27c mostra uma imagem de MEV de uma amostra de Al/Si sem a marcação do *photoresist*, enquanto que as imagens da Figura 27d e Figura 27e mostram a estrutura da alumina anodizada com marcação de uma matriz quadrada e uma matriz triangular respectivamente.

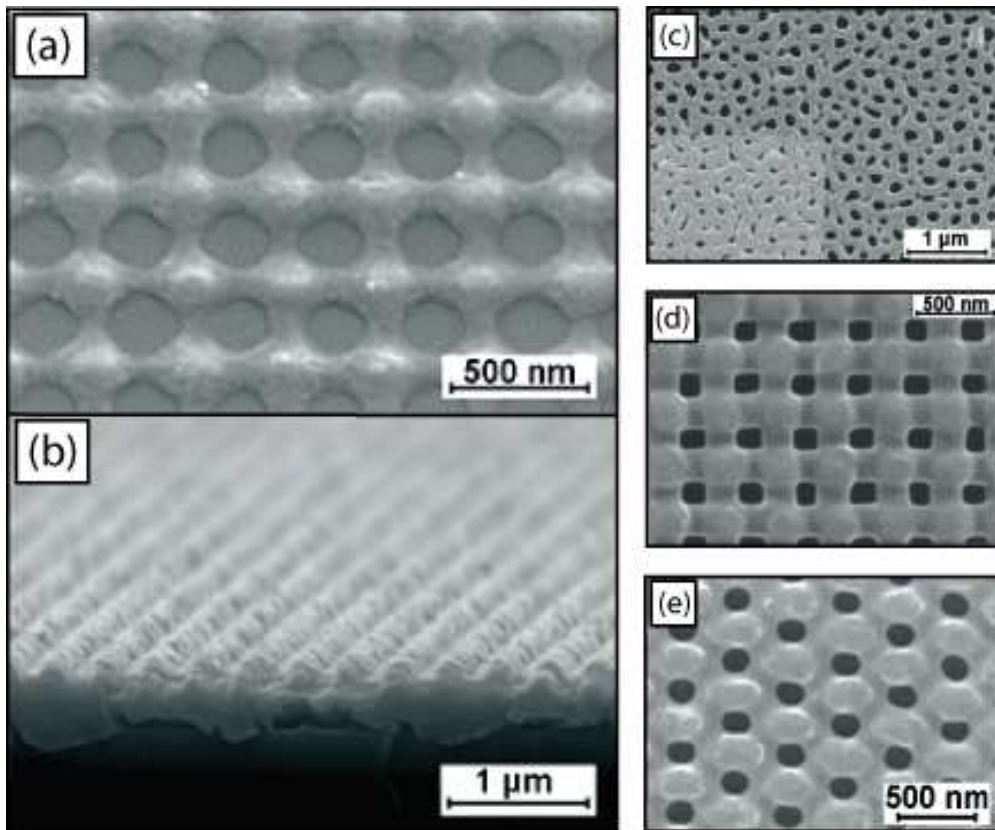


Figura 27: Sequência de imagens de MEV mostrando a superfície de filmes de Al sobre um substrato de Si, onde em (a) e (b) estão apresentadas imagens da superfície e do corte transversal do Al marcado com *photoresist*. Em (c) está apresentada uma imagem da superfície de uma amostra anodizada sem a marcação com *photoresist* e em (d) e (e) imagens da superfície anodizada das amostras anodizadas após receberem a marcação com *photoresist* [48].

4.2 Procedimento Experimental

4.2.1 Filmes Finos de Al

Foram depositados filmes finos de Al (99.999%) com 150 nm sobre Si (111) pela técnica de *DC-Magnetron Sputtering* (sistema da marca *Balzers* modelo BAS-450). O procedimento de deposição dos filmes finos segue a seguinte ordem:

- Um *wafer* de Si (111) tipo-*p* com resistividade de 1–10 Ω .cm, foi clivado em pedaços de aproximadamente 1 x 1,5 cm. Após, foi realizada uma limpeza em acetona PA com ultra-som por 15 min. Em seguida, as amostras foram imersas em uma solução de 5% HF por 30 s, secadas com N₂ seco, e levadas diretamente ao sistema de deposição;
- O sistema de deposição foi evacuado até uma pressão de base de 3×10^{-4} Pa e em seguida, foi injetado Ar (99.999%) até atingir a pressão de trabalho de 3×10^{-1} Pa. Foi usada uma potência de 50W-DC, com taxa de deposição de $1,5 \text{ nm.s}^{-1}$.
- Após a deposição dos filmes finos foi realizado um tratamento térmico (TT) em um forno convencional, a uma pressão de vácuo de 4×10^{-2} Pa à 400°C por 3 h, para relaxar a estrutura dos grãos de Al e favorecer o aumento do tamanho médio;

A Tabela 4 mostra a nomenclatura das amostras e o tempo de TT realizado para favorecer o aumento no tamanho dos grãos.

Tabela 4: Nomenclatura e tempo de TT dos filmes finos de Al depositados sobre Si (111).

Amostra	Tempo de Tratamento Térmico (h)
<i>F1</i>	Como depositado
<i>F2</i>	3
<i>F3</i>	6
<i>F4</i>	15
<i>F5</i>	18
<i>F6</i>	24

Depois de realizada a etapa de deposição dos filmes, as amostras foram anodizadas conforme está descrito na seção 4.2.2.

4.2.2 Anodização em Filmes Finos de Al

A Tabela 5 mostra em detalhes as condições de anodização, de estágio simples, usadas para formação dos nanoporos de Al_2O_3 a partir de filmes finos de Al depositados sobre Si, bem como a nomenclatura das amostras que serão utilizadas no decorrer deste trabalho. Todas as amostras foram anodizadas em uma solução de 1.3 mM H_3PO_4 , com tensão de 140 V a temperatura de 20°C. Após a etapa de anodização, foi realizado um *etching* em uma solução de 2.8 M H_3PO_4 a temperatura ambiente por 1 min. Ao término do processo de anodização (etapas de anodização e *etching*), as amostras foram lavadas em água DI e secadas, com extremo cuidado em, N_2 seco.

Tabela 5: Rotinas utilizadas para a preparação dos nanoporos de Al_2O_3 , a partir dos filmes finos depositados por DC-Magnetron Sputtering.

Amostra	Tempo de anodização
<i>F1-A</i> *	10 min
<i>F1-A1</i>	10 min
<i>F1-A2</i>	15 min
<i>F1-A3</i>	30 min
<i>F1-A4</i>	90 min
<i>F1-A5</i>	180 min
<i>F2-A</i>	10 min
<i>F3-A</i>	10 min
<i>F4-A</i>	10 min
<i>F5-A</i>	10 min
<i>F6-A</i>	10 min

*Não foi realizada a etapa de *etching*.

4.2.3 Técnicas de Análise

As caracterizações por microscopia (MEV, MET, FIB e MFA) e XRD, bem como a caracterização dimensional usando o *ImageJ* dos nanoporos de alumina, foram realizadas nos mesmos equipamentos e condições descritas na seção 3.1.4.

4.3 Resultados e Discussões

4.3.1 Anodização em Filmes Finos de Al

Mais detalhes sobre aspectos teóricos e experimentais de anodização em filmes finos de Al sobre Si podem ser observados em anexo nas seções 8.3 e 8.4.

4.3.1.1 Controle do tamanho de grão de filmes de Al sobre Si

Filmes finos com espessuras abaixo de 1 μm , de um modo geral apresentam, tamanhos de grão (T_g) da ordem de nanômetro. Esse fenômeno ocorre porque os processos de PVD (*Physical Vapor-Deposition*) são realizados, em geral, sob supersaturação, levando à formação de pequenos núcleos com pequeno espaçamento. No caso específico desse trabalho, o tamanho médio dos grãos da matriz de Al tem um papel fundamental para auto-organização da alumina porosa, como já foi mostrado na seção 3.1.5.

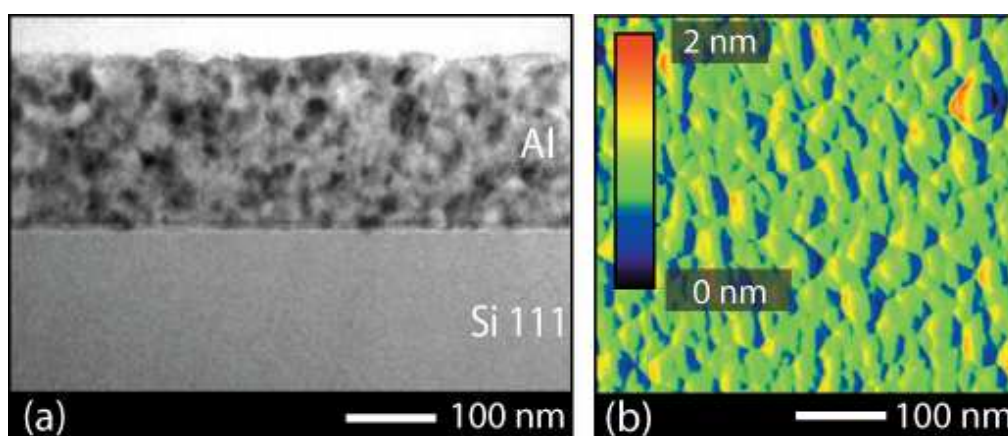


Figura 28: (a) Imagem de corte transversal feita por MET e (b) imagem da superfície realizada por MFA, ambas da amostra F1.

Inicialmente a espessura e o T_g médio, de Al sobre Si da amostra F1, foram de 150 nm e 50 nm avaliados por MET e MFA, como mostrado na Figura 28a e Figura 28b, respectivamente. Esses resultados indicam que a formação de nanoporos nos grãos de alumínio é dificultada, tendo em vista que o D_p é proporcional a uma constante de crescimento de $\zeta = 1,29 \text{ nm}\cdot\text{V}^{-1}$ * [6,9,11,50]. Em condições típicas de anodização, ver seção 3.1.5, o T_g mínimo para que os poros iniciem sua formação no grão de Al, deveria ser de 24 a 33 nm para anodizações em H_2SO_4 , 52 nm em $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ e 181 nm em H_3PO_4 . Com base nesses

* É importante salientar que essa constante de crescimento foi estabelecida através do estudo de amostras de Al Bulk.

resultados, realizamos uma série de Tratamentos Térmicos (ver condições na Tabela 4), com diferentes tempos para aumentar o T_g médio dos grãos de Al e atingir um tamanho mínimo para ocorrer à formação dos poros nos grãos de Al, em condições de anodização de H_3PO_4 (tamanho mínimo de 181 nm).

A Figura 29a-g mostra uma seqüência de imagens de MFA da morfologia superficial das amostras *F1*, *F2*, *F3*, *F4*, *F5* e *F6* respectivamente. A Figura 29g mostra, através dos difratogramas de raios X das amostras *F1*, *F2*, *F5* e *F6*, o aumento do pico de difração referente ao plano cristalino (111) do Al, indicando o crescimento dos grãos do Al. A Figura 29h, mostra que ocorre uma dependência linear entre o tamanho médio dos grãos de Al e o tempo de *TT*, medidos a partir das imagens de MFA da Figura 29a-f. É possível ver que ocorre aumento no T_g de Al de 50 nm (amostra *F1*) para 240 nm (amostra *F6*), após a realização de *TT* por diferentes tempos.

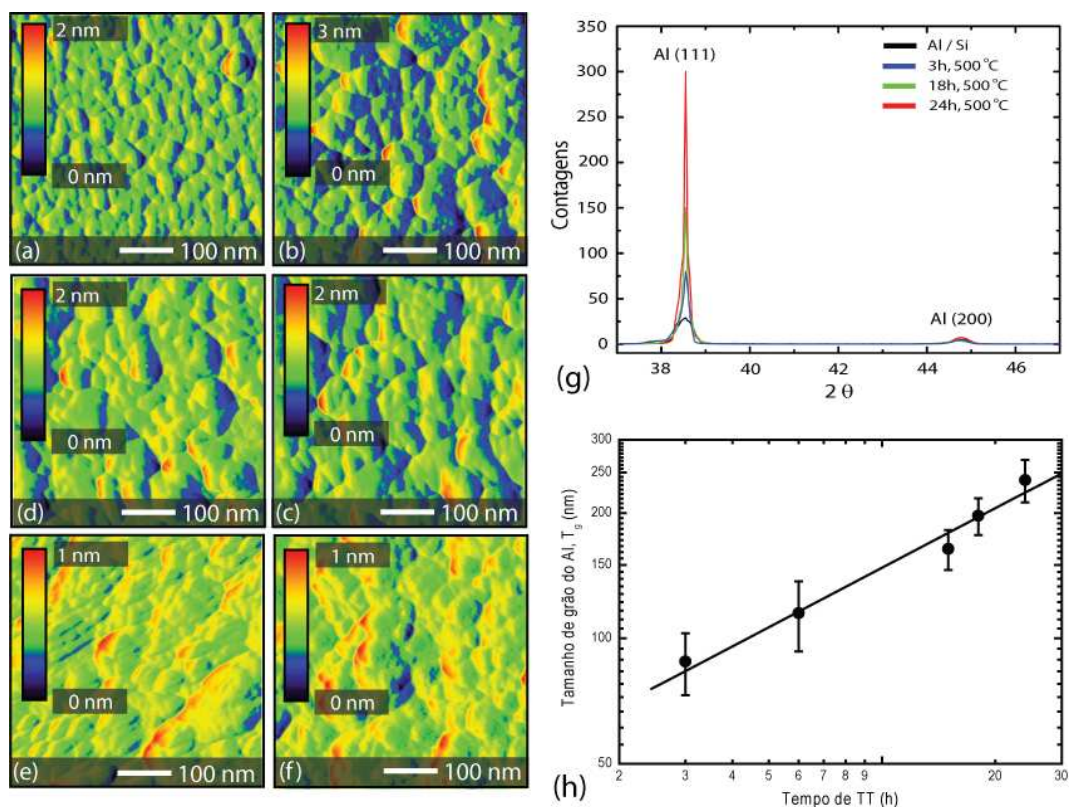


Figura 29: Seqüência de imagens de MFA referentes às amostras (a) *F1*, (b) *F2*, (c) *F3*, (d) *F4*, (e) *F5* e (f) *F6*. Em (g), uma seqüência de difratogramas de raios X das amostras *F1*, *F2*, *F5* e *F6*, mostrando o aumento da intensidade do pico de difração referente ao plano (111) e, em (h), gráfico relacionando o tamanho dos grãos de Al em função do tempo de *TT*.

Para metais e ligas metálicas (podem-se incluir filmes finos) o crescimento do raio R do grão para temperaturas fixas em função do tempo t é descrito por [44]:

$$R = Bt^n \quad (17)$$

onde B é uma função da temperatura e n depende do material, sendo de 0,4 a 0,5 para o Al [60]. Nas condições de TT realizadas nesse trabalho, o valor de n obtido foi de 0,47. O aumento dos grãos de Al em função do tempo de TT ocorre devido à redução de defeitos, do *stress* interno e da minimização da energia de superfície do filme fino. Efeitos de coalescência de grãos também ocorrem, fazendo com que os grãos menores desapareçam, aumentando o tamanho médio total.

Com a realização do TT , nas condições das amostras $F5-A$ com 190 nm e $F6-A$ com 240 nm, foi atingido o objetivo inicial de encontrar uma condição onde o T_g do Al fosse superior a 181 nm. Assim, foi possível estudar a influência do T_g na formação da estrutura da alumina porosa.

4.3.1.2 Influência do tamanho de grãos do Al na estrutura da alumina porosa

Depois de realizado TT , as amostras foram anodizadas conforme está descrito na Tabela 5. Os resultados das anodizações das amostras $F1-AI$, $F2-A$, $F3-A$, $F5-A$ e $F6-A$ mostram a formação de nanoporos com diferenças significativas na estrutura, na forma e nos valores de D_p e D_{int} dos poros, como pode ser observado nas microscopias da Figura 30a-f. Também mostram diferenças nas relações do D_p e D_{int} em relação ao T_g da Figura 30g.

As estruturas formadas apresentaram uma dependência direta com o T_g do Al, aumentando linearmente o D_p de 48 nm ($F1-AI$) até 125 nm ($F6-A$), e a D_{int} de 90 nm até 240 nm. Segundo dados da literatura, para filmes finos de Al anodizados nas mesmas, eram esperados valores de D_p da ordem de 70 a 120 nm [51]. A diferença nos valores de D_p para as amostras $F1-AI$ (48 nm), $F2-A$ (57 nm) e $F3-A$ (69 nm) está associada ao T_g do filme fino de Al, que limita a expansão da célula da alumina, impossibilitando o crescimento do poro com a uma ζ^* esperada de 1,29 nm.V⁻¹ [34]. Por outro lado, os valores de D_p observados para as amostras $F4-A$ (95 nm), $F5-A$ (98 nm) e $F6-A$ (125 nm) são compatíveis com os resultados encontrados na literatura [48]. Esse efeito está ligado ao aumento no T_g após a realização do TT , possibilitando a expansão da alumina para dimensões próximas das esperadas.

* Constante de crescimento: para $D_p = 1,29 \text{ nm.V}^{-1}$ e para $D_{int} = 2,5 \text{ nm.V}^{-1}$

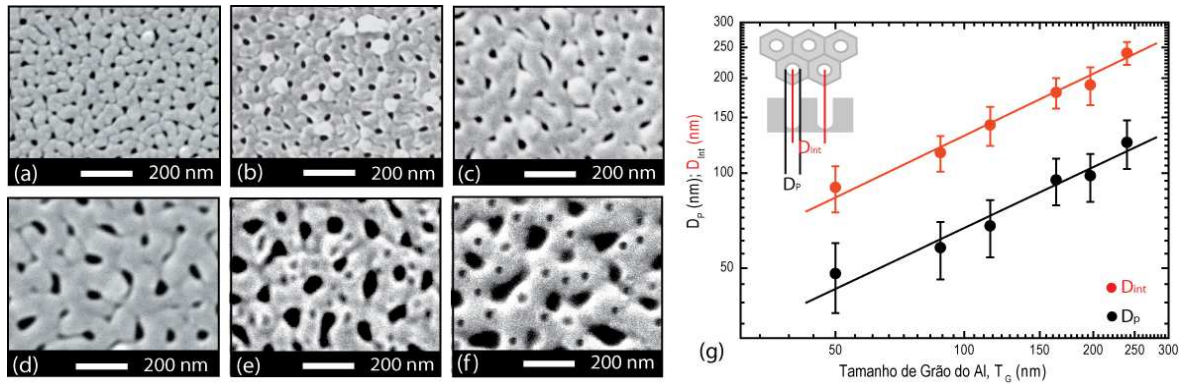


Figura 30: Sequência de imagens de MEV das amostras (a) *F1-A1*, (b) *F2-A*, (c) *F3-A*, (d) *F4-A*, (e) *F5-A* e (f) *F6-A*. (g) Dependência do T_g em função do D_p e da D_{int} .

Da Figura 30g obtemos dois importantes resultados: i) a dependência linear do D_p e do D_{int} em função do T_g obedece, respectivamente, às seguintes equações:

$$D_{int} = 50,1 + 0,8 T_g \quad (18)$$

e

$$D_p = 25,7 + 0,4 T_g \quad (19)$$

ii) existe um fator $D_{int} \sim 2 D_p$. Cabe salientar que as relações das equações 18 e 19 são válidas para sistemas onde o T_g é menor que o tamanho mínimo para ocorrer à formação de uma célula hexagonal de alumina com uma constante $\zeta = 1,29 \text{ nm.V}^{-1}$. Para estruturas com T_g superior, valem as relações já estabelecidas na literatura [6,42,44].

As amostras *F4-A*, *F5-A* e, principalmente *F6-A* apresentaram uma estrutura formada com dois grupos distintos de D_p , sendo um poro maior no centro rodeado por poros menores. A formação desse tipo de estrutura já havia sido mostrada por *M. Kokonou* e seus colaboradores [61] para amostras anodizadas em soluções de H_2SO_4 e $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Em solução de H_2SO_4 , foi observada uma célula com estrutura pentagonal ou hexagonal, com variações de tamanho de 35 a 50 nm. Para eletrólitos de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ a célula de alumina (geometria pentagonal ou hexagonal) expandiu para 100 a 120 nm. O tamanho da célula formada limita a geometria e as dimensões dos poros, resultando em uma estrutura pentagonal ou hexagonal ordenada com um poro no centro. É importante ressaltar que este efeito ainda não havia sido mostrado para anodização em soluções de H_3PO_4 .

Na Figura 31a(I) e Figura 31b(I) é mostrada uma comparação através de imagens de MEV da superfície das amostras *F1-A1* e *F6-A* respectivamente, onde é possível observar

claramente a estrutura com dois grupos de poros com diferentes valores de D_p na amostra F6-A. A formação dessa estrutura ocorre porque o crescimento da célula da alumina foi limitado pelo T_g . Esse fenômeno cria zonas com defeitos localizados preferencialmente nos pontos de junção das células, que são dissolvidos durante o *etching*, revelando essa estrutura. Na amostra **F1-A1**, esse efeito não ocorre porque nos grãos de Al, por apresentarem um tamanho menor, as tensões ao longo dos contornos de grão tendem a serem iguais, impedindo a criação de defeitos preferenciais durante a expansão da célula da alumina. Na Figura 31a(II) e Figura 31b(II), são mostradas imagens de um corte transversal das amostras **F1-A1** e **F6-A**, respectivamente, onde é possível ver (linhas vermelhas e verde) que a estrutura dos poros observada na superfície (Figura 31a(I) e Figura 31b(I)) se repete ao longo da espessura do filme de alumina.

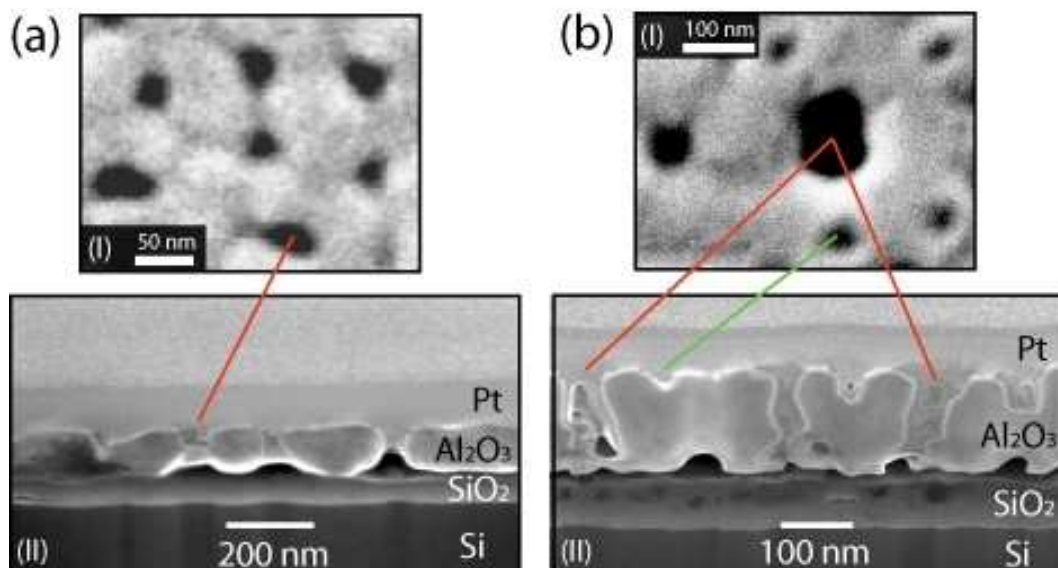


Figura 31: (a-I) e (b-I) Imagens de MEV da superfície F1-A1 e F6-A respectivamente. Em (a-II) e (b-II) Imagens de MEV do corte transversal das amostras F1-A1 e F6-A, respectivamente.

4.3.1.3 Influência do tempo de anodização na estrutura da alumina porosa

O processo de anodização do Al em Al₂O₃ modifica a densidade da camada anodizada de 2,7 para 4 g.cm⁻³. Em decorrência dessa mudança, durante a anodização, ocorre uma expansão da camada de Al₂O₃ em relação à camada de Al original. Na Figura 32, é possível observar uma seqüência de imagens da superfície e do corte transversal da amostra **F1-A1**, usando mapeamento químico por EDS para identificar os elementos Al, O e Si. O filme de Al com 150 nm de espessura teve uma expansão de 20% durante a anodização, atingindo 180 nm de espessura de Al₂O₃, como mostra a Figura 32 (II). Abaixo da camada de alumina, foi

observada a formação de uma camada de SiO_2 com 76 nm de espessura em 10 min de anodização, como é mostrado claramente nas imagens de MEV e nos mapeamentos químicos da Figura 32 (I)-(VIII). A camada de SiO_2 foi formada logo depois que o Al metálico foi inteiramente oxidado e transformado em alumina porosa. Quando o Al metálico é totalmente consumido, a solução ácida penetra na interface (Alumina/Si) iniciando a formação de SiO_2 , alterando a cinética de anodização que havia atingido um estado estacionário. A modificação dessa cinética cria um *stress* muito grande nessa interface, provocando uma alteração na camada barreira da alumina, como forma de aliviar esse *stress* (o mecanismo de inversão da camada barreira está descrito na seção 4). Esse efeito gera pequenos espaços vazios (*voids*) na interface $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ como está mostrado na Figura 31 e Figura 32.

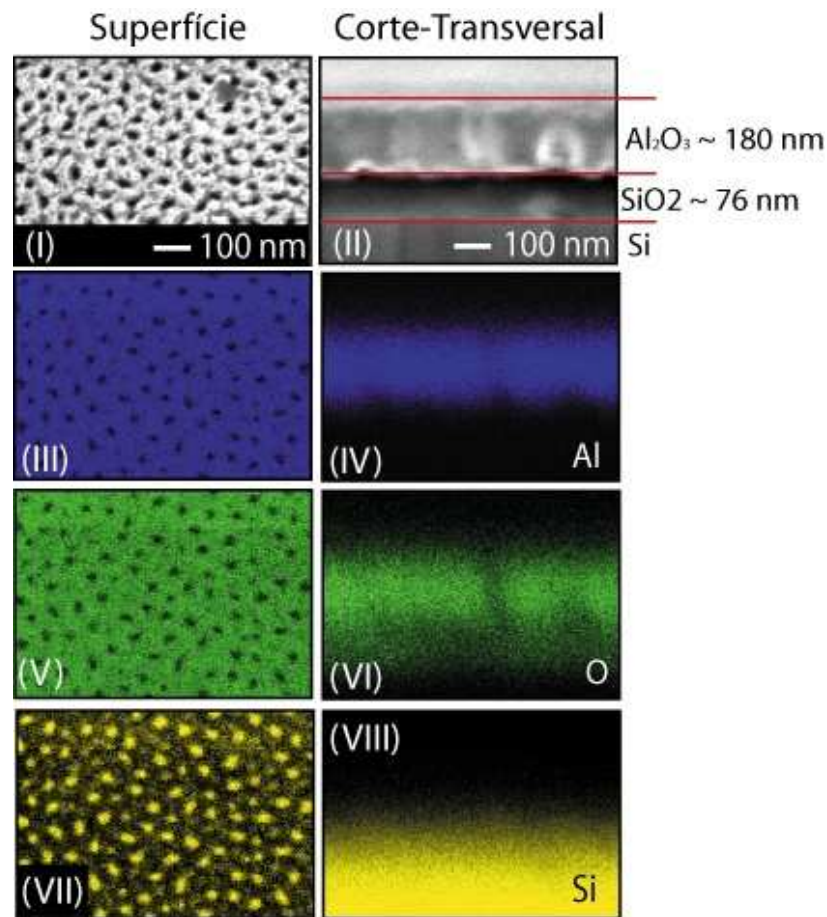


Figura 32: Sequência de imagens de MEV da superfície e do corte transversal da amostra F1-A1 (I e II) e mapeamento químico com EDS para os elementos Al (III e IV), O (V e VI) e Si (VII e VIII).

Através da curva de densidade de corrente (J) em função do tempo de anodização, é possível identificar o momento exato em que o Al é totalmente consumido e transformado em

alumina, iniciando o processo de anodização do Si. A Figura 33 mostra uma curva típica de J em função do tempo de anodização. O intervalo I (0 à 2 min e 42 s) corresponde a anodização do filme de Al, como já foi mostrado na seção 3.1.4. Quando o Al é totalmente consumido, a J aumenta abruptamente de 4.1 para 5.85 mA.cm⁻² (região II), devido à anodização localizada no substrato de Si, formando uma camada isolante de SiO₂. Com o aumento do tempo de anodização, a J continua aumentando lentamente até 7,9 mA.cm⁻², quando a anodização é terminada. A flutuação na J (principalmente no intervalo II) ocorre em função do aquecimento localizado na base dos poros, provocado por efeito *Joule* na interface SiO₂/Si [50,51,53]. Esse efeito gera um *stress* não uniforme, que dificulta a dissipação de calor, em decorrência do aumento da taxa de dissolução [50,53].

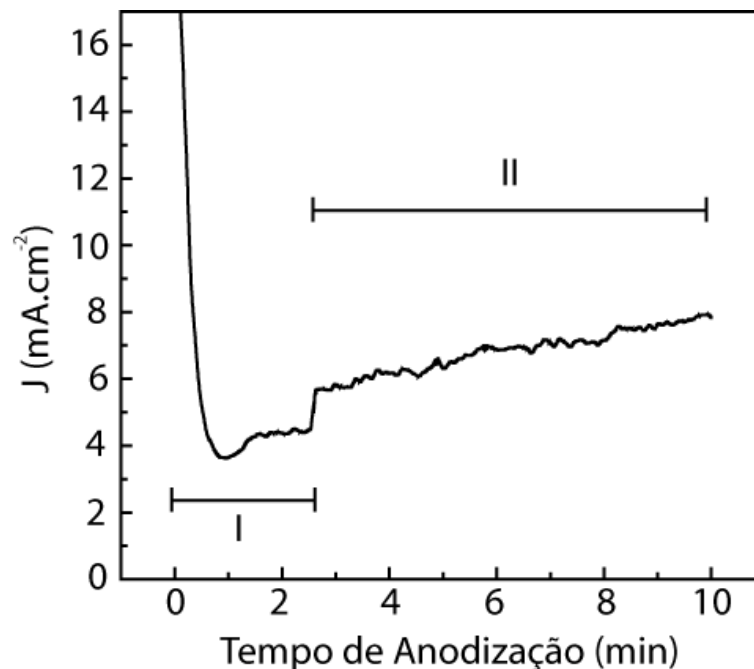


Figura 33: Curva típica de densidade de corrente (J) em função do tempo de anodização. O gráfico é referente à amostra F1-A1.

Com o aumento do tempo de anodização, foi observado um aumento na camada de SiO₂ formada abaixo da camada porosa de alumina. Com a técnica de RBS, foi possível avaliar o efeito do aumento do tempo de anodização na espessura da camada de SiO₂, como está mostrado na Figura 34, através de uma comparação entre a amostra **F1** e as amostras **F1-A1**, **F1-A2**, **F1-A3**, **F1-A4** e **F1-A5**. A medida de RBS da amostra F1, representada com a linha preta, indica que a espessura de 150 nm do filme de Al confere com a medida feita por MET. Comparando as amostras **F1** (linha preta) e **F1-A1** (linha vermelha) verifica-se um

deslocamento na separação entre o Al e o Si em 790 keV para 755 keV, indicando que houve uma expansão da camada de Al (espessura inicial do Al era de 150 nm expandiu para 180 nm de alumina após a anodização) devido à formação de Al_2O_3 . Nas amostras *F1-A2*, *F1-A3*, *F1-A4* e *F1-A5* o mesmo efeito foi observado em relação à camada de alumina. Entretanto, com o aumento do tempo de anodização, a espessura da camada de SiO_2 , abaixo da alumina, torna-se mais espessa. O mesmo efeito pode ser observado em relação ao oxigênio, que aumenta a sua área com o aumento do tempo de anodização. A contaminação de fósforo observada ocorreu em função do eletrólito utilizado nas anodizações.

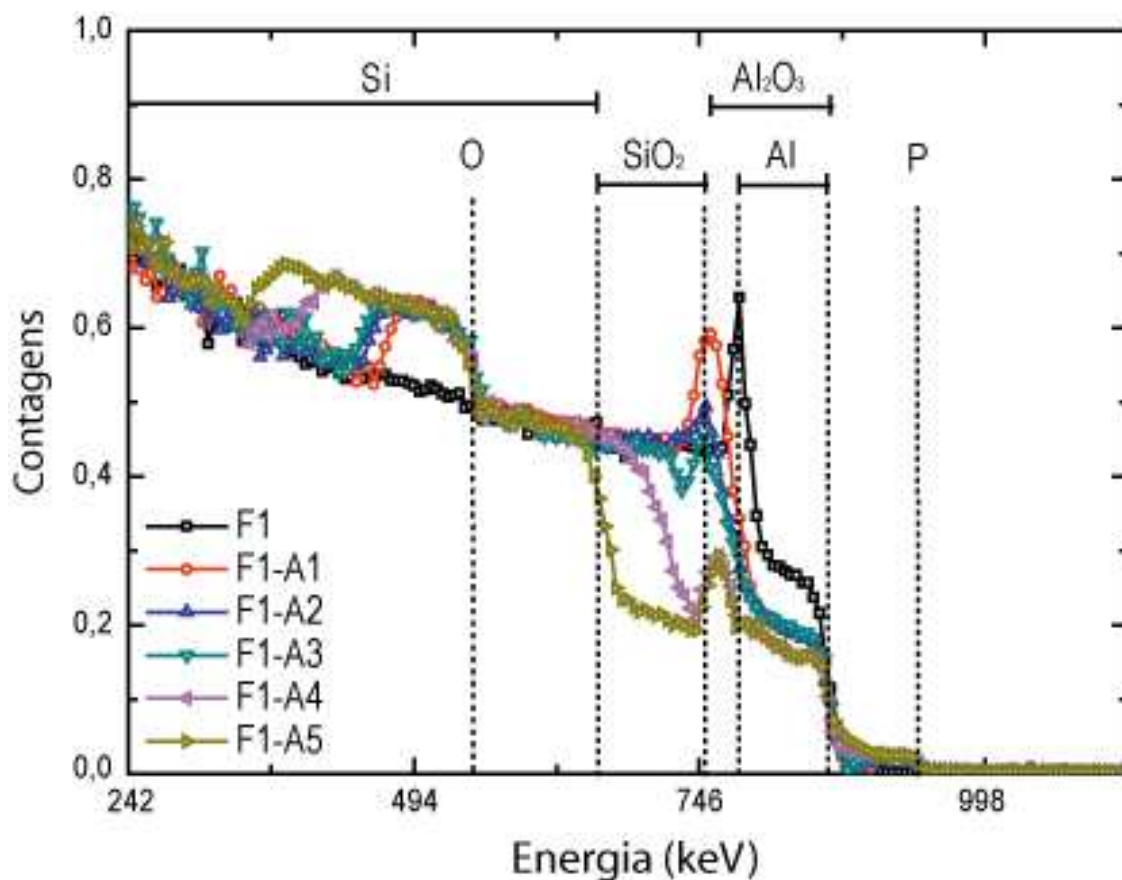


Figura 34: Gráficos de RBS das amostras F1, F1-A2, F1-A3, F1-A4 e F1-A5, onde é possível identificar a espessura do Al e a expansão da alumina bem como o aumento da camada de SiO_2 com o aumento do tempo de anodização.

O aumento no tempo da anodização além de promover um aumento na camada de SiO_2 , provocou mudanças dimensionais na estrutura dos poros. O D_p e a D_{int} foram alterados de 48 para 90 nm e de 90 para 150 nm, respectivamente, como pode ser observado nas imagens de MEV da Figura 35a-d e no gráfico da Figura 35e. As mudanças no D_p e na D_{int} não eram esperadas, tendo em vista que tal resultado até então não havia sido relatado na

literatura. Essa mudança está provavelmente associada à expansão do SiO_2 que cria uma pressão de baixo para cima, aumentando a energia de superfície da alumina. Com o aumento do tempo de anodização e da camada de SiO_2 , a pressão aumenta, fazendo com que a estrutura de poros se modifique de modo a minimizar a energia adicional do sistema. Em tempos muito elevados de anodização, ocorre o rompimento da interface $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ descolando o filme de alumina do substrato de Si.

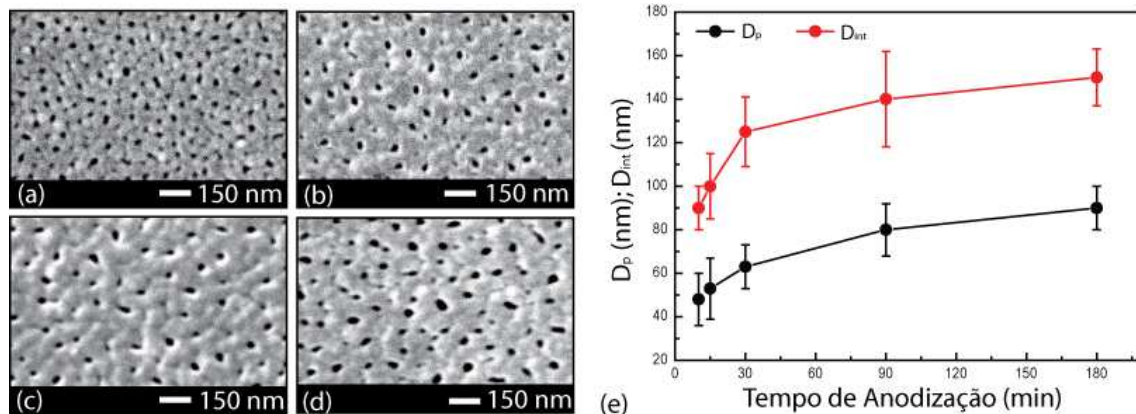


Figura 35: Imagens de MEV das amostras (a) F1-A2, (b) F1-A3, (c) F1-A4 e (d) F1-A5 e em (e) gráfico relacionando o D_p e a D_{int} em função do tempo de anodização.

4.3.1.4 Modelo

A formação da camada de SiO_2 e sua expansão, com o aumento do tempo de anodização, gerou uma pressão de baixo para cima, aumentando a energia livre da superfície da alumina porosa. Para diminuir a energia adicional, a estrutura de poros foi alterada, induzindo mudanças no D_p e a D_{int} . A Figura 36 mostra um modelo qualitativo, desenvolvido a partir dos nossos dados experimentais, para tentar descrever o efeito ocorrido durante o aumento do tempo de anodização. Logo após ter havido a completa anodização do Al (Figura 36a), uma camada de SiO_2 com *voids* localizados na base dos poros começa a ser formada na interface $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ (Figura 36b). Os pequenos *voids* exercem uma pressão de baixo para cima na camada de alumina (representada esquematicamente pelas setas vermelhas da Figura 36b), devido à diferença de volume, em função da expansão do SiO_2 em relação ao Si. Com o aumento no tempo de anodização, a espessura do SiO_2 e a pressão na base dos poros aumentam, fazendo com que ocorra a inversão da base da camada barreira, Figura 36c. Como a alumina não pode expandir para os lados, por estar limitada pelas bordas laterais da amostra, os poros maiores começam a exercer uma pressão maior sobre os poros menores (ver setas pretas da Figura 36c), de modo a diminuir a energia de superfície. Porém, com o aumento do

tempo de anodização, dois mecanismos podem ocorrer para diminuir o efeito da pressão exercida pelo aumento da camada de SiO_2 : *i*) o fechamento dos poros menores, promovendo o aumento do D_p e a D_{int} , como está mostrado na Figura 36d, e *ii*) se o tempo de anodização for muito elevado, chega um momento em que ocorre o rompimento da interface, descolando o filme de alumina do Si.

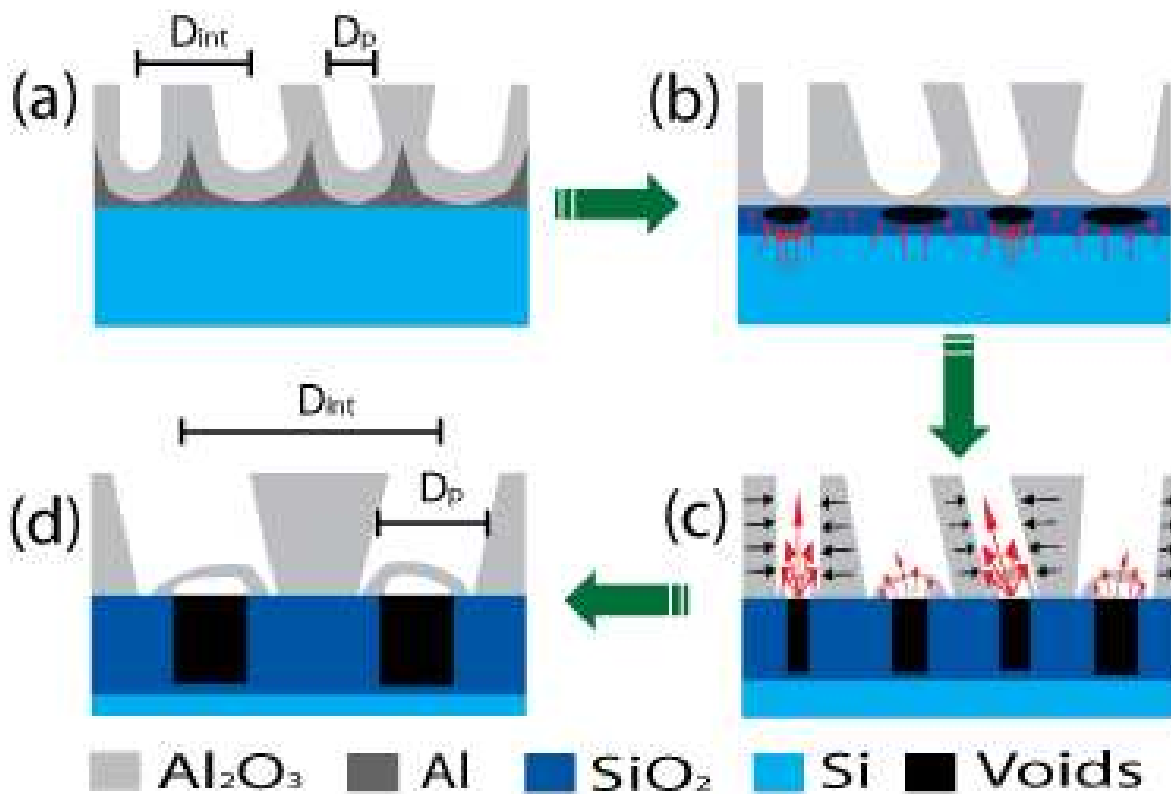


Figura 36: Esquema mostrando o efeito do aumento do tempo de anodização na mudança da estrutura dos poros em relação a D_p e a D_{int} . O aumento no tempo de anodização ocorre de (a) para (d).

5. ANODIZAÇÃO EM TITÂNIO

5.1 Titânia anódica: processo eletroquímico

5.1.1 Breve resumo histórico

O dióxido de titânio (TiO_2) é um material que desperta grande interesse científico devido às suas propriedades físico-químicas e ao grande número de aplicações que oferece. Como exemplos de aplicações, é possível destacar: fotocatálise [62,63], materiais autolimpantes [64,65], célula solar [66,67], catálise [68,69], sensor de gás [70,71], dopantes [72,73], biomédicas [74,75], cerâmicos [76,77] e ópticas [78,79]. O Ti e outros metais conhecidos como metais-válvula são estudados há muito tempo, e há mais de 50 anos já se sabe que é possível formar uma camada de TiO_2 homogênea e compacta através do processo de anodização em meio aquoso [80,81].

A estrutura do TiO_2 crescido sobre o Ti pode ser amorfa ou cristalina, dependendo diretamente dos parâmetros usados, como potencial aplicado, tempo de anodização ou a taxa de subida do potencial [82]. Por exemplo, em potenciais baixos (menores que 20 V), a estrutura do TiO_2 tende a ser amorfa, enquanto que em potenciais maiores ocorre a cristalização do TiO_2 . Dependendo dos parâmetros de anodização, a estrutura cristalina formada pode ser anatase [83,84,85,86,87], uma mistura de anatase e rutilo [83,87,88] ou somente rutilo [83,87].

A adição de íons de flúor (F^-) ao eletrólito usado na anodização modifica completamente a morfologia do TiO_2 formado. Nanotubos e/ou nanoporos ordenados podem ser formados, como mostra o esquema da Figura 37. Em geral, a morfologia e a estrutura dos nanoporos/nanotubos são controladas diretamente pelas condições eletroquímicas (particularmente pelo potencial usado) e pela composição do eletrólito (em particular a concentração de HF, o pH da solução e a quantidade de H_2O no eletrólito).

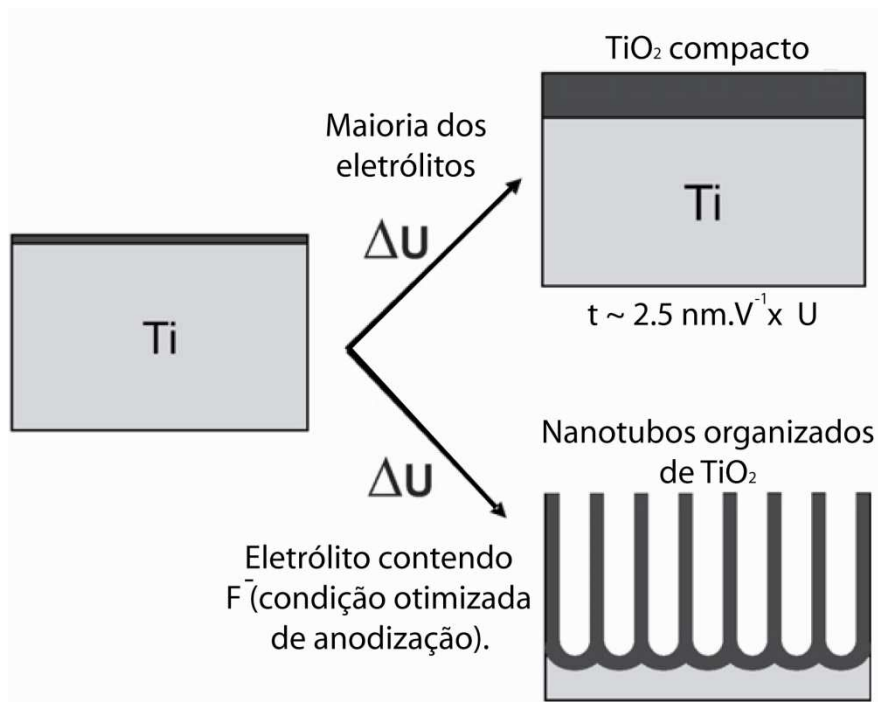


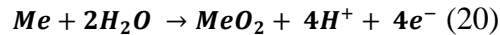
Figura 37: Desenho esquemático mostrando a dependência das condições de anodização (potencial aplicado e eletrólito) no controle da estrutura do TiO₂ formado, partindo de poroso para tubular [82].

A primeira geração dos nanotubos de TiO₂ surgiu no final da década de 90 e início dos anos 2000 [89,90,91], e o processo era realizado em meio aquoso contendo HF. As estruturas formadas apresentavam limites na espessura, não atingindo valores maiores que 500-600 nm. Já com a utilização de eletrólitos neutros com a adição de NaF e NH₄F (ao invés de HF), começou a chamada segunda geração de nanotubos de TiO₂. Esse processo aumenta significativamente o pH da solução, sendo assim obtidos nanotubos com espessuras da ordem de 2 μm [92,93,94,95]. A terceira geração de nanotubos ficou conhecida como *free water*, pois a anodização ocorre em eletrólitos livres de H₂O. Os nanotubos são formados em: *i*) eletrólitos de glicerol, apresentando paredes extremamente finas e comprimento nunca superior a 7 μm [96] ou *ii*) eletrólitos de CH₃COOH com diâmetros extremamente pequenos [97]. Os estudos mais recentes apontam para a formação de nanotubos com comprimentos da ordem de 260 μm [98] e geometria de arranjos hexagonais [99], formados em condições específicas de anodização em eletrólitos de etileno glicol ou DMSO.

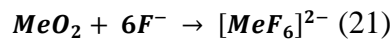
5.1.2 Formação e crescimento de nanotubos

5.1.2.1 Estágios de crescimento

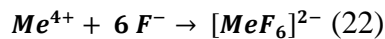
O crescimento anódico de óxidos sobre superfícies metálicas e a formação de nanotubos são, em uma aproximação simples, governados por uma competição entre a formação do óxido anódico, de acordo com a reação:



e a dissolução química de óxidos fluorados complexos como,



Respectivamente, ocorre o transporte de cátions para a interface óxido / eletrólito:



A reação mostrada na Equação 20 descreve o crescimento do óxido na superfície do metal anodizado, como está mostrado no esquema da Figura 38a, em um eletrólito livre de Flúor. Espécies do metal oxidado reagem com íons de O^{2-} (da H_2O) formando a camada de óxido. Além disso, o crescimento desta camada é controlada pelo \vec{E} , auxiliando no transporte de íons (O^{2-} e Ti^{4+}) através do óxido. Como o sistema está submetido à aplicação de um \vec{E} constante, o \vec{E} dentro do óxido é reduzido progressivamente com o aumento da espessura do mesmo, tornando esse um processo auto-limitado.

Na presença de íons de F , o processo de oxidação se torna menos limitado, como pode ser observado no esquema da Figura 38b. Esse efeito deve-se principalmente a dois efeitos do íon F : *i*) a capacidade de formar um complexo solúvel em H_2O de TiF_6^{2-} , conforme a Equação 21, e *ii*) o pequeno raio iônico que possibilita a penetração na estrutura do TiO_2 , e a possibilidade de ser transportado através do óxido com a aplicação do \vec{E} . O complexo formado na superfície do TiO_2 está em constante processo de dissolução, impedindo a precipitação de $Ti(OH)_xO_y$, como os íons de Ti^{4+} que chegam na interface óxido / solução, podendo ser solvatados em TiF_6^{2-} (Equação 22) antes de reagir e formar o precipitado $Ti(OH)_xO_y$.

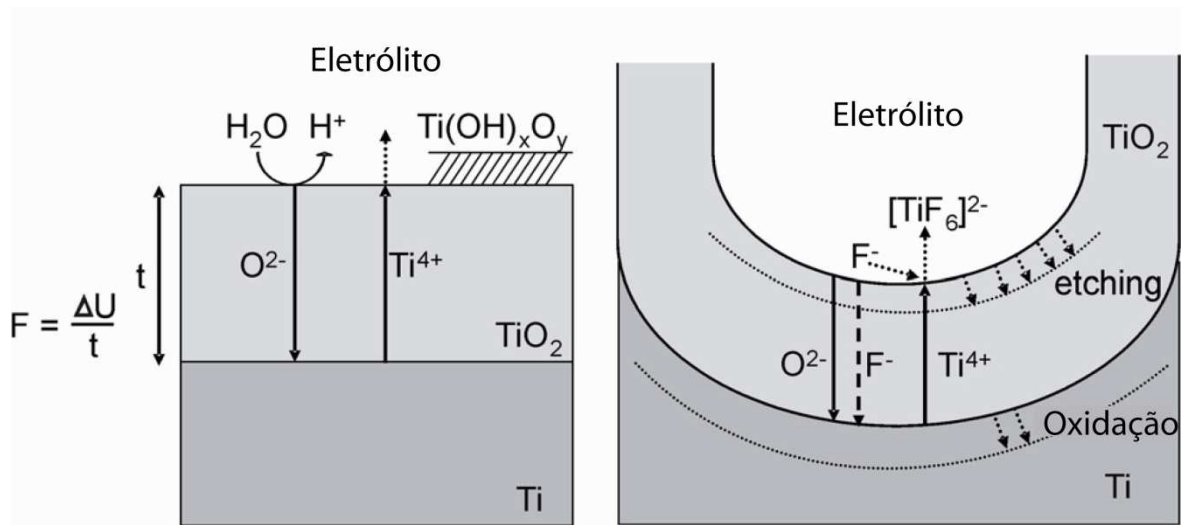


Figura 38: Representação esquemática do Ti anodizado onde em (a) sem a presença de íons fluoreto (formação de uma camada homogênea) e em (b) na presença de íons fluoretos (resultando na formação dos nanotubos) [82].

5.2 Procedimento Experimental

Nessa seção serão descritas todas as etapas necessárias para a formação de nanotubos de TiO_2 a partir da anodização de amostras de Ti metálico comercial. Será mostrado ainda, o processo de síntese de nanopartículas de Au, estabilizadas por citrato, a serem usadas na impregnação da matriz de TiO_2 . Serão descritas as técnicas de caracterização e o procedimento experimental no estudo do eventual uso dos nanotubos como catalisadores para a produção de H_2 .

5.2.1 Preparação do Ti

As amostras foram fabricadas a partir de uma chapa de Ti comercial com pureza de 98,6%. As etapas de preparação do Ti metálico como, usinagem, polimento e limpeza foram realizadas de forma semelhante à preparação do Al (ver descrição na seção 3.1.3.1), porém sem a realização das etapas de *TT* e eletropolimento.

5.2.2 Anodizações

As soluções de anodização foram preparadas usando água dionizada (DI) com pH 6,0. Os reagentes *Etilenoglicol* (ETG) e Fluoreto de Amônio (NH_4F) usados foram da marca *Sinthy*. Após preparada, a solução de anodização apresentou um pH de 5,5 a 6.

Os nanotubos de TiO_2 foram formados pelo processo de anodização com eletrólito a base de ETG com 10wt% de H_2O e 0.5 wt% de NH_4F , e um potencial variando de 20V a 80V de 2h a 20h. As amostras foram anodizadas com uma relação de área entre os eletrodos de Ti/Pt de 1:1, com uma rampa de tensão de $1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ em temperatura ambiente, e uso de ultrassom durante todo o processo. O sistema de anodização usado foi o de geometria horizontal, conforme foi descrito na seção 3.1.2.

A Tabela 6 mostra a nomenclatura das amostras anodizadas com diferentes tempos que será utilizada no decorrer desse trabalho.

Tabela 6: Nomenclatura utilizada para as amostras de nanotubos de TiO₂ anodizadas com diferentes tempos de anodização.

Amostras	Tempo de Anodização (h)
<i>SNT1</i>	2
<i>SNT3</i>	4
<i>SNT15</i>	20

5.2.3 Tratamento Térmico

Com o objetivo de estudar o efeito da cinética de cristalização dos nanotubos (NT's) de TiO₂ com Au na estrutura, foi realizado, após o processo de anodização um tratamento térmico (*TT*) em atmosfera ambiente nas seguintes temperaturas, ambiente, 150°C, 250°C, 350°C, 400°C, 450°C, 500°C, 550°C, 600°C, 700°C e 800°C.

As amostras (*SNT1*, *NTI-1*, *NTI-2*, *NTI-3*, *SNT3* e *SNT15*) usadas como fotocatalisadores para produção de H₂ passaram por *TT* em pressão atmosférica por 3h a 580°C.

5.2.4 Síntese de Nanopartículas de Au

As nanopartículas (NP's) de Au foram sintetizadas a partir do HAuCl₄ e estabilizadas por citrato de sódio. Inicialmente foi preparada uma solução aquosa de 5,0x10⁻³ M HAuCl₄ (0,17g de HAuCl₄ em 100 ml de H₂O DI). Foi adicionado 1 ml dessa solução em 18 ml de H₂O DI. Após, essa solução foi aquecida até o ponto de ebulição (aproximadamente 105°C). Quando começou a ferver, foi adicionado 1 ml de solução aquosa de 0.5% citrato de sódio (0,25g de citrato de sódio em H₂O) até atingir uma coloração rosada. Após atingir a coloração rosada, o aquecedor foi desligado e a solução ficou esfriando até atingir a temperatura ambiente. Esse procedimento corresponde a uma solução com concentração de 2,5x10⁻⁴M. Foram preparadas ainda mais duas diferentes concentrações de solução de 12,5x10⁻⁴M e 25x10⁻⁴M. Maiores detalhes sobre síntese de nanopartículas (NP's) metálicas podem ser observadas na referência [101].

5.2.5 Dopagem dos nanotubos de TiO₂ com nanopartículas de Au

O processo de dopagem dos nanotubos de TiO₂ com NP's de Au durante a anodização foi realizado nas mesmas condições de anodização descritas na seção 5.2.2. A diferença foi

apenas a substituição da água (10wt%) da solução de anodização por 10wt% de solução aquosa de NP's Au. Esse experimento foi realizado na tentativa de incorporar as nanopartículas de Au na estrutura dos nanotubos de TiO₂ no decorrer do processo de anodização. Foram preparadas soluções de anodização com diferentes concentrações de NP's de Au, 2,5x10⁻⁴M, 12,5x10⁻⁴M e 25x10⁻⁴M. A Tabela 7 mostra a nomenclatura das amostras sem NP's de Au e com NP's de Au, que será utilizada no decorrer desse trabalho. Após a anodização, as amostras sofreram *TT* em atmosfera de O₂ por 3h a 580°C.

Tabela 7: Nomenclatura utilizada para as amostras de nanotubos de TiO₂ dopadas com nanopartículas de Au durante o processo de anodização.

Amostra	Solução de NP's de Au
<i>SNT1</i>	-
<i>NT1-1</i>	2,5x10 ⁻⁴ M
<i>NT1-2</i>	12,5x10 ⁻⁴ M
<i>NT1-3</i>	25x10 ⁻⁴ M

5.2.6 Técnicas de Análise

As caracterizações por microscopia (incluindo MEV, MET, FIB e MFA) bem como a caracterização dimensional usando o *ImageJ* dos nanotubos de TiO₂ e das nanopartículas de Au foram realizadas como descrito na seção 3.1.4.

Foi realizado um estudo sistemático no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) de difração de raios X (DRX) a baixo ângulo com aquecimento da amostra *in situ* para avaliar a influência da concentração de NP's de Au na fase cristalina dos NT's de TiO₂. Os resultados preliminares apontavam para uma mudança na termodinâmica de transição entre as fases anatase e rutilo. Para avaliação deste efeito era fundamental realizar as medidas no LNLS, tendo em vista que a estrutura lá disponível permite a realização das medidas de forma adequada e precisa. As medidas foram realizadas sob pressão atmosférica com um ângulo rasante de 0.25° e a temperatura variando de ambiente até 800°C.

5.2.7 Aplicações

Os nanotubos de TiO_2 , sintetizados e dopados com Au, foram testados como catalisadores para produção de H_2 . As medidas foram realizadas no laboratório de Físico-Química de Superfícies do IQ-UFRGS.

5.2.7.1 Produção de H_2

A Figura 39 mostra um esquema do sistema de *water splitting* usado para a geração de H_2 a partir dos nanotubos de TiO_2 . O sistema consiste basicamente de uma fonte de luz (no caso uma lâmpada de Xe-Hg de média pressão de 150 W de potência), marca *Scientech* e um reator fotoquímico (de teflon) com uma janela de quartzo. Podem ser acoplados ao sistema alguns filtros de onda e um filtro de água com o objetivo de barrar a radiação infravermelha.

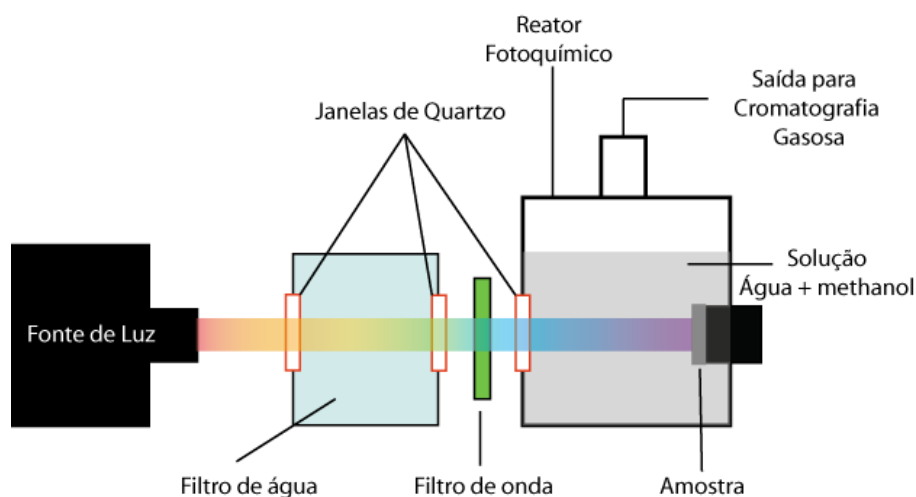


Figura 39: Desenho esquemático do sistema de geração de H_2 usado para testar os nanotubos de TiO_2 como catalisadores fotoquímicos.

Inicialmente foram realizados alguns experimentos para definir a concentração de metanol em água com melhor rendimento. As concentrações de metanol em água testadas foram 5%, 11,11% e 22,22 %. Após algumas horas de exposição dos nanotubos a radiação, uma alíquota de gás é retirada do reator e levada a um equipamento de cromatografia gasosa para quantificar o H_2 gerado. Foram realizadas medidas a cada hora de análise, em média, até um total de 6 horas de exposição do fotocatalisador à radiação.

5.3 Resultados e Discussões

Os resultados e as discussões desse capítulo serão divididos em quatro partes. A primeira parte terá como enfoque principal a formação e a caracterização de nanotubos de TiO_2 a partir de anodizações em Ti comercial.

Na segunda parte dessa seção, serão mostrados os resultados referentes à síntese e a caracterização de NP's de Au, reduzidas a partir do sal de HAuCl_4 e estabilizadas por citrato de sódio. A formação e a caracterização de nanotubos de TiO_2 dopados com NP's de Au *in situ*, e a anodização serão descritas na terceira parte desse capítulo.

Na quarta parte desse capítulo será mostrada a utilização dos nanotubos de TiO_2 , puros e dopados com Au como catalisadores para a geração de H_2 a partir do processo de *water splitting*.

Maiores detalhes podem ser observados em anexo nas seções 8.5, 8.6 e 8.7.

5.3.1 Nanotubos de TiO_2

5.3.1.1 Morfologia e estrutura cristalina

A Figura 40a mostra uma imagem típica de MEV da superfície das amostras *SNT1*, *SNT3* e *SNT15*. Independente do tempo de anodização, não foi observada nenhuma alteração na morfologia dos NT's de TiO_2 . De modo geral, é possível observar uma pequena dispersão de forma e tamanho dos nanotubos de TiO_2 , apresentando diâmetro total (D_T) de aproximadamente 60 nm, diâmetro interno (D_i) de aproximadamente 40 nm e diâmetro da parede (D_p) de aproximadamente 10 nm.

A Figura 40b-d mostra imagens de MEV de um corte transversal referente às amostras *SNT1*, *SNT3* e *SNT15*, respectivamente, onde é possível observar a continuidade dos NT's de TiO_2 da superfície até a base e também uma homogeneidade do diâmetro ao longo da estrutura. A Figura 40e mostra uma relação gráfica do comprimento dos NT's de TiO_2 em função do tempo de anodização. Desta relação, foi possível calcular a taxa de anodização (*TA*) dos nanotubos de TiO_2 formados em aproximadamente $0,42 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$.

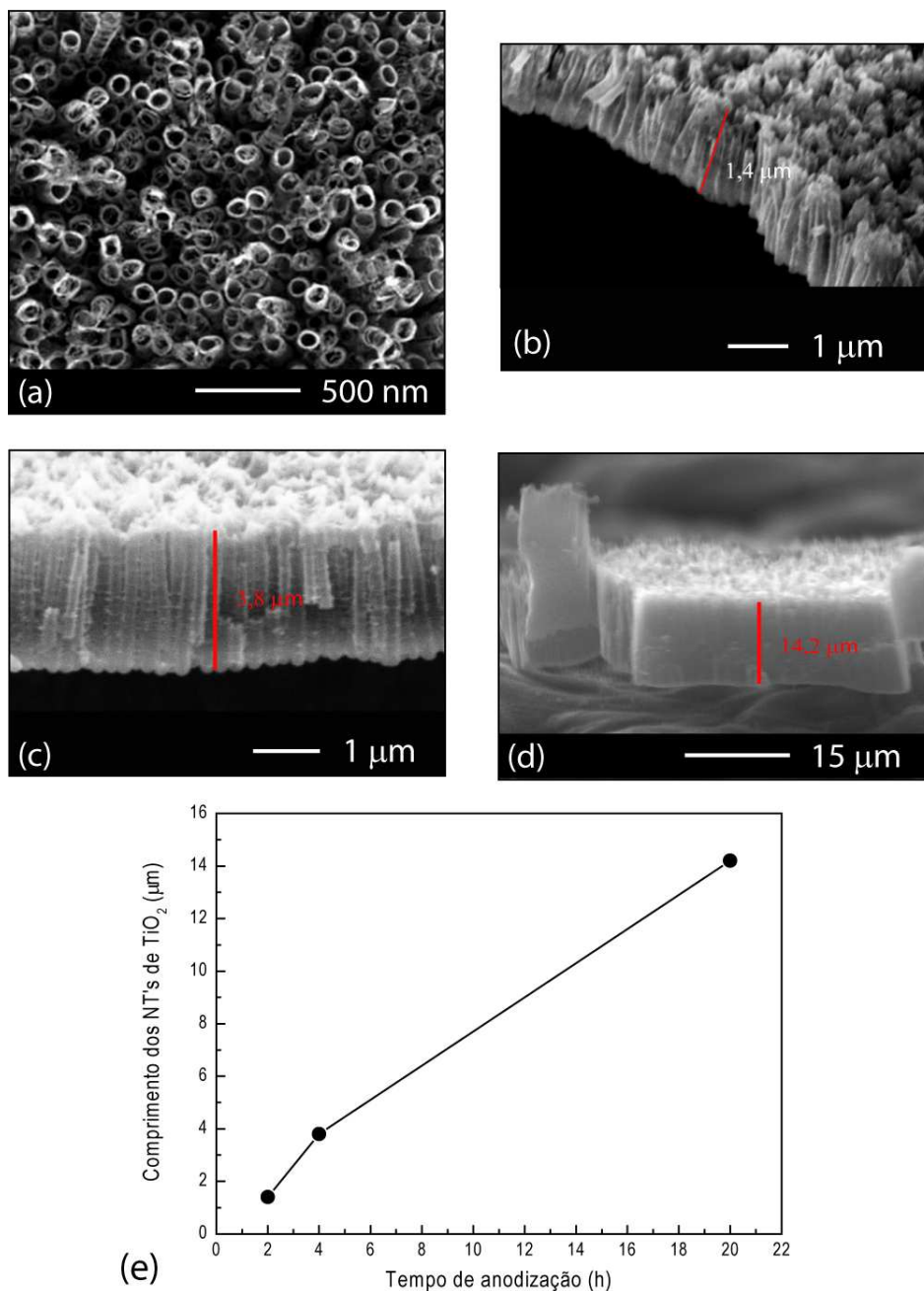


Figura 40: (a) Imagem de MEV da superfície da amostra *SNT1* e em (b), (c) e (d) imagens de MEV do corte transversal das amostras *SNT1*, *SNT3* e *SNT15*. Em (e) está a representação gráfica do comprimento dos NT's de TiO₂ em função do tempo de anodização.

Existem duas maneiras de controlar o D_T , D_i , e D_p dos nanotubos de TiO₂. A primeira maneira é mudando o meio de anodização e a segunda maneira é através do controle do potencial de anodização, mantendo o mesmo meio*. Maiores detalhes sobre controle

* Nesse caso existe um intervalo de valores dos potenciais onde ocorre a formação dos nanotubos. Em potenciais muito baixos, é formado um filme homogêneo barreira, e em potenciais mais elevados apenas a dissolução do TiO₂ é favorecida.

morfológico dos NT's de TiO_2 podem ser encontrados nas referências [90,91,92,93,94,95,96,97,98,99,100].

Os NT's de TiO_2 formados através do processo de anodização apresentam tipicamente estrutura amorfa e, quando submetidos ao processo de *TT* são cristalizados tipicamente nas fases anatase e/ou rutilo [82]. Alguns estudos já mostraram que, em temperaturas acima de 280°C e em atmosfera de ar, os nanotubos começam a ser convertidos em anatase [82] e, em temperaturas superiores a 450°C , na mistura de anatase e rutilo e a partir de 600°C , invariavelmente é observado 100% da fase rutilo [82].

A Figura 41 mostra um difratograma típico da estrutura cristalina dos nanotubos de TiO_2 referente a amostra *SNT1* após *TT* de 3h em atmosfera ambiente a 580°C . Com a realização do *TT* os nanotubos apresentaram uma estrutura composta por 40% da fase anatase e 60% da fase rutilo. Os mesmos resultados, referentes a estrutura cristalina foram obtidos para as amostras *SNT3* e *SNT15* nas mesmas condições de *TT*.

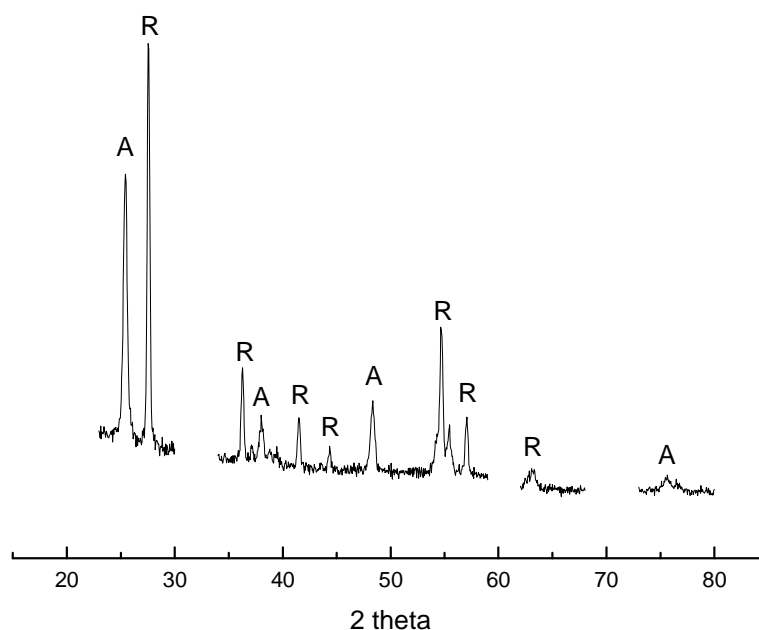


Figura 41: Difratograma de raios X da amostra *SNT1* após *TT* por 3h em atmosfera ambiente a 580°C . As letras A e R sinalizam os picos das fases anatase e rutilo, respectivamente. Importante salientar que a amostra *SNT1* foi medida em ângulo rasante de 0.5° ; por isso, não aparecem os picos de difração referentes ao Titânio metálico.

5.3.2 Nanopartículas de Au

5.3.2.1 Absorção de luz

Foram preparadas três soluções de NP's de Au com concentrações de $2,5 \times 10^{-4} \text{M}$, $5 \times 2,5 \times 10^{-4} \text{M}$ e $10 \times 2,5 \times 10^{-4} \text{M}$. A Figura 42a mostra a mudança da tonalidade das soluções de NP's de Au preparadas com as diferentes concentrações. Com aumento da concentração da solução foi observado um aumento significativo da intensidade na absorbância em 520 nm, como mostra o espectro de UV-Vis da Figura 42b. A absorção em 520 nm está relacionada a ressonância de plasmons, associado ao tamanho das NP's de Au.

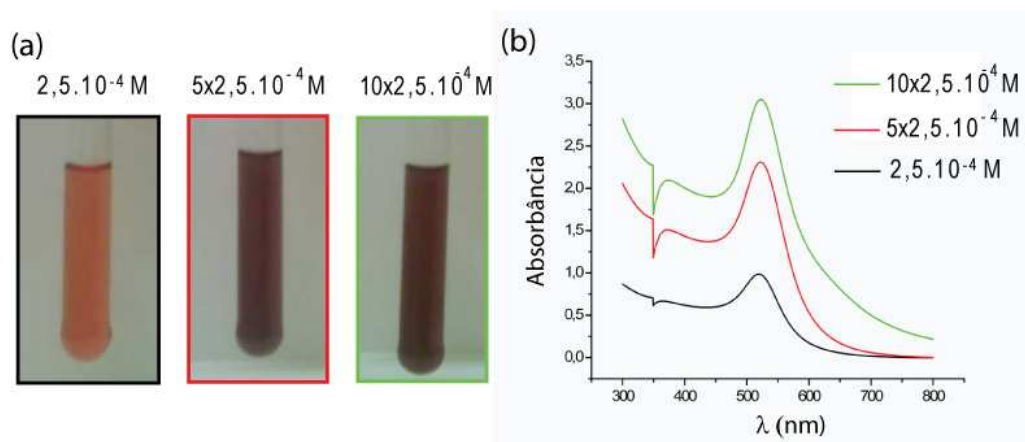


Figura 42: (a) Fotografias das soluções de NP's de Au onde é possível ver a diferença de coloração com o aumento da concentração e em (b) espectro de UV-Vis das soluções de NP's de Au com diferentes concentrações.

5.3.2.2 Dispersão e tamanho

O aumento da concentração da solução não modificou o tamanho médio das NP's de Au. A Figura 43a e Figura 43b mostram imagens de MET das nanopartículas sintetizadas com concentração de $2,5 \times 10^{-4} \text{M}$, onde é possível ver a dispersão e a homogeneidade no tamanho. A Figura 43c mostra um histograma da distribuição do tamanho, apresentando um valor médio de 12 nm. Já a largura a meia altura de um ajuste de uma aproximação gaussiana resultou no desvio de $\pm 2,8 \text{ nm}$, como pode ser observado na Figura 43c.

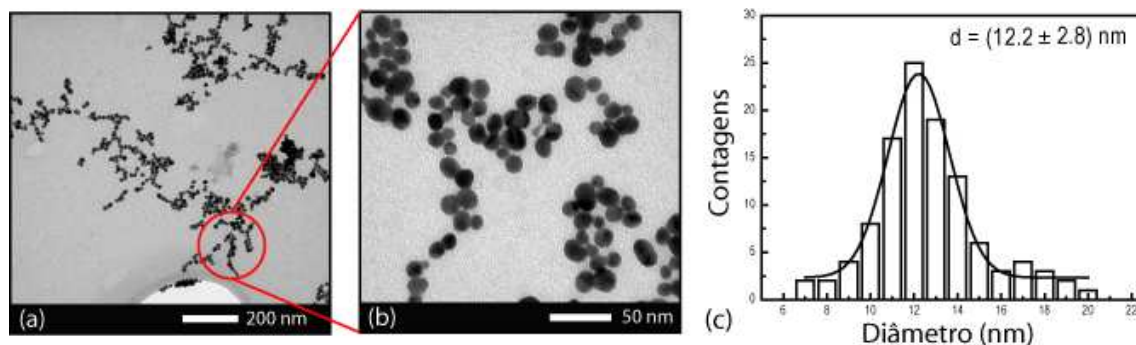


Figura 43: (a) e (b) Imagens de MET da solução de Nanopartículas de Au com concentração de $2,5 \times 10^{-4}$ M. Em (c) está mostrado o histograma da distribuição do diâmetro médio das partículas.

5.3.3 Dopagem dos nanotubos de TiO_2 com Au

5.3.3.1 Durante a anodização

A impregnação de NP's de Au durante a anodização foi realizada conforme descrito na seção 5.2.5. A idéia central desse método é fazer com que as NP's de Au se incorporem na estrutura dos nanotubos de TiO_2 durante a sua formação. Ainda não foi possível comprovar em definitivo esse processo de incorporação, mas os resultados obtidos até o presente momento dão fortes indícios de que a incorporação tenha ocorrido.

Cabe salientar que não foi observada nenhuma diferença morfológica e dimensionais (D_T , D_p e D_i) nos nanotubos formados através desse método de anodização em comparação ao método tradicional descrito na seção 5.3.1.

5.3.3.1.1 Soluções de anodização

As soluções de anodização preparadas com adição das NP's de Au com diferentes concentrações foram caracterizadas após o processo de anodização. A Figura 44 mostra um panorama geral das características das soluções de anodização após o processo. É importante salientar que, devido à aplicação do potencial durante a anodização, a solução muda imediatamente a coloração, ficando com um tom cinza escuro, como pode ser observado na Figura 44a. A Figura 44b mostra os espectros de UV-Vis das três soluções preparadas com diferentes concentrações. É possível observar que as bandas de absorção mantêm a mesma forma de distribuição entre 500 até 800 nm. Nota-se, contudo, uma variação do pico de

absorção com o aumento da concentração para comprimentos de onda maiores. Além da mudança visual (coloração da solução), foi observado um pequeno aumento no tamanho médio das nanopartículas de 12,8 para 15,9 nm, bem como uma aglomeração de NP's como pode ser verificado nas imagens de MET (Figura 44c-d) e nos histogramas da Figura 44e.

A aplicação do potencial elétrico durante a anodização desencadeou algumas mudanças na forma como as NP's estavam estabilizadas. O primeiro efeito foi à dissociação do citrato que estabilizava as NP's de Au, mudando a cor da solução (de rosa para cinza) devido à aglomeração das nanopartículas (Figura 44c-d). O aumento no tamanho das partículas pode ser explicado por duas maneiras: i) pela formação de uma camada de óxido de Au ao redor das NP's de Au, em decorrência da dissociação do citrato e ii) pela dissociação do Au⁰ em íons de Au, que podem migrar pela solução de anodização até a recombinação com outras partículas, aumentando o tamanho médio global.

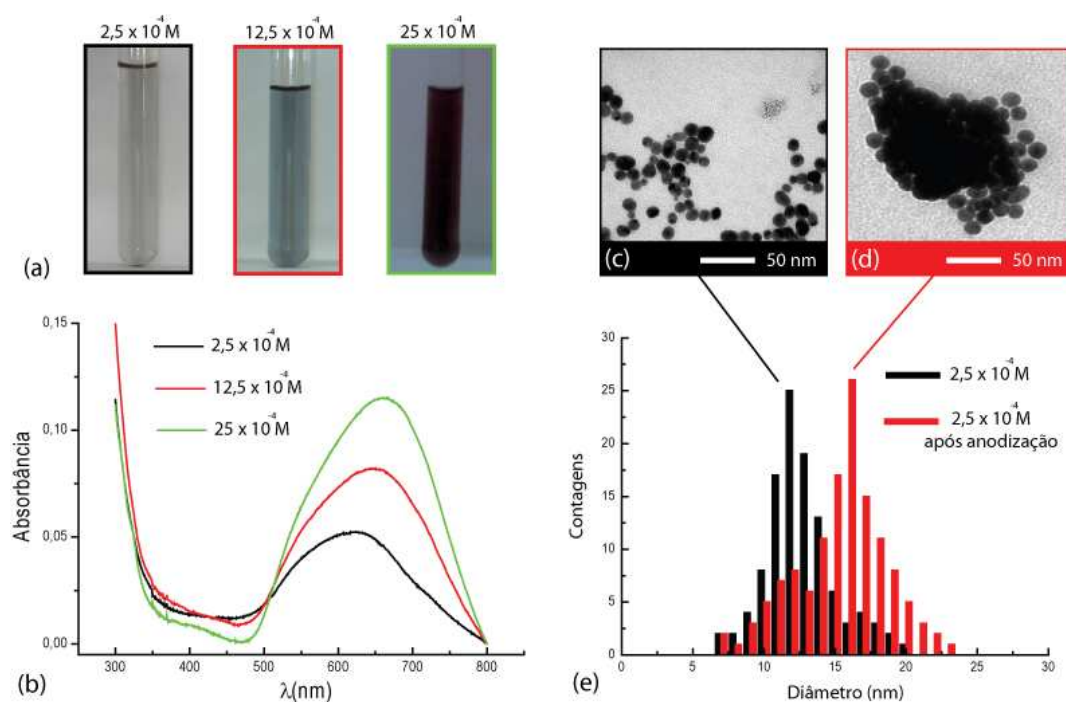


Figura 44: (a) Fotografias das soluções de Au com diferentes concentrações depois de terminado o processo de anodização, e em (b) espectros de UV-Vis das soluções. Em (c) e (d) imagens das MET das nanopartículas de Au antes e depois da anodização, respectivamente e (e) histograma mostrando a mudança no tamanho médio das nanopartículas em solução após a anodização.

5.3.3.1.2 Nanotubos de TiO₂ dopados com nanopartículas de Au

Após a síntese, os nanotubos de TiO₂ com NP's de Au na solução de anodização foram avaliados através da técnica de UV-Vis difuso, usando o método de absorbância por reflexão. A mudança na absorção da luz, como mostra a Figura 45, resulta das mudanças nas propriedades físicas da amostra *SNTI*, quando comparadas às amostras *NTI-1*, *NTI-2* e *NTI-3*. É possível observar que a amostra *SNTI* (linha preta) apresenta uma banda de absorção bem intensa entre 200 a 400 nm, típicos de uma amostra de TiO₂ cristalino [96]. Com a síntese dos nanotubos com NP's de Au na solução, ocorre um alargamento proporcional da banda de absorção em relação ao aumento da concentração de NP's de Au (*NTI-1* (linha vermelha), *NTI-2* (linha verde) e *NTI-3* (linha azul)).

O alargamento da banda de absorção do TiO₂ com a adição de NP's de Au na solução está provavelmente relacionado à mudança do *band gap* do TiO₂. Maiores detalhes serão apresentados e discutidos na seção 5.3.3.1.4. O aparecimento da banda na região entre 500 e 600 nm nas amostras *NTI-1*, *NTI-2* e *NTI-3* revela que os nanotubos de TiO₂ foram dopados com Au e que as concentrações usadas foram suficientes para mudar as características físicas do TiO₂. A banda de absorção das NP's de Au (como já foi mostrado na seção 5.3.2.1) está centrada em 520 nm em decorrência da ressonância de plasmons em virtude do tamanho das NP's. No caso das amostras *NTI-1*, *NTI-2* e *NTI-3* ocorreu um alargamento na banda de absorção referente às NP's de Au. O alargamento está associado provavelmente à aglomeração das NP's em função do potencial aplicado durante a anodização. A banda na região entre 630 e 660 nm observada para as amostras *NTI-1*, *NTI-2* e *NTI-3* indica que provavelmente ocorreu à formação de óxido de Au como já havia sido discutida na seção 5.3.3.1.1 em decorrência do aumento do tamanho das nanopartículas de Au após a anodização.

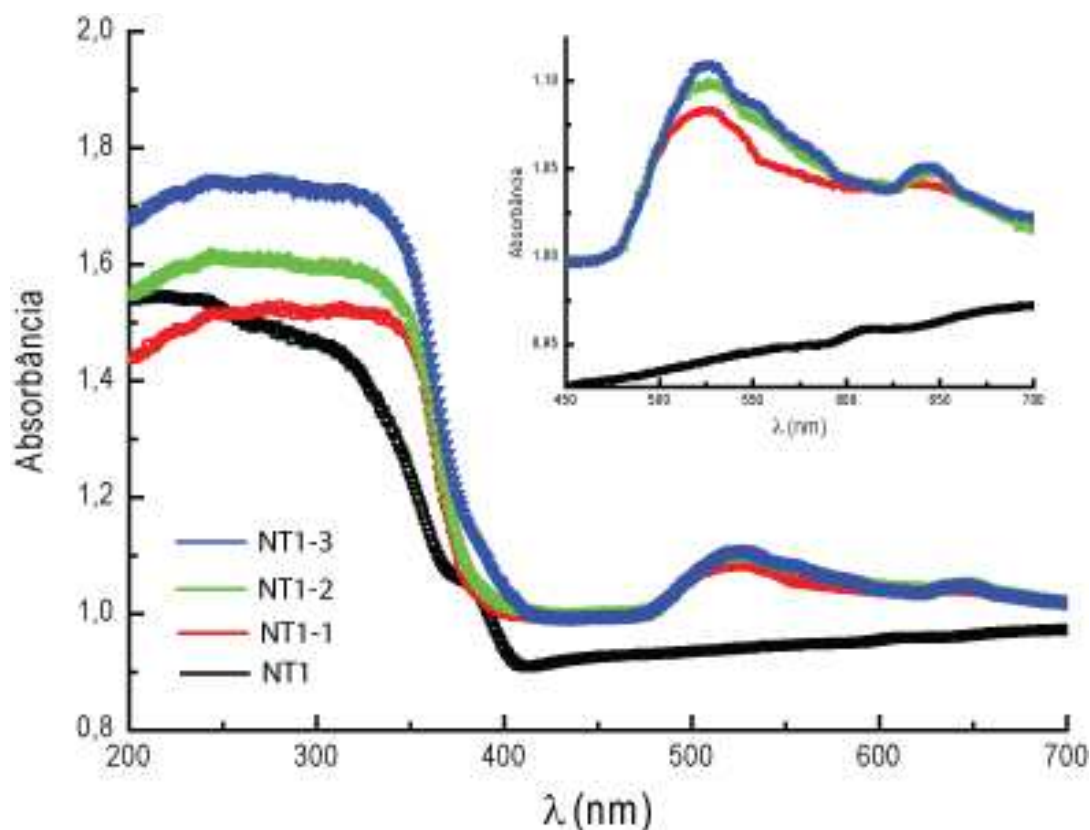


Figura 45: Espectros de UV-Vis difuso pelo método de absorvância das amostras *SNTI*, *NTI-1*, *NTI-2* e *NTI-3*. No detalhe, um zoom da região de comprimentos de onda de 400 a 700 nm.

5.3.3.1.3 Composição e concentração química

Para estudar a mudança nas propriedades ópticas das amostras *NTI-1*, *NTI-2* e *NTI-3* em relação à amostra *SNTI* a composição química dos nanotubos, sintetizados com NP's de Au, foi avaliada pela técnica de XPS, cujos espectros estão mostrados na Figura 46. Na Figura 46a é possível ver um espectro típico da composição química dos nanotubos de TiO_2 das amostras *SNTI*, *NTI-1* e *NTI-2*. Tipicamente as amostras anodizadas nessas condições (ETG+ NH_4F) apresentam linhas de Ti e O referentes ao TiO_2 . Foram encontradas também, linhas de impurezas de F devido à dissociação do NH_4F e de C referente ao ETG, meio de anodização utilizado. A Figura 46b mostra uma parte do espectro das amostras *NTI-1* e *NTI-2* referentes ao Au 4f, cujos picos estão nas energias de 87,8 e 83,9 eV. Esse é um primeiro resultado que comprova que a superfície dos nanotubos de TiO_2 estão realmente com NP's de Au. Além desses picos também aparece, em 86 eV aparece uma componente relativa ao estado de oxidação do Au (III), referente ao Au_2O_3 . Uma análise quantitativa mostra uma relação de 85% de Au metálico e 15% de Au no estado oxidado.

Os dados obtidos por XPS em relação ao estado do Au reforçam o que havia sido discutido anteriormente em relação à oxidação do Au presente na solução de anodização, devido à aplicação do potencial elétrico dissociando o citrato, desestabilizando as NP's de Au no decorrer do processo de formação dos nanotubos.

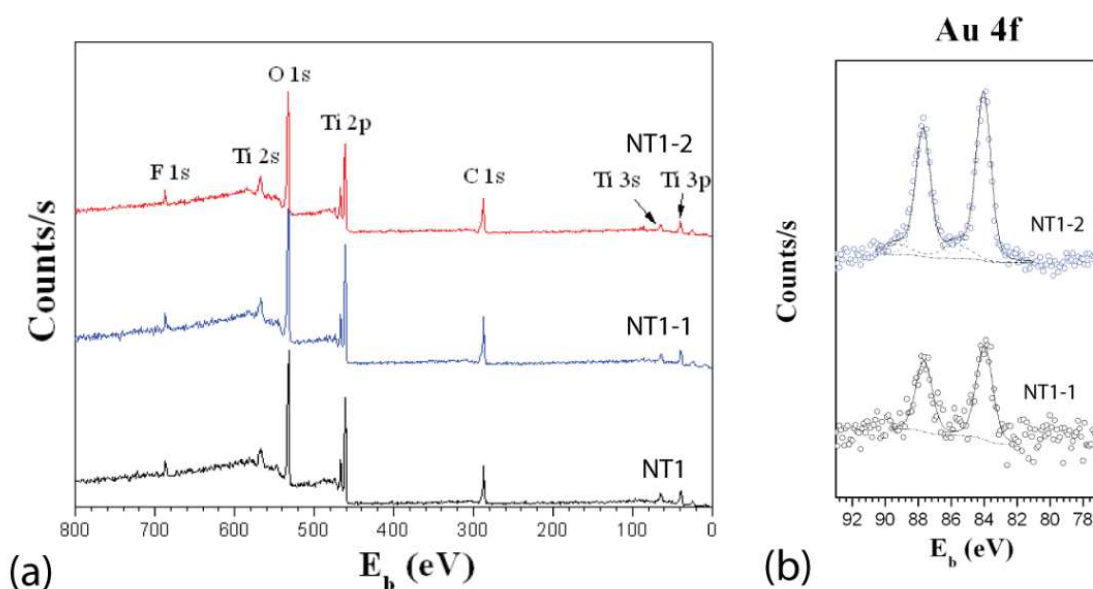


Figura 46: (a) Espectros de XPS das amostras *SNTI*, *NT1-1* e *NT1-2* e em (b) detalhe da região de energia referente ao Au 4f para as amostras *NT1-1* e *NT1-2*.

Em complemento à técnica de XPS, com a técnica de RBS foi possível avaliar de forma qualitativa a concentração de Au nas amostras *SNTI*, *NT1-1*, *NT1-2* e *NT1-3* em um perfil de profundidade ao longo do comprimento dos NT's como está mostrado a Figura 47. Foi produzida uma amostra de NT's de TiO_2 nas mesmas condições de anodização da amostra *SNTI* e em seguida foi realizada implantação iônica de Au com uma energia de 20 keV e uma dose de 10^{16} íons. cm^{-2} (denominada na figura como “amostra imp.”) para servir de padrão e possibilitar a quantificação de Au nas demais amostras. Detalhes do experimento de RBS podem ser observados na Figura 47, no esquema acima do gráfico, que mostra a orientação dos NT's e a forma como o feixe de partículas alpha interagiu com a amostra, bem como a orientação dos detectores de estado sólido.

O gráfico das análises de RBS da Figura 47 mostra que o Au está disperso da superfície até a base dos NT's de TiO_2 . É possível observar também que na superfície dos NT's a concentração de Au é significativamente maior que na base dos NT's. Comparando com a amostra padrão implantada, fica evidenciado que a concentração de Au diminui

substancialmente nas amostras *NTI-1*, *NTI-2* e *NTI-3*. Esse efeito era esperado, pois as referidas amostras foram anodizadas com uma importante diferença na concentração de NP's de Au na solução de anodização.

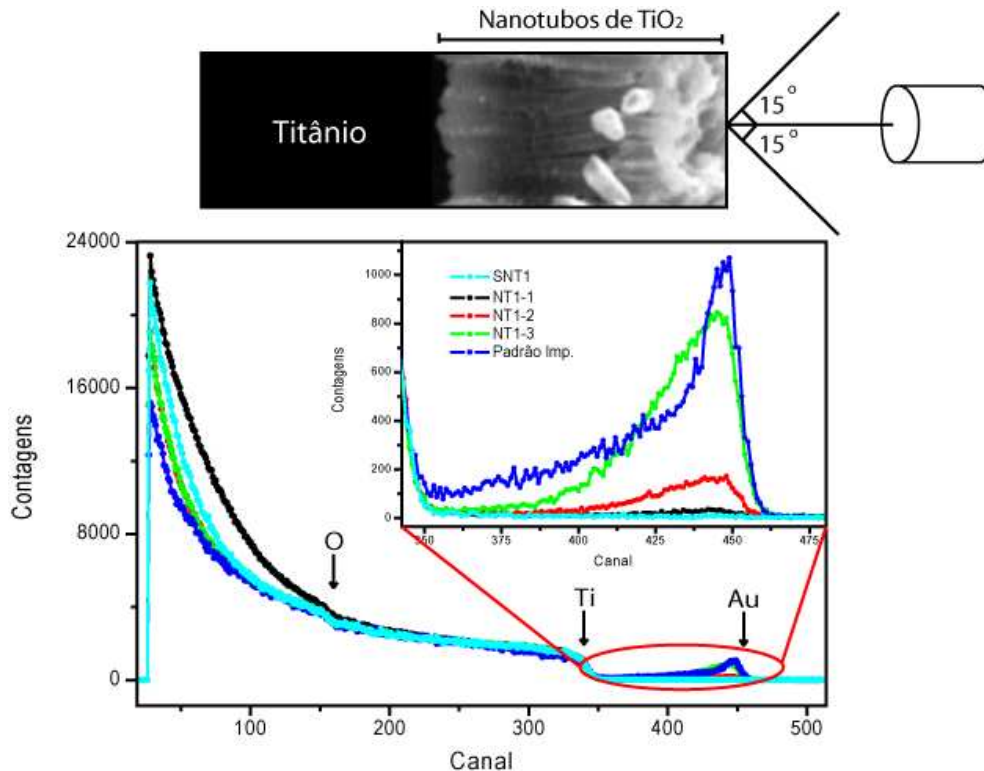


Figura 47: Espectros de RBS com energia de 1 MeV característicos das amostras *SNT1*, *NTI-1*, *NTI-2*, *NTI-3* e de uma padrão de NT's de TiO₂ onde foi realizada implantação iônica de Au com uma energia de 20 keV e uma dose de 10^{16} íons.cm⁻². No detalhe um zoom da região do espectro de RBS referente ao Au e uma imagem de MEV do corte transversal dos NT's de TiO₂, para exemplificar o modo experimental de como foi realizada a medida de RBS, indicando o feixe de íons em relação aos NT's e a posição dos detectores de estado sólido responsáveis por realizar a medida de perda de energia dos íons.

A maior concentração de Au na superfície dos NT's pode estar relacionada a dificuldade de ocorrer a difusão do Au para o interior dos NT's, devido à pequena dimensão dos mesmos, tendo em vista que os processos de formação e crescimento e de impregnação e dopagem ocorrem concomitantemente na direção da superfície para a base dos NT's.

A Tabela 8 mostra a quantificação da concentração de Au nos NT's de TiO₂, em função da comparação com a amostra padrão implantada. Fica evidente que a concentração de NP's de Au na solução de anodização influenciou na concentração de Au nos NT's de TiO₂.

Tabela 8: Dados de concentração de Au das amostras anodizadas com NP's de Au na solução de anodização. Os dados foram obtidos pela técnica de RBS através da comparação com uma amostra padrão com íons de Au implantados com 20 keV de energia numa dose de 10^{16} íons.cm⁻².

Amostra	Concentração de Au (íons.cm ⁻²)
<i>Padrão Implantada</i>	10^{16}
<i>NTI-1</i>	$5,56 \times 10^{14}$
<i>NTI-2</i>	$1,86 \times 10^{15}$
<i>NTI-3</i>	$8,34 \times 10^{15}$

Os resultados de XPS combinados com os resultados de RBS mostram que a técnica de impregnação e dopagem dos NT's de TiO₂ desenvolvido neste trabalho apresentou-se muito eficiente. É possível controlar a quantidade de dopantes na superfície e no interior dos nanotubos de forma concomitante ao seu crescimento, fato que difere dos processos atuais de crescimento e dopagem descritos na literatura [102,103].

5.3.3.1.4 Estrutura cristalina

O estudo da influencia das NP's de Au na solução de anodização durante o crescimento dos nanotubos de TiO₂ em função da temperatura de tratamento térmico foram avaliadas pela técnica de Difração de Raios X a baixo ângulo.

A Figura 48a-g mostra uma seqüência de gráficos de DRX na região angular de 22° a 31° das amostras *SNTI*, *NTI-1*, *NTI-2* e *NTI-3* para verificar a influencia da concentração de NP's de Au na estrutura dos NT's de TiO₂ na mudança das proporções entre as fases anatase e rutilo em função do aumento da temperatura de *TT*.

Inicialmente, todas as amostras apresentam estrutura amorfa da temperatura ambiente até aproximadamente 220°C quando começam a aparecer os primeiros cristais da estrutura anatase [82]. De 250°C a 400°C, Figura 48a e Figura 48b respectivamente, todas as amostras apresentaram a estrutura composta por 100% da fase anatase, como mostrado pelos picos de difração no ângulo de 25,6°. Na temperatura de 450°C, as amostras *SNTI*, *NTI-2* e *NTI-3* começam a cristalizar também na fase rutilo, como pode ser observado no pico de 27,5°, mudando a proporção* entre as fases anatase e rutilo. Porém, esta temperatura a amostra *NTI-1* apresenta 100% da fase anatase. Em 500°C, ocorre um aumento da concentração da fase rutilo nas amostras *SNTI*, *NTI-2* e *NTI-3* em relação à temperatura de 450°C e o início da

* As quantificações foram realizadas através do cálculo da área dos picos principais de difração das fases anatase e rutilo em 25,6° e 27,5° respectivamente.

cristalização da fase rutilo na amostra *NTI-1*. Comportamento semelhante ocorre até a temperatura de 550°C.

Em 600°C ocorre à inversão da proporção entre as fases anatase e rutilo na amostra *SNT1*, enquanto que nas demais amostras (*NTI-1*, *NTI-2* e *NTI-3*) a fase anatase apresenta-se ainda em maior proporção na estrutura do TiO₂. Em 700°C a diferença na proporção entre as fases se torna ainda mais evidente, pois apenas a amostra *NTI-1* apresenta maior proporção da fase anatase, enquanto que as amostras *NTI-2* e *NTI-3* apresentam maior proporção da fase rutilo, e a amostra *SNT1* apresenta 100% da fase rutilo.

A partir de 800°C todas as amostras apresentaram 100% da fase rutilo em sua estrutura cristalina. Maiores detalhes sobre a proporção exata das fases podem ser observadas na tabela da Figura 48h.

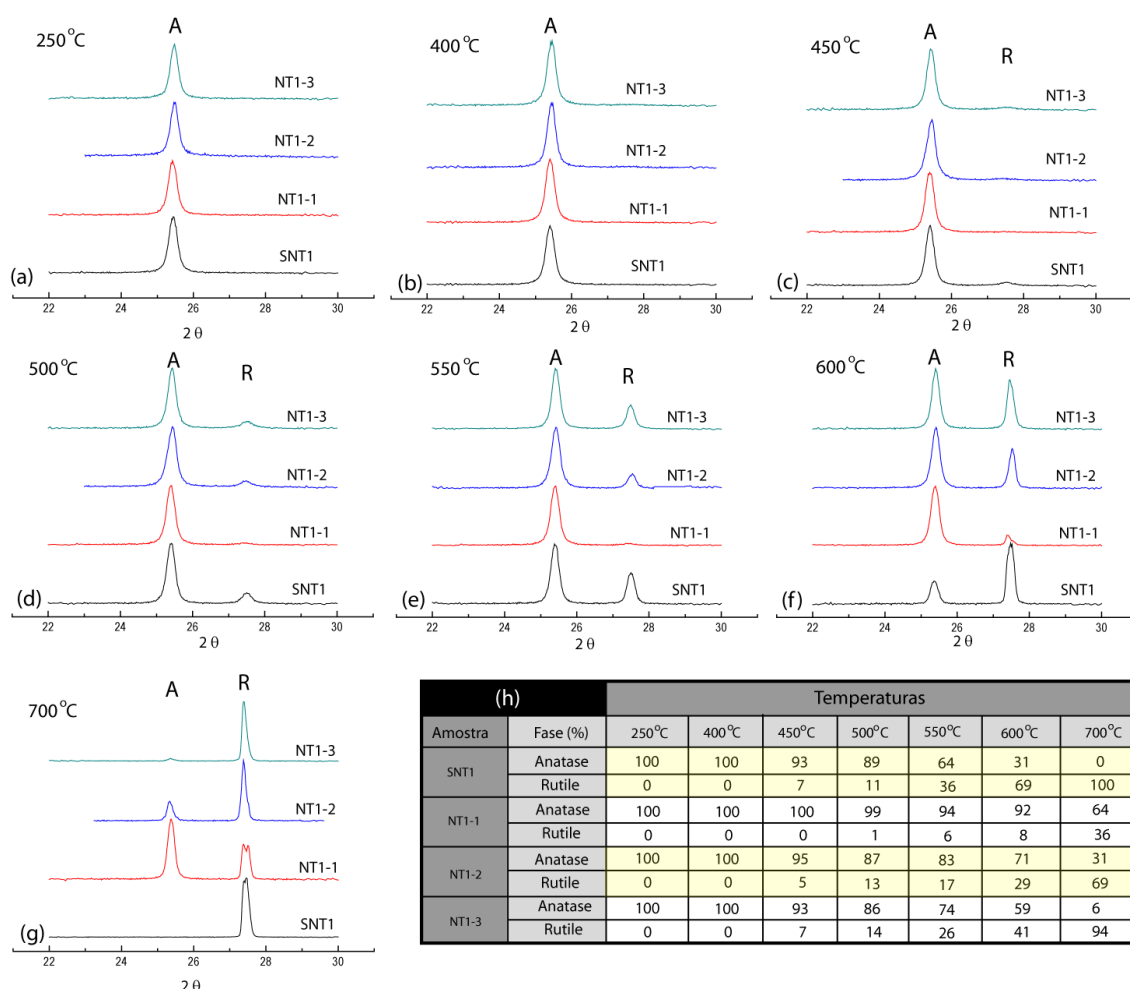


Figura 48: Difractogramas de raios X das amostras *SNT1*, *NTI-1*, *NTI-2* e *NTI-3* onde as análises foram realizadas sob diferentes temperaturas, (a) 250°C, (b) 400°C, (c) 450°C, (d) 500°C, (e) 550°C, (f) 600°C e (g) 700°C e na letra (h) uma tabela mostrando as diferentes proporções entre as fases anatase e rutilo após a realização do TT.

A primeira mudança significativa observada nas amostras (*NTI-1*, *NTI-2* e *NTI-3*) com adição de NP's de Au na solução de anodização foi à mudança na proporção entre as fases anatase (A) e rutilo (R) em comparação à amostra *SNTI* (sem adição de Au), como está mostrado na Figura 48.

O TiO_2 é um material que apresenta intervalos de temperatura bem conhecidos para início de cristalização e transição das fases [82,104]. Os resultados em relação a diferença de proporção entre as fases para as amostras anodizadas nas condições deste trabalho foram surpreendentes. A amostra *SNTI* apresentou um comportamento padrão nas temperaturas de início da cristalização (por volta de 250°C), na mudança da proporção entre as fases (por volta de 550°C) e também na temperatura de cristalização total da fase rutilo (700°C). As demais amostras (*NTI-1*, *NTI-2* e *NTI-3*) apresentaram significativas diferenças na termodinâmica de cristalização das fases. A diferença mais significativa ocorreu na amostra *NTI-1* (menor concentração de NP's de Au na solução de anodização). Nesta amostra, a fase anatase se manteve em maior proporção do que a fase rutilo até a temperatura de 700°C , enquanto que nas amostras *NTI-2* e *NTI-3* já havia maior proporção da fase rutilo, e na amostra *SNTI* a estrutura era 100% da fase rutilo.

A compreensão do efeito observado não é trivial e não temos ainda um modelo completo sobre o mesmo. Porém, uma primeira aproximação para explicar este conjunto de resultados, nos leva a propor que o Au está agindo para modificar a termodinâmica de transição na proporção entre as fases anatase e rutilo. A Figura 49 mostra a diferença na estrutura e no arranjo dos átomos de Ti e O para as fases anatase e rutilo. É possível observar que as duas fases apresentam estrutura tetragonal com pequenas diferenças no empacotamento dos átomos.

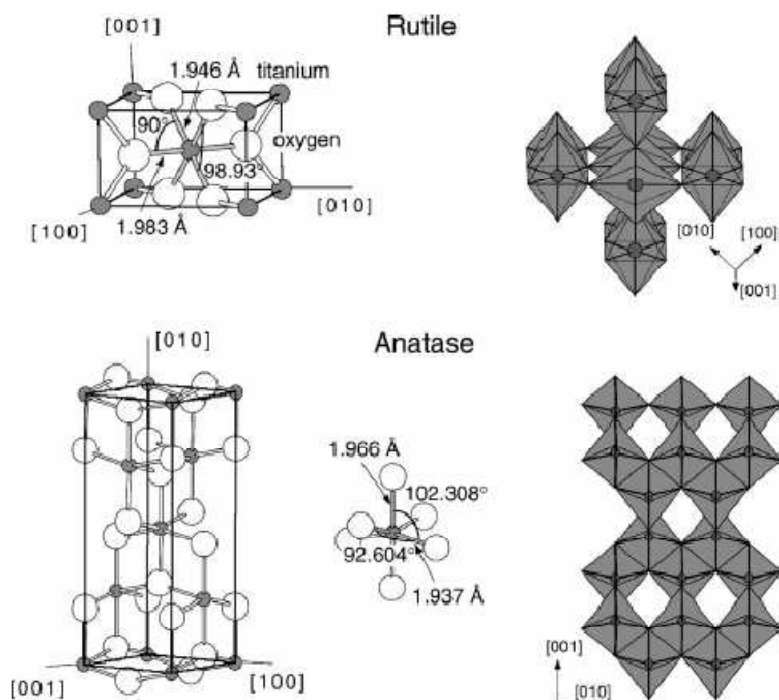


Figura 49: Estrutura dos materiais em *bulk* das fases Rutile e Anatase. A célula unitária da estrutura tetragonal rutile possui dimensões de $a = b = 4,587 \text{ \AA}$ e $c = 2,953 \text{ \AA}$. A estrutura anatase possui dimensões de $a = b = 3,782 \text{ \AA}$, $c = 9,502 \text{ \AA}$. Retirada de [105].

Na Figura 49 é possível observar as células unitárias da fase rutile e da fase anatase, identificando que os comprimentos das ligações nestas estruturas são similares. A fase anatase apresenta maior distorção nos ângulos das ligações (em estruturas sem distorções, os comprimentos das ligações Ti - O são iguais e os ângulos O - Ti - O são de 90°). Portanto a fase anatase apresenta uma estrutura mais aberta o que tem como consequência um maior volume molar e menor densidade [105].

Neste contexto, é possível interpretar que o Au tem um papel fundamental na mudança da termodinâmica de transição das proporções entre as fases anatase e rutile. Como foi mencionado na seção 5.3.3.1.1 quando se inicia o processo de anodização, as NP's de Au presente na solução de anodização dissociam-se devido à aplicação do potencial. Com a dissociação, íons de Au estão livres na solução, podendo se incorporar a estrutura do TiO_2 durante o crescimento dos NT's.

A incorporação do Au a estrutura do TiO_2 durante a anodização pode explicar a mudança na termodinâmica de transição das fases anatase e rutile. Como mostrado na Figura 49, a fase anatase tem maior distância entre os átomos de Ti e O em comparação a fase rutile e por consequência, maior volume na célula unitária. A incorporação de Au a esta estrutura obrigaria uma expansão da célula unitária do TiO_2 , forçando um empacotamento na fase

anatase e não na fase rutilo, fato que ocorreu claramente na amostra *NTI-1* e também nas amostras, *NTI-2* e *NTI-3* em comparação a amostra *SNTI*, principalmente nas temperaturas de 450°C, 500°C, 550°C, 600°C e 700°C. Esses resultados comprovam as suspeitas anteriores de que o Au inserido na solução de anodização realmente é inserido na estrutura do TiO₂ durante o processo de anodização.

Foi observada também uma diferença na proporção entre as fases anatase e rutilo nas amostras *NTI-1*, *NTI-2* e *NTI-3* em função da temperatura de *TT*. A justificativa da incorporação do Au a estrutura do TiO₂ também é válida para explicar a diferença na proporção entre as fases observada entre as amostras *NTI-1*, *NTI-2* e *NTI-3*, melhor descritas na tabela da Figura 48h. Entretanto, a maior concentração de Au na solução de anodização referente às amostras *NTI-2* e *NTI-3* em relação à amostra *NTI-1* revela que a estrutura do TiO₂ tem um limite de solubilidade e que o excesso de Au incorporado a estrutura também altera a termodinâmica de cristalização das fases anatase e rutilo.

Foram observados também dois picos de difração em 54,3° e 62,6° referentes às estruturas cristalinas do Au₂O₃ e do AuO, respectivamente, como mostra a comparação entre as amostras *SNTI* e *NTI-3* da Figura 50. Esse dado reforça o aspecto discutido anteriormente da formação de óxido de ouro na estrutura do TiO₂.

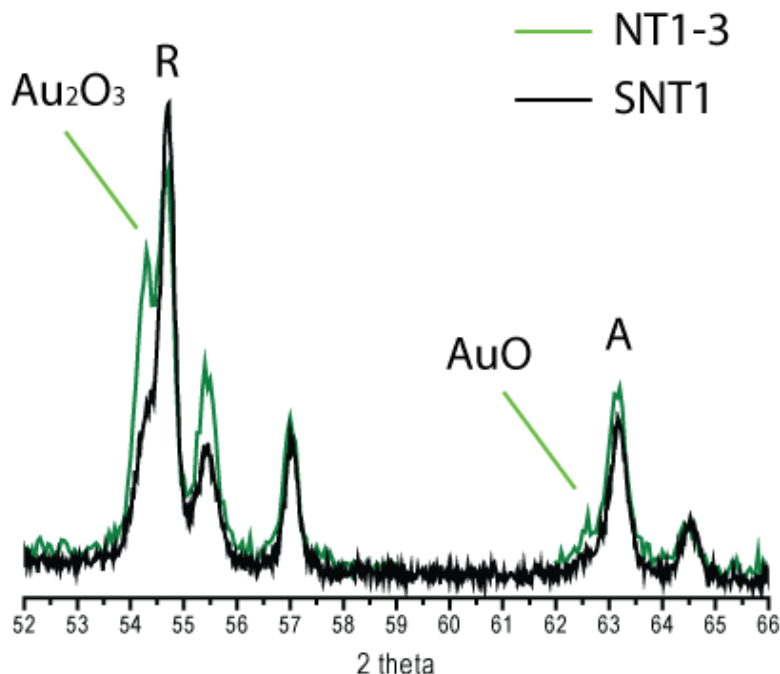


Figura 50: Difratoograma de raios X a baixo ângulo na região angular entre 52° e 66° das amostras *SNTI* e *NTI-3*, identificando os picos de difração da estrutura Au₂O₃ e AuO.

Os resultados da estrutura cristalina dos NT's de TiO₂ até aqui apresentados indicam que o Au inserido na solução de anodização foi incorporado a estrutura do TiO₂, modificando assim a termodinâmica de transição entre as fases anatase e rutilo. Este efeito abre um novo e promissor caminho para estudos de crescimento e dopagem *in situ* de semicondutores nanoestruturados, haja vista que os dois processos ocorrem concomitantemente. Devido à importância da descoberta, esse processo foi patenteado e maiores detalhes podem ser observados nos anexos da seção 8.6.

5.3.3.2 Aplicações

Os nanotubos sintetizados foram testados como fotocatalisadores para produção de H₂. Maiores detalhes podem ser observados no Anexo da seção 8.5 a descrição do artigo submetido à revista *Journal of the Brazilian Chemistry Society* em outubro de 2009.

5.3.3.2.1 Produção de H₂

As amostras *SNT1*, *SNT3*, *SNT15* e *NTI-1* foram avaliadas como catalisadores para produção de H₂. O objetivo principal desse experimento foi avaliar a contribuição das nanopartículas de Au na estrutura dos nanotubos de TiO₂ para a produção de H₂. As amostras avaliadas como fotocatalisador para a produção de H₂ passaram por *TT* em atmosfera ambiente por 3h a uma temperatura de 580°C.

Inicialmente realizamos um estudo para verificar o efeito do comprimento dos NT's de TiO₂ na produção de H₂ pelo processo de *water splitting*, como pode ser observado na Figura 51. O aumento do comprimento dos NT's de TiO₂ não mostrou-se como um fator preponderante no aumento da produção de H₂, tendo em vista que na amostra *SNT1* (1,4 μm) apresentou uma taxa de formação de H₂ de 0,49 μmol.cm⁻².h⁻¹, na amostra *SNT3* (3,8 μm) apresentou uma taxa de formação de H₂ de 0,52 μmol.cm⁻².h⁻¹ e na amostra *SNT15* (14,2 μm) uma taxa de formação de H₂ de 0,54 μmol.cm⁻².h⁻¹. O aumento observado na produção de H₂ da amostra *SNT1* para a amostra *SNT15* foi de aproximadamente 10%, enquanto que o comprimento dos NT's de TiO₂ teve um incremento de 10 vezes. Portanto, o aumento do comprimento dos NT's de TiO₂ não se mostrou um fator preponderante para a produção de H₂ por fotólise da água.

Foi mostrado por M. Takahashi *et al* [106] que filmes finos de TiO₂ com aproximadamente 100 nm de espessura, absorvem 100% da radiação incidente na superfície

da amostra. Esse resultado pode explicar o pequeno aumento na produção de H₂ na comparação entre as amostras *SNTI* e *SNTI5*. Assim, para aplicações visando produção de H₂ por fotólise da água usando apenas o sol como fonte de energia, o comprimento do filme nanoestruturado não influencia na produção de H₂, justificando o uso de camadas mais finas, fato que diminui significativamente o tempo de produção do fotocatalisador e também o custo de produção.

Entretanto, a diferença apresentada na produção de H₂ entre as amostras *SNTI* e *NTI-1* foi bastante significativa, sendo que a única diferença na fabricação das amostras é a incorporação de NP's de Au na solução de anodização. A amostra *NTI-1* apresentou uma taxa de produção de H₂ de 1,04 $\mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, representando um aumento de mais de 100% em relação a amostra *SNTI* (0,49 $\mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$), como pode ser observado no gráfico da Figura 51. O aumento da taxa de produção de H₂ pode ser explicado de duas maneiras: i) aumento da eficiência quântica devido a maior absorção de fótons da região do visível em função da presença de Au na estrutura dos NT's de TiO₂ e/ou ii) a modificação da proporção das fases rutilo e anatase devido a dopagem com Au como foi mostrado na seção 5.3.3.1.4 modificando o *band gap* dos nanotubos de TiO₂. Cabe salientar que todas as medidas de produção de H₂ apresentadas nesta tese foram realizadas duplicatas e os resultados obtidos tiveram excelente reprodutibilidade.

Os experimentos realizados até então não podem ser encarados como conclusivos, porém indicam que a dopagem dos nanotubos de TiO₂ com NP's de Au aumentam a eficiência na produção de H₂. Novos estudos para entender o papel do Au na estrutura e a sua influência no aumento de produção de H₂ ainda deverão ser realizados. Porém, os resultados aqui mostrados são altamente animadores, tendo em vista que o processo de dopagem desenvolvido é extremamente simples, com baixo custo e ao mesmo tempo altamente eficiente.

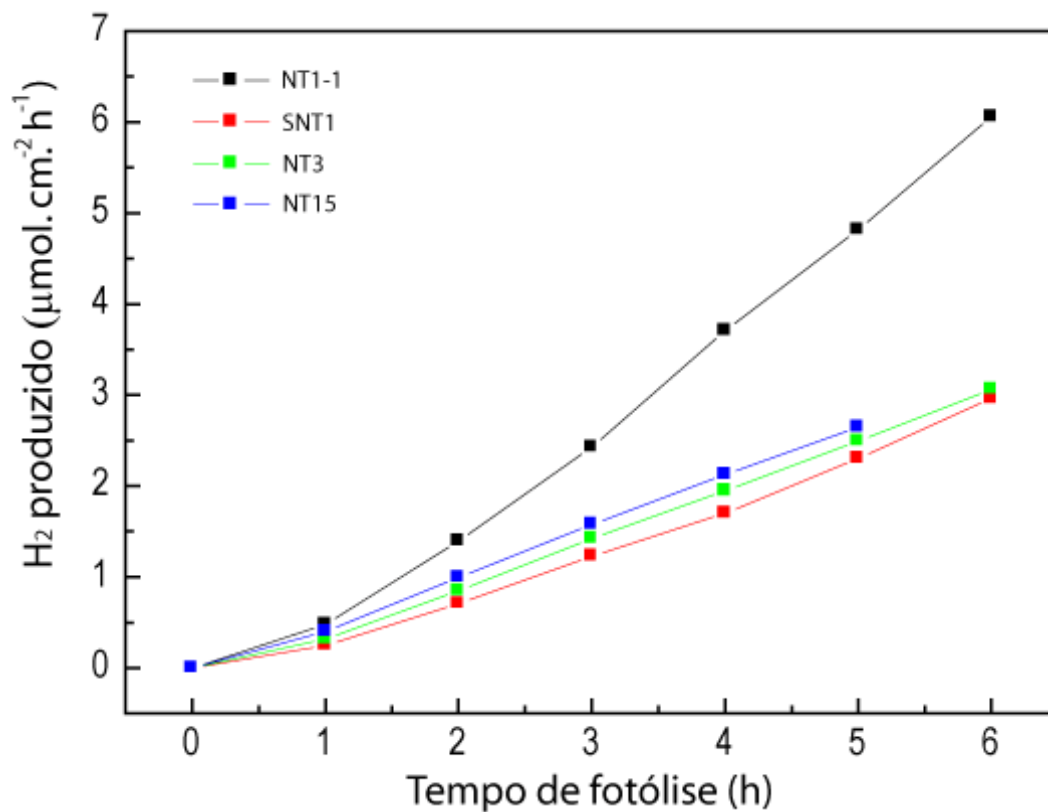


Figura 51: Taxa de H₂ produzido em função do tempo de fotólise para as amostras *SNT1*, *SNT3*, *SNT15* e *NT1-1*.

6. CONCLUSÕES

A formação de nanotubos de alumina por anodização do Al *bulk* comercial, usando o processo descrito no primeiro capítulo, levou a resultados totalmente inéditos ao mostrar que é possível controlar a nanoestrutura entre 100% de nanoporos e 100% de nanotubos. A mudança da geometria do sistema de anodização, através da variação da razão das áreas dos eletrodos de Pt e Al, induziu uma mudança significativa na cinética de formação da estrutura da alumina. Após a etapa de anodização, o processo de *etching* químico realizado a baixa temperatura, com o objetivo de atacar as zonas com maiores defeitos, mostrou que é possível dissolver a alumina e assim revelar os nanotubos. A combinação desses efeitos (anodização + *etching* químico) mostrou-se uma rota satisfatória em relação à formação estrutura de nanotubos, tornando essa metodologia uma nova alternativa para fabricação de nanoestruturas a partir da anodização do Al. Os resultados relativos ao processo de anodização de Al *bulk* propiciaram um trabalho que ora está submetido à publicação, bem como um pedido de patente em fase final de solicitação.

Entre as muitas aplicações para Alumínio anodizado, um dos resultados mais importantes que obtivemos foi estudar a condição de hidrofobicidade da superfície. Combinando processos de micro e nanotexturização, aliados a funcionalização química, obtivemos um ângulo de contato da gota da água com a superfície tratada de $165^{\circ} \pm 2^{\circ}$. Cabe salientar que valores acima de 150° são considerados superhidrofóbicos. Estes resultados também estão em fase de redação final para submissão na forma de um artigo em revista da área e um pedido de patente em fase final de solicitação.

O estudo sobre a formação de nanoporos a partir da anodização em filmes finos de Al sobre silício foi dividido em duas partes. A primeira tratou da influência do tamanho dos grãos (T_g) dos filmes de Al na estrutura dos nanoporos formados. Observamos que o T_g limita a expansão da célula hexagonal da alumina, limitando, por conseqüência, o tamanho e a distância entre os nanoporos. Na segunda parte, relativamente à influência do tempo de anodização na estrutura final da alumina porosa, foi estudada a situação quando o filme de Al é inteiramente consumido, ou seja, transformado em alumina porosa e inicia-se o processo de anodização no Si, transformando-o em SiO₂. A espessura da camada de SiO₂ é controlada

pelo tempo de anodização. O aumento do tempo de anodização modificou o diâmetro e a distância dos nanoporos da alumina. Os resultados experimentais obtidos permitiram desenvolver uma modelagem teórica para descrever o que decorre da expansão da camada de SiO₂. Essa expansão gera uma força de baixo para cima, aumentando a energia de superfície da camada de alumina. Como forma de minimizar a energia, alguns poros são fechados e outros, por conseqüência, aumentam de tamanho. Cabe salientar que os resultados obtidos da anodização dos filmes finos de Al também são inéditos. Deles decorreram um trabalho aceito para publicação e outro em fase de preparação do manuscrito para submetermos a publicação, além de um pedido de patente em fase final de solicitação.

Um terceiro conjunto de resultados são referentes ao estudo sobre a anodização do Ti metálico para a formação de nanotubos de TiO₂. Mostramos uma forma alternativa de dopagem *in situ* dos nanotubos com nanopartículas de Au. O processo desenvolvido consistiu em substituir a água da solução de anodização por uma quantidade igual de solução aquosa de nanopartículas de Au. Assim, durante o processo de anodização, o Au é incorporado à estrutura dos nanotubos. Medidas preliminares como UV-Vis, XPS e XRD mostraram que o objetivo de dopar os nanotubos com nanopartículas de Au foi obtido. A incorporação do Au ainda serviu para alterar a termodinâmica de transição entre as fases anatase e rutilo do TiO₂.

Finalmente, os nanotubos foram estudados como catalisadores para a produção de H₂ através do processo de *water splitting*. Foi observado que a resposta da amostra dopada com nanopartículas de Au apresenta uma taxa de produção de H₂ duas vezes superior em relação à amostra sem a incorporação Au. Este resultado abre, sem dúvida, um grande campo de estudos de dopagem de nanoestruturas semicondutoras durante o processo de síntese, apresentando potencialidade e perspectivas praticamente imediatas, visando desenvolver sistemas para produção de energia limpa.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. M. Kaku, “Visões do Futuro: como a ciência revolucionará o século XXI”, Rio de Janeiro: Rocco, 2001.
2. E. Fortunato, “As metas da nanotecnologia: Aplicações e implicações”, Centro de Investigação de Materiais, Universidade Nova de Lisboa – FCT, 2005.
3. A. Vaseashtaa, D. Dimova-Malinovska, “Nanostructured and nanoscale devices, sensors and detectors” *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. **6**, pp. 312–318, 2005.
4. P. Hoyer, “Formation of a titanium dioxide nanotube array”, *Langmuir*, vol. **12**, pp. 1411-1413, 1996.
5. Anodic oxidation of aluminum and its alloys, In Information Bulletin, vol. 14. London: The Aluminum development association, 1948.
6. J. P. O’Sulliva and G. C. Wood, “Morphology and mechanism of formation of porous anodic films on aluminium,” *Proceedings of the Royal Society of London Series A – Mathematical and Physical Sciences*, vol. **317**, pp. 511–543, 1970.
7. K. Shimizu, K. Kobayashi, G. E. Thompson, and G. C. Wood, “A novel marker for the determination of transport numbers during anodic barrier oxide growth on aluminum,” *Philosophical Magazine B*, vol. **64**, pp. 345–353, 1991.
8. F. Keller, M. S. Hunter, and D. L. Robinson, “Structural features of oxide coatings on aluminum,” *Journal of the Electrochemical Society*, vol. **100**, pp. 411–419, 1953.
9. G. Thompson and G. C. Wood, Anodic films on aluminum, In treatise on materials science and technology, vol. **23**, New York: Academic Press, 1983.
10. G. E. Thompson, Y. Xu, P. Skeldon, K. Shimizu, S. H. Han, and G. C. Wood, “Anodic oxidation of aluminum,” *Philosophical Magazine B*, vol. **55**, pp. 651–667, 1987.
11. J. W. Diggle, T. C. Downie, and C. W. Couling, “Anodic oxide films on aluminum” *Chemical Review*, vol. **69**, pp. 365–405, 1969.
12. J. Choi, “Fabrication of monodomain porous alumina using nanoimprint lithography and its applications”, Thesis, Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2003.
13. C. R. Martin, “Nanomaterials - a membrane-based synthetic approach,” *Science*, vol. **266**, pp. 1961–1966, 1994.

14. K. Itaya, S. Sugawara, K. Arai, and S. Saito, "Properties of porous anodic aluminum oxide films as membranes," *Journal of Chemical Engineering of Japan*, vol. **17**, pp. 514–520, 1984.
15. T. Shawaqfeh and R. E. Baltus, "Fabrication and characterization of single layer and multi-layer anodic alumina membranes," *Journal of Membrane Science*, vol. **157**, pp. 147–158, 1999.
16. T. Kyotani, W. H. Xu, Y. Yokoyama, J. Inahara, H. Touhara, and A. Tomita, "Chemical modification of carbon-coated anodic alumina films and their application to membrane filter," *Journal of Membrane Science*, vol. **196**, pp. 231–239, 2002.
17. S. Shingubara, "Fabrication of nanomaterials using porous alumina templates," *Journal of Nanoparticle Research*, vol. **5**, pp. 17–30, 2003.
18. R. B. Wehrspohn and J. Schilling, "Electrochemically prepared pore arrays for photonic crystal applications," *Materials Research Society Bulletin*, vol. **26**, pp. 623–626, 2001.
19. G. Sauer, G. Brehm, S. Schneider, K. Nielsch, R. B. Wehrspohn, J. Choi, H. Hofmeister, and U. Gösele, "Highly ordered monocrystalline silver nanowire arrays," *Journal of Applied Physics*, vol. **2**, pp. 3243–3247, 2002.
20. K. Nielsch, F. Müller, A. P. Li, and U. Gösele, "Uniform nickel deposition into ordered alumina pores by pulsed electrodeposition," *Advanced Materials*, vol. **12**, pp. 582–586, 2000.
21. J. Choi, G. Sauer, K. Nielsch, R. B. Wehrspohn, and U. Gösele, "Hexagonally arranged monodisperse silver nanowires with adjustable diameter and high aspect ratio," *Chemistry of Materials*, vol. **15**, pp. 776–779, 2003.
22. M. Steinhart, J. H. Wendorff, A. Greiner, R. B. Wehrspohn, K. Nielsch, J. Schilling, J. Choi, and U. Gösele, "Polymer nanotubes by wetting of ordered porous templates," *Science*, vol. **296**, pp. 1997–1997, 2002.
23. B. B. Lakshmi, P. K. Dorhout, and C. R. Martin, "Sol-gel template synthesis of semiconductor nanostructures," *Chemistry of Materials*, vol. **9**, pp. 857–862, 1997.
24. G. Che, B. B. Lakshmi, C. R. Martin, E. R. Fisher, and R. S. Ruoff, "Chemical vapor deposition based synthesis of carbon nanotubes and nanofibers using a template method," *Chemistry of Materials*, vol. **10**, pp. 260–267, 1998.
25. G. Che, B. B. Lakshmi, E. R. Fisher, and C. R. Martin, "Carbon nanotubule membranes for electrochemical energy storage and production," *Nature*, vol. **393**, pp. 346–349, 1998.

26. H. Zeng, R. Skomski, L. Menon, Y. Liu, S. Bandyopadhyay, D. Sellmyer, "Structure and magnetic properties of ferromagnetic nanowires in self-assembled arrays", *Physics Review B*, vol. **65**, pp. 134426-1-134426-8, 2002.
27. W. Hu, D. Gong, Z. Chen, Z. Yuan, K. Saito, C. A. Grimes, P. Kichambare, "Growth of well-aligned carbon nanotube arrays on silicon substrates using porous alumina film as a nanotemplate" *Applied Physics Letters*, vol. **79**, pp. 3083-3085, 2001.
28. J. Choi, J. Schilling, K. Nielsch, R. Hillebrand, M. Reiche, R. B. Wehrpohn, U. Gosele, "Large-area porous alumina photonic crystals via imprint method" *Materials Research Society Symposium Proceedings*, vol. **722**, L5.2.1-L5.2.6, 2002.
29. F. Li, "Nanostructure of anodic porous alumina films of interest in magnetic recording," *The University of Alabama*, 1998.
30. P. A. M. E. A. J. Bard, *Encyclopedia of electrochemistry of the elements*, vol. 6. New York and Basel: Marcel Dekker, 1973.
31. M.L.Cardoso, "Nanoarquitetura em sistemas de alumina anódica porosa e configurações magnéticas de partículas de Co eletrodepositadas", Tese, Universidade Federal de São Carlos, Programa Pós-Graduação em Física, São Carlos, SP, 2006.
32. G. E. Thompson, "Porous anodic alumina: Fabrication, characterization and applications", *Thin Solid Films*, vol. **297**, pp. 192-201, 1997.
33. Y. Li, M. Zheng, L. Ma, Wenzhong Shen, "Fabrication of highly ordered nanoporous alumina films by stable high-field anodization", *Nanotechnology* vol. **17**, pp. 5101–5105, 2006.
34. W. Lee, R. Ji, Ulrich Gosele and K. Nielsch, "Fast fabrication of long-range ordered porous alumina membranes by hard anodization", *Nature Materials*, vol. **5**, pp. 741-747, 2006.
35. M. Lohrengel, "Thin anodic oxide layers on aluminum and other valve metals - high-field regime," *Materials Science & Engineering R-Reports*, vol. **11**, pp. 243–294, 1993.
36. K. Nielsch, J. Choi, K. Schwirn, R. B. Wehrspohn, and U. Gosele, "Self-ordering regimes of porous alumina: The 10% porosity rule," *Nano Letters*, vol. **2**, pp. 677–680, 2002.
37. M. S. Hunter and P. E. Fowle, *ibid.*, 101, 481 (1954).
38. T. P. Hoar and J. Yahalom, *ibid.*, 110, 614 (1963)
39. R. B. Wehrspohn and A. P. Li, K. Nielsch and F. Muller and W. Erfurth and U. Gosele, "Highly ordered alumina films: pore growth and applications" *Oxide Films in*

- The Electrochemical Society Proceeding Series*, vol. PV 2000-4, pp. 271. Pennington, NJ: Marcel Dekker, 2000.
40. H. Masuda, F. Hasegawa, and S. Ono, "Self-ordering of cell arrangement of anodic porous alumina formed in sulfuric acid solution," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. **144**, pp. L 127–L 130, 1997.
 41. H. Masuda, K. Yada, and A. Osaka, "Self-ordering of cell configuration of anodic porous alumina with large-size pores in phosphoric acid solution," *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters*, vol. **37**, pp. L1340–L1342, 1998.
 42. A. P. Li, F. Müller, A. Birner, K. Nielsch, and U. Gösele, "Hexagonal pore arrays with a 50-420 nm interpore distance formed by self-organization in anodic alumina," *Journal of Applied Physics*, vol. **84**, pp. 6023–6026, 1998.
 43. Masuda, H. & Fukuda, K. Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina. *Science* **268**, 1466–1468, 1995.
 44. F. Li, L. Zhang, and R. M. Metzger, "On the growth of highly ordered pores in anodized aluminum oxide," *Chemistry of Materials*, vol. **10**, pp. 2470–2480, 1998.
 45. A. Guntherschulze, and H. Betz, "Die bewegung der ionengitter von isolatoren bei extremen elektrischen feldstarken". *Z. Phys.* **92**, 367–374 (1934).
 46. N. Cabrera, and N. F. Mott, "Theory of the oxidation of metals". *Rep. Prog. Phys.* **12**, 163–184 (1948).
 47. <http://www.falstad.com/emstatic/directions.html> (14/11/2008)
 48. S. Z. Chu, K. Wada, S. Inoue, M. Isogai, and A. Yasumori, "Fabrication of ideally ordered nanoporous alumina films and integrated alumina nanotubule arrays by high-field anodization". *Advanced Materials*, vol. **17**, pp. 2115–2119, 2005.
 49. F. P. Luce, "Nucleação e Crescimento de Grãos em Filmes de Al Nanoestruturados", Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Física, Porto Alegre, RS, 2008.
 50. D. Crouse, Y. H. Lo, A. E. Miller and M. Crouse, "Self-ordered pore structure of anodized aluminum on silicon and pattern transfer". *Applied Physics Letters* vol. **76**, pp. 49-51, 2000.
 51. Z. J. Sun and H. K. Kim, "Growth of ordered, single-domain, alumina nanopore arrays with holographically patterned aluminum films". *Applied Physics Letters* vol. **81**, pp. 3458, 2002.

52. X. Mei, D. Kim, H. E. Ruda, Q. X. Guo, “Molecular-beam epitaxial growth of GaAs and InGaAs/GaAs nanodot arrays using anodic Al₂O₃ nanohole array template masks”, *Applied Physics Letters*, vol. **81**, pp. 361-363, 2002.
53. H. Asoh, M. Matsuo, M. Yoshihama, and S. Ono, “Transfer of nanoporous pattern of anodic porous alumina into Si substrate”, *Applied Physics Letters*, vol. **83**, pp. 4408-4410, 2003.
54. Y.F. Mei, G.G. Siu, G.S. Huang, X.L. Wu, “Nanoscale islands and color centers in porous anodic alumina on silicon fabricated by oxalic acid”, *Applied Surface Science*, vol. **230**, pp. 393–397, 2004.
55. A. P. Robinson, G. Burnell, M. Hu, and J. L. MacManus-Driscoll, “Controlled, perfect ordering in ultrathin anodic aluminum oxide templates on silicon”, *Applied Physics Letters*, vol. **91**, pp. 143123-1 – 143123-3 , 2007.
56. H. S. Seo, Y. G. Jung, S. W. Jee, J. M. Yang, J. H. Lee, “Compositionally bilayered feature of interfacial voids in a porous anodic alumina template directly formed on Si”, *Scripta Materialia*, vol. **57**, pp. 968–971, 2007.
57. J. X. Ding, J. A. Zapien, W. W. Chen, Y. Lifshitz, S. T. Lee and X. M. Meng, “Lasing in ZnS nanowires grown on anodic aluminum oxide templates” *Applied Physics Letters*, vol. **85**, pp. 2361-2363, 2004.
58. S. H. Jeong, H. Y. Hwang and K. H. Lee, “Template-based carbon nanotubes and their application to a field emitter” *Applied Physics Letters*, vol. **78**, pp. 2052-2054, 2001.
59. H. Chik, J. Liang, S. G. Cloutier, N. Kouklin and J. M. Xu, “Periodic array of uniform ZnO nanorods by second-order self-assembly”, *Applied Physics Letters*, vol. **84**, pp. 3376-3378, 2004.
60. L. I. Maissel and R. Glang, “Handboock of Thin Film Technology”, *McGraw-Hill Book Company*, New York, (1970).
61. M. Kokonou, A. G. Nassiopoulou, K. P. Giannakopoulos, “Ultra-thin porous anodic alumina films with self-ordered cylindrical vertical pores on a p-type silicon substrate”, *Nanotechnology*, vol. **16**, pp. 103–106, 2005.
62. A. Fujishima, K. Honda, “Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode”, *Nature*, vol. **238**, pp. 37-38, 1972.
63. A. Fujishima, T.N. Rao, D.A., Tryk., “Titanium dioxide photocatalysis”, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol. **1**, pp. 1-21, 2000.

64. R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, T. Watanabe, "Light-induced amphiphilic surfaces", *Nature*, vol. **388**, pp. 431-432, 1997.
65. R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, T. Watanabe, "Photogeneration of highly amphiphilic TiO₂ surfaces", *Advanced Materials*, vol. **10**, pp. 135-138, 1998.
66. B. O'Regan, M. Grätzel, "A low-cost, high-efficiency solar-cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films", *Nature*, vol. **353**, pp. 737-740, 1991.
67. M. Grätzel, "Photoelectrochemical cells", *Nature*, vol. **414**, pp. 338-344, 2001.
68. M. Valden, X. Lai, D. W. Goodman, "Onset of catalytic activity of gold clusters on titania with the appearance of nonmetallic properties", *Science*, vol. **281**, pp. 1647-1650, 1998.
69. Lopez N, Janssens TVW, Clausen BS, Xu Y, Mavrikakis M, Bligaard T, "On the origin of the catalytic activity of gold nanoparticles for low-temperature CO oxidation", *Journal of Catalysis*, vol. **223**, pp. 232-235, 2004.
70. G. Sberveglieri, editor. Gas sensors. Dordrecht: Kluwer Academic Publishing; 1992.
71. U. Kirner, K.D. Schierbaum, W. Göpel, B. Leibold, N. Nicoloso, W. Weppner, D. Fischer and W.F. Chu., "Low and high temperature TiO₂ oxygen sensors", *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. **1**, pp. 103-107, 1990.
72. R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga., "Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides", *Science*, vol. **293**, pp. 269-271, 2001.
73. Anpo M. *Catal Surv Jpn* 1997;1:169.
74. Brunette DM, Tengvall P, Textor M, Thomsen P. Titanium in medicine. Berlin: Springer; 2001.
75. Y. T. Sul, C. B. Johansson, S. Petronis, A. Krozer, Y. Jeong, A. Wennerberg, T. Albrektsson, "Characteristics of the surface oxides on turned and electrochemically oxidized pure titanium implants up to dielectric breakdown: the oxide thickness, micropore configurations, surface roughness, crystal structure and chemical composition", *Biomaterials*, vol. **23**, pp. 491-501, 2002.
76. W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann. "Introduction to ceramics". New York: Wiley; 1976.
77. K. Uchino, "Ferroelectric devices". New York: Marcel Dekker; 2000.
78. G.V. Samsonov, "The oxide handbook". New York: Wiley; 1982.

79. A.K. Sharma, "Anodizing titanium for space applications" *Thin Solid Films*, vol. **208**, pp. 48-54, 1992.
80. L. Young, "Anodic oxide films". New York: Plenum; 1961.
81. D.A. Vermilyea, "Anodic films. In: Advances in electrochemistry and electrochemical engineering". London: Wiley; 1963. p. 248.
82. J.M. Macak, H. Tsuchiya, A. Ghicov, K. Yasuda, R. Hahn, S. Bauer, P. Schmuk, "TiO₂ nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications", *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. **11**, pp. 3-18, 2007.
83. J.C. Marchenoir, J.P. Loup, J. Masson, "Étude des couches poreuses formées par oxydation anodique du titane sous fortes tensions", *Thin Solid Films*, vol. **66**, pp. 357-369, 1980.
84. L. Arsov, M. Froehlicher, M. Froment, A. Hugot-le-Goff, "" J Chim Phys 1975;3:275.
85. J.W. Schultze, M.M. Lohrengel, D. Ross, "Nucleation and growth of anodic oxide films", *Electrochimica Acta*, vol. **28**, pp. 973-984, 1983.
86. J. Yahalom, J. Zahavi, "Electrolytic breakdown crystallization of anodic oxide films on Al, Ta and Ti", *Electrochimica Acta*, vol. **15**, pp. 1429-1435, 1970.
87. J.C. Marchenoir, J. Gautron, J.P. Loup, "Metaux Corrosion-industrie", 1977.
88. J.L. Delplancke, R. Winand, "Galvanostatic anodization of titanium—II. Reactions efficiencies and electrochemical behaviour model", *Electrochimica Acta*, vol. **33**, pp. 1551-1559, 1988.
89. V. Zwillig, E. Darque-Ceretti, A. Boutry-Forveille, D. David, M.Y. Perrin, M. Aucouturier, "Structure and physicochemistry of anodic oxide films on titanium and TA6V alloy", *Surface and Interface Analysis*, vol. **27**, pp.629-637, 1999.
90. D. Gong, C.A. Grimes, O.K. Varghese, Z. Chen, E.C. Dickey, "Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation", *Journal of Materials Research*, vol. **16**, pp. 3331-3334, 2001.
91. R. Beranek, H. Hildebrand, P. Schmuki, "Self-organized porous titanium oxide prepared in H₂SO₄/HF electrolytes", *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. **6**, pp. B12-B14, 2003.
92. J.M. Macak, K. Sirotna, P. Schmuki, "Self-organized porous titanium oxide prepared in Na₂SO₄/NaF electrolytes", *Electrochimica Acta*, vol. **50**, pp. 3679-3684, 2005.

93. J.M. Macak, H. Tsuchiya, P. Schmuki, "High-aspect-ratio TiO₂ nanotubes by anodization of titanium", *Angewandte Chemie-International Edition*, vol. **44**, pp. 2100-2102, 2005.
94. L.V. Taveira, J.M. Macak, H. Tsuchiya, L.F.P. Dick, P. Schmuki, "Initiation and growth of self-organized TiO₂ nanotubes anodically formed in NH₄F/(NH₄)₂SO₄ electrolytes", *Journal of The Electrochemical Society*, vol. **152**, pp. B405-B410, 2005.
95. A. Ghicov, H. Tsuchiya, J.M. Macak, P. Schmuki, "Titanium oxide nanotubes prepared in phosphate electrolytes", *Electrochemistry Communications*, vol. **7**, pp. 505-509, 2005.
96. J.M. Macak, H. Tsuchiya, L.V. Taveira, S. Aldabergerova, P. Schmuki, "Smooth anodic TiO₂ nanotubes", *Angewandte Chemie-International Edition*, vol. **44**, pp. 7463-7465, 2005.
97. H. Tsuchiya, J.M. Macak, L.V. Taveira, E. Balaur, A. Ghicov, K. Sirotna, P. Schmuki, "Self-organized TiO₂ nanotubes prepared in ammonium fluoride containing acetic acid electrolytes", *Electrochemistry Communications*, vol. **7**, pp. 576-580, 2005.
98. S.P. Albu, A. Ghicov, J.M. Macak, P. Schmuki, "250 μm long anodic TiO₂ nanotubes with hexagonal self-ordering", *Physica Status Solidi-Rapid Research Letters (RRL)*, vol. **1**, pp. R65-R67, 2007.
99. J.M. Macak, S.P. Albu, P. Schmuki, "Towards ideal hexagonal self-ordering of TiO₂ nanotubes", *Physica Status Solidi-Rapid Research Letters (RRL)*, vol. **1**, pp. 181-183, 2007.
100. G. Decher, "Fuzzy nanoassemblies: Toward layered polymeric multicomposites", *Science*, vol. **277**, pp. 1232-1237, 1997.
101. G. Machado, M. M. Beppu, A. F. Feil, C. A. Figueroa, R. R. B. Correia, S. R. Teixeira, "Silver Nanoparticles Obtained in PAH/PAA-Based Multilayers by Photochemical Reaction", *Journal. Phys. Chem. C*, vol. **113**, pp. 19005-19010, 2009.
102. P. Roy, R. Lynch, P. Schmuki, "Electron beam induced *in-vacuo* Ag deposition on TiO₂ from ionic liquids", *Electrochemistry Communications*, vol. **11**, pp. 1567-1570, 2009.
103. I. Paramasivam, J.M. Macak, P. Schmuki, "Photocatalytic activity of TiO₂ nanotube layers loaded with Ag and Au nanoparticles", *Electrochemistry Communications*, vol. **10**, pp. 71-75, 2008.

104. A. F. Feil, “Deposição e caracterização de filmes finos de TiO_x formados por de *magnetron sputtering* reativo: transição estrutural”, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, PUCRS, Programa de Pós Graduação em Engenharia e Tecnologia dos Materiais, Dissertação de Mestrado, Porto Alegre, RS, Brasil, 2006.
105. A. Fahmi, C. Minot, B. Silvi, M. Causá, “Theoretical-analysis of the structures of titanium-dioxide crystals”, *Physical Review B*, vol. **47**, pp. 11717-11724, 1993.
106. M. Takahashi, K. Mita, H. Toyuki, Pt-TiO₂ thin films on glass substrates as efficient photocatalysts, *Journal of Materials Science*, vol. **24**, pp. 243-246, 1989.

8. ANEXOS

8.1 Artigo submetido a *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* em novembro de 2009.

From alumina nanopores to nanotubos: dependence on the geometry of anodization system

Adriano F. Feil^{1,3}, Marlla V. da Costa¹, Pedro Migowski², Lívio Amaral¹, Jairton Dupont² and Sérgio R. Teixeira^{1,*}

¹ Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, Av. Bento Gonçalves 9500, P.O.Box 15051, 91501-970, Porto Alegre, RS, Brazil

² Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, Av. Bento Gonçalves 9500, P.O.Box 15003, 91501-970, Porto Alegre, RS, Brazil

³ Programa de Ciências dos Materiais (PGCIMAT), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, Av. Bento Gonçalves 9500, 91501-970, Porto Alegre, RS, Brazil

ABSTRACT

The Conventional anodization of commercial aluminum sheets with a phosphoric acid electrolyte was employed for the preparation of alumina nanopore and/or nanotube structures. Modifying the system geometry (the ratio of platinum to aluminum electrode areas) controlled the nature of the anodization process (mild to hard). Nanotube formation was observed after low temperature preferential chemical etching of the defective corners of the hexagonal alumina cells using the same solution from the anodization process. Electrode geometry can be used to combine mild and hard anodization with low temperature etching to tune the alumina morphology from 100% nanopores to 100% nanotubos coverage.

Keywords: Alumina Nanotubes, Alumina Nanopores, Hard Anodization, H₃PO₄ electrolyte, Geometry System

* Corresponding author: durao@if.ufrgs.br
Phone +55 51 3308 6498, Fax +55 51 3308 7286

1. Introduction

Since the synthesis of the first carbon nanotubular structures in 1991 [1], many have sought to make these structures with different materials. Due to their unique size and shape, nanotubes display a unique combination of properties, such as directionality and quantum size effects. Various nanotubes, mainly with metal oxides, have been synthesized via hydrothermal routes [2]. However, the need for highly periodic arrays for nanotube applications is a major challenge. Periodic arrays can be prepared by nanolithography or by simple anodization processes. For example, regular arrays of nanotubes have been obtained by simple anodization of TiO₂ [3], a process that is cheaper than nanolithography processes. Aluminum oxide nanomaterials, such as porous anodic alumina (PAA), have become versatile templates for the production of a large number of devices. These nanostructures and their arrays, including alumina nanotubes (ANTs), can be employed as catalytic templates for magnetic recording media, optoelectronics and photonics [4-10].

Various methods have been used to synthesize alumina nanostructures: hydrothermal reaction [11] coating of carbon nanotubes with aluminum isopropoxide [11] anodization of Si-based alumina films in dilute sulfuric acid [13, 14] and etching of a PAA template [15]. However, the most prevalent and efficient method used to generate regular alumina nanomaterials is the Mild Anodization (MA) process of aluminum described as early as 1953 [16]. Self-ordered PAA membranes were obtained by MA with three electrolyte solutions, H₂SO₄, H₂C₂O₄ and H₃PO₄, under appropriate electrochemical conditions [17- 21].

The MA process requires several days of processing time and the self-ordered nanopores only occur in a narrow processing window [22]. To improve time efficiency, hard anodization (HA), a process with substantial increases in applied potential and anodic current, has been widely used in industry for high speed oxide growth (typically, 50-100 μm.h⁻¹) [23-25]. The high strength field associated with the large anodic current during HA creates a highly defective structure and leads to excessive heating that increases acid dissolution of the oxide membrane [23,25]. Therefore, it is necessary to develop alternatives that provide the more stable structures necessary for real-life industrial applications. One possibility is working in the HA regime with the same applied potential, but changing the geometry of the anodizing system (e.g., the ratio of cathode to anode areas) [25]. Recently, two different methods for fabrication of ANTs were demonstrated: i) under high anodization potentials [26], and ii) high current density with pulsed anodization of aluminum in a continuous process [27]. The synthesis of regular ANTs by simple anodization is difficult and has only been investigated to a limited extent [13-15, 26-29].

Therefore, it is important to have alternatives to control the structure and morphology of the anodized alumina from PAA to ANTs. For example, effects of hydrophobicity have been demonstrated in nanostructured materials, especially for nanotubular ones [30]. In this context, ANTs are good candidates to present superhydrophobicity as compared to PAA structures.

Moreover, various physical chemical mechanisms and factors governing the controlled formation of these nanotubes are still unclear. This paper reports the use of conventional anodization of commercial aluminum sheets using an H₃PO₄ electrolyte to control the anodizing conditions from MA to HA by changing the geometry of the system (the ratio of cathode to anode areas). It is shown for the first time that by combining geometry parameters with low temperature etching in a single bath, it is possible to tune the anodizing aluminum morphology from PAA to ANTs.

2. Experimental

The samples were prepared using commercial Al 1050 (99.5%) sheets cleaned with acetone in an ultrasonic bath for 15 min. After the samples were annealed at 400°C for 3 h in a vacuum oven at less than 3 x 10⁻⁶ mbar, the samples were polished mechanically with a diamond solution (grain size = 0.25 μm) and electro-polished in a solution of 4:1 CH₂CH₃OH:HClO₄ (v/v) at 50°C and 8 V for 4 min.

Anodization was performed in an electrochemical cell that consisted of a conventional two-electrode configuration with the platinum gauze as a counter electrode and a metallic substrate as a work electrode. The process was carried in 8.5 wt% phosphoric acid (H₃PO₄) solution at 150 V and 50°C with intense mechanical stirring.

The potential was applied at a rate of 15 V.s⁻¹, from zero to 150 V, and kept constant during the whole process. The chemical etching processes were carried out in the same electrolytic bath at 50°C with intense mechanical stirring for 15 hours. To increase the electric field strength at the surface of the sample, and the nanotube surface coverage, four different ratios of Pt to Al electrodes areas were used. The area of the Al electrode was kept constant at 0.4 cm² while the area of the Pt electrode was changed to 0.4, 1.13, 5.76 and 20.9 cm². It is important to observe that for applied voltages, higher than a certain optimum value, always result in breakdown or burning of the oxide layer caused by catastrophic flow of the electric current.

The morphology of nanoporous and nanotubular alumina samples was evaluated by Scanning Electron Microscopy (SEM) by planar and cross-section images. The elemental analyses were carried out by Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS) and X ray Fluorescence (XRF).

3. Results and Discussion

3.1 Border effect of electric field

Figure 1a sketches the three regions observed in a typical sample obtained using H₃PO₄ (8.5 wt %), 150 V and a temperature of 5°C for a 2.8 cathode to anode area ratio (Al electrode area of 0.4 cm² and Pt electrode area of 1.13 cm²). An SEM panoramic image of these regions is displayed in figure 1b. Figure 1c shows an arrangement of relatively well-ordered monodisperse nanopores, while figures 1d and 1e show the external border of the sample that contains tubular alumina (the region within the white lines in the figure 1b). The measured atomic ratio of the AAO, measured by RBS and XRF revealed, as expected, a ratio of O/Al = 1.5, with a phosphorous contamination around 0.1 at.% arising from the electrolyte. The elemental analyses were carried out for pure Al, nanoporous and nanotubular AAO.

The tubular structures formed below the porous alumina layer are shown in the inset of figure 1e. The fragility of this porous layer may be due to the significant increase of the anodization rate decurrent of the electric field at the border of the sample. For a cathode:anode ratio of 2.8, the electric field at the surface of the sample is not uniform and is larger at the borders. It has been proposed that the mechanism for nanotube formation is associated with preferential dissolution of the defective regions formed at the triple junction sites of the hexagonal alumina cells formed during the HA process [26, 31, 32]. During HA processes, repulsion forces increase with rising anodization rates due to the high electric fields associated with the high current. This creates a high stress region concentrated preferentially at the corners of the hexagonal boundaries between alumina cells. Therefore, these regions contain various defects and voids throughout the total thickness of the alumina layer [26, 31-33]. Figure 1d shows the thin transition region from alumina nanotubes to nanopores that can be observed after the etching process. Debris from the porous alumina layer appears before etching. Structurally, this debris layer is identical and uniform across the whole sample surface; see insets in figures 1c and 1e. After chemical etching to dissolve the stressed alumina layer, the nanotubes are clearly observed.

Figure 2 amplifies the three regions described in Figure 1. Figures 2a and 2b show the porous region at the center of the sample and the transition region, respectively. Figure 2c shows the nanotubular region where the field strength is large enough to promote localized HA. The high electrical field strength and high current in this region modify the kinetics between the oxidation of the metallic Al and the dissolution of the Al₂O₃ layer. Therefore, the volume expansion is very fast, and after preferential chemical etching, the excess alumina in the

defects is removed, separating the nanotubes. Figure 2d and 2e show cross-sections SEM images of nanoporous and nanotubular regions, respectively revealing continuous and uniform pore and tube walls. The nanoporous and nanotubular images were obtained by folding the sample to expose the lateral part of these regions. The obtained length of nanopores (after 2h anodization) and nanotubes (after 10 min anodization) were 8.3 μm (1.1 nm.s⁻¹) and 2 μm (3.3 nm.s⁻¹), respectively. The insets of Figures 2d and 2e show the amplifications of one pore with average inner and outer diameters of 140 and 160 nm, and one tube with average inner and outer diameters of 140 and 180 nm. Note that the pores have a connection with their neighbor while the tubes are mainly connected at their base by the barrier Al₂O₃ layer.

3.2 Etching process for revealing the structures

Figure 3 displays SEM micrographs for a sample anodizing during 2 hours with Cathode/Anode ratio of 2.8, showing the different structures, nanotubes and nanopores as a function of low temperature chemical etching time. With this geometry MA and HA process occur at the center and at the borders of the sample, respectively. Increasing the etching time the sizes of pores and tubes as well as their thickness can be controlled. To be successful, the etching process must be carried out at low temperatures (<10°C) and for long periods of time (>10 h). Samples processed at room temperature with the same etching time display no tubular alumina arrays. It is important to note that it is possible to control the pore size from 60 to 180 nm by increasing the chemical etching time. Figure 4 shows the details of the preferential dissolution process. Sketches are located at the bottom left of the figures. Figure 4a shows the nanotubular region with clearly defective triple cell junction corners (arrows). Figure 4b shows the nanotubular region after chemical etching. The joint point of three neighbor cells (see arrow) contains a region where excess alumina was removed by chemical etching. These defect- and void filled regions are formed by the stresses caused by the volume expansion of each hexagonal alumina cell. High voltage (40 V in a 15% H₂SO₄ solution) forms hydrated aluminum oxide (Al(OH)₃ or AlOOH) in alumina nanotube walls, principally at the triple cell junctions [29]. The hydrated aluminum is easily dissolved by chemical etching. Voids are produced by cation vacancy condensation below the barrier film and are only located at triple points in the PAA membrane. As the applied voltage increases, more rapid vacancy condensation increases the void size [34, 35].

3.3 Geometry effect: nanostructure morphology control

Figure 5 shows the current density time transients during anodizing process for several cathode:anode areas ratio. Note that increasing the cathode:anode areas ratio the current density time transient change its characteristics, passing from MA to HA. For values of cathode:anode near to one only nanopores are formed after anodizing. For MA the current density time transients is around 5 mA.cm⁻² as expected for this condition, see curve 1. Increasing the ratio, nanopores at the center and nanotubes at the borders of the sample are formed, meaning that MA and HA occur at the center and at the borders of the sample, respectively. In this anodization condition current density time transients at borders is greater then at the center of the sample leading to an increase of the total current as can be observed in red and black curves, respectively. This effect indicates that HA occurs at the borders of the sample while MA occurs at the center of the sample. Note that an increase in the cathode:anode areas ratio to 14.4 (curve 3) a local minimum is more pronounced indicating that HA and the total current increases to 50 mA.cm⁻². For ratios of 52.3 HA anodization process dominates covering the whole surface of the sample with nanotubes. A local minimum is very pronounced and the total current increases to 190 mA.cm⁻² (see curve 4) characteristic of HA process [23-25]. The difference among the current density time transients observed in the figure 5a, specially for the curve 4, are due to the fact that the field strength is much larger for HA than for MA, leading also to an increasing in temperature during the anodization. As a consequence, a fast increase of the alumina cells occurs. If the reaction heat cannot be dispersed, then the temperature must increase and accelerate either chemical dissolution or oxide formation as reported by [18]. For this reason the corners of the hexagonal alumina cells become very defective as discussed above. For the current density time (curve 4) the anodization process was carried out during 10 minutes to avoid burning of the oxide layer due to increase of temperature.

Interesting is that with this method the structure of the sample can be tuned from nanopores to nanotubes. It is possible to change the morphology from nanopores to nanotubes increasing the area of the cathode (Pt electrode) while holding constant the applied voltage and etching time. Figure 6 shows the evolution from nanopores to nanotubes of the whole sample surface as a function of the anode to cathode area ratios. The nanopore/nanotube coverage varies linearly with the cathode to anode area ratios. For cathode:anode values near one, only MA occurs and 100% of the sample surface is covered by nanopores. For values of cathode:anode between 2.8 to < 45, a mixture of the MA and HA anodizing processes occur in different regions of the sample; MA occurs at the center, given a nanoporous morphology, and HA occurs at the borders, given a nanotubular morphology. With cathode:anode ≥ 45 , 100% of the sample surface covered by nanotubes. At this point, only the HA anodization process occurs.

4. Conclusion

We have described the formation of alumina nanotubes by conventional anodization of commercial aluminum sheets. It was possible to control the nanopore and nanotube surface coverage by modifying the cathode:anode ratio. For cathode:anode between 2.8 and <45, three different nanostructured regions were seen: a nanoporous region at the center, a thin transition region and a nanotubular region at the outer borders. Depending on this ratio, we controlled the dominant anodizing processes (MA and/or HA). Nanotube formation was due to the high electric field intensity at the sample borders, which promoted an HA process that caused fast growth of the hexagonal alumina cells. This led to a region of high void and defect density at the joint points of these cells. The defect area was preferentially dissolved by low temperature chemical etching. A 100% nanotube surface coverage was obtained by increasing the cathode:anode ratio to 45. This approach creates the possibility of novel PAA and/or ANTs nanostructures for new technological applications.

Acknowledgments

This paper was supported in part by the CNPq, CAPES and FAPERGS Brazilian financial agencies. We wish to acknowledge the Centro de Microscopia da UFRGS, CME.

References

- [1] S. Iijima, *Nature*, 354 (1991) 56.
- [2] P. Hoyer, *Adv. Mater.*, 8 (1996) 857.
- [3] J. M. Macak, H. Tsuchiya, A. Ghicov, K. Yasuda, R. Hahn, S. Bauer, P. Schmuki, *Curr. Opin. Sol. St. Mater.*, 11 (2007) 3.
- [4] G. Sauer, G. Brehm, S. Schneider, K. Nielsch, R. B. Wehrspohn, J. Choi, H. Hofmeister, U. Gosele, *J. Appl. Phys.*, 91 (2002) 3243.
- [5] A. Saedi, M. Ghorbani, *Mater. Chem. Phys.*, 91 (2005) 417.
- [6] J. Li, C. Papadopoulos, J. Xu, *Nature*, 402 (1999) 253.
- [7] M. F. Zhang, P. Dobriyal, J. T. Chen, T. P. Russell, J. Olmo, A. Merry, *Nano Lett.*, 6 (2006) 1075.
- [8] S. Z. Chu, K. Wada, S. Inoue, S. Todoroki, *Electrochim. Acta*, 48 (2003) 3147.
- [9] Y. Li, G. W. Meng, L. D. Zhang, F. Phillipp, *Appl. Phys. Lett.*, 76 (2000) 2011.
- [10] A. Mozalev, S. Magaino, H. Imai, *Electrochim. Acta*, 46 (2001) 2825.
- [11] H. C. Lee, H. J. Kim, S. H. Chung, K. H. Lee, H. C. Lee, J. S. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, 125 (2003) 2882.
- [12] B. C. Satishkumar, A. Govindaraj, E. M. Vogl, L. Basumallick, C. N. R. Rao, *J. Mater. Res.*, 12 (1997) 604.
- [13] L. Pu, X. M. Bao, J. P. Zou, D. Feng, *Angew. Chem.-Int. Edit.*, 40 (2001) 1490.
- [14] J. P. Zou, L. Pu, X. M. Bao, D. Feng, *Appl. Phys. Lett.*, 80 (2002) 1079.
- [15] Z. L. Xiao, C. Y. Han, U. Welp, H. H. Wang, W. K. Kwok, G. A. Willing, J. M. Hiller, R. E. Cook, D. J. Miller, G. W. Crabtree, *Nano Lett.*, 2 (2002) 1293.
- [16] F. Keller, M. S. Hunter, D. L. Robinson, *J. Electrochem. Soc.*, 100 (1953) 411.
- [17] A. P. Li, F. Muller, A. Birner, K. Nielsch, U. Gosele, *J. Appl. Phys.*, 84 (1998) 6023.
- [18] F. Y. Li, L. Zhang, R. M. Metzger, *Chem. Mater.*, 10 (1998) 2470.
- [19] H. Masuda, K. Fukuda, *Science*, 268 (1995) 1466.
- [20] H. Masuda, F. Hasegawa, S. Ono, *J. Electrochem. Soc.*, 144 (1997) L127.
- [21] K. Nielsch, J. Choi, K. Schwirn, R. B. Wehrspohn, U. Gosele, *Nano Lett.*, 2 (2002) 677.
- [22] K. Schwirn, W. Lee, R. Hillebrand, M. Steinhart, K. Nielsch, U. Gosele, *ACS Nano*, 2 (2008) 302.
- [23] W. Lee, R. Ji, U. Gosele and K. Nielsch, *Nature Materials*, 5 (2006) 741.
- [24] W. Lee, K. Schwirn, M. Steinhart, E. Pippel, R. Scholz, U. Gosele, *Nature Nanotechnology*, 3 (2008) 234.
- [25] Y. B. Li, M. J. Zheng, L. Ma, W. Z. Shen, *Nanotechnology*, 17 (2006) 5101.
- [26] S. Z. Chu, K. Wada, S. Inoue, M. Isogai, A. Yasumori, *Adv. Mater.*, 17 (2005) 2115.
- [27] W. Lee, R. Scholz, U. Gosele, *Nano Lett.*, 8 (2008) 2151.
- [28] Y. F. Mei, G. G. Siu, R. K. Y. Fu, P. Chen, X. L. Wu, T. F. Hung, P. K. Chu, Y. Yang, *J. Appl. Phys.*, **97**, 034305 (2005).
- [29] Y. F. Mei, X. L. Wu, X. F. Shao, G. S. Huang, G. G. Siu, *Phys. Lett. A*, 309 (2003) 109.
- [30] S. Bauer, J. Park, K. von der Mark, P. Schmuki, *Acta Biomater.* 4 (2008) 1576
- [31] D. J. Arrowsmith, A. W. Clifford, D. A. Moth, *J. Mater. Sci. Lett.*, 5 (1986) 921.
- [32] K. Wada, T. Shimohira, M. Yamada, N. Baba, *J. Mater. Sci.*, 21 (1986) 3810.
- [33] S. Y. Zhao, K. Chan, A. Yelon, T. Veres, *Adv. Mater.*, 19 (2007) 3004.
- [34] D. D. Macdonald, *J. Electrochem. Soc.*, 140 (1993) L27.
- [35] S. Ono, H. Ichinose, N. Masuko, *J. Electrochem. Soc.*, 138 (1991) 3705.
- [36] <http://www.falstad.com/emstatic/directions.html> (14/11/08).

Figure 1. Sequence of scanning electron microscopy (SEM) images after chemical etching for 15 h. (a) General sketch of the sample showing nanotubular and nanoporous regions; (b) panoramic SEM image of the sample emphasizing the three regions: nanopores, nanotubes and metallic aluminum. The anode to cathode area ratio is 2.8. SEM images of (c) the nanoporous region, (d) the transition region between nanopores and nanotubes and (e) the nanotube region. (c) and (e) insets show the sample surface before chemical etching (1 μm scale bars).

Figure 2. Amplification of the three regions after 15 h of low temperature chemical etching. SEM images of (a) the nanoporous region at the center, (b) the transition region and (c) the nanotubular region at the sample borders. (d) and (e) SEM images of a crosssection of the nanoporous and nanotubes regions, respectively. The inset in each figure (d) and (e) show an amplification of one pore and one tube, respectively. Note that the nanopores have a connection with each neighbor while the nanotubes are connected at the base by the barrier alumina layer.

Figure 3. SEM micrographs of a sample anodizing during 2 hours with Cathode/Anode ratio of 2.8, showing the different structures as a function of chemical etching time. Nanotubes are formed at the borders and nanopores at the center of sample.

Figure 4. (a) The nanotubular region showing the joint points where defects accumulate. (b) Nanotubular region where the excess alumina has been removed by chemical etching for more than 3 h. The insets in (a) and (b) represent the ideal hexagonal matrix before and after chemical etching, respectively.

Figure 5. Current-time transients during anodization process of commercial aluminum sheets using as electrolyte 8.5wt% H₃PO₄ at 5°C.

Figure 6. Nanopore and nanotube coverage as a function of the cathode:anode ratio. Note that the left inset shows 100% nanoporous coverage and right inset the case of 100% of nanotubes coverage.

8.2 Pedido de patente do processo de controle de nanoestruturas de alumina.

PROCESSO DE FORMAÇÃO E CONTROLE DE NANOESTRUTURAS DE ALUMINA E PRODUTO OBTIDO

CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção diz respeito a um processo de formação e controle da alumina (Al_2O_3) nanoestruturada pelo processo de anodização a partir de chapas de alumínio (Al) comercial com pureza variando de 97,5% a 99.9999% ou filmes finos de alumínio. Mais especificamente compreende um processo baseado na mudança da geometria do sistema de anodização (relação entre áreas do cátodo e do ânodo), seguido de um processo de *etching* químico com controle da concentração e da temperatura do eletrólito, provendo uma estrutura que pode ser controlada desde 100% de nanoporos de alumina até 100% de nanotubos de alumina em toda a extensão da superfície anodizada.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

A tecnologia atual de formação de alumina (Al_2O_3) porosa consiste em formar nanoporos a partir do Alumínio (Al) metálico (geralmente de alta pureza - 99.999% ou 99.99%) pelo processo de anodização. O controle das dimensões dos nanoporos como diâmetro do poro (D_p) e distância entre os poros adjacentes (D_{int}) é realizado através do controle de alguns dos parâmetros usados durante o processo de anodização como, tensão aplicada, composição e temperatura do eletrólito (Li, A. P.; Müller, F.; Birner, A.; Nielsch, K.; Gösele, U. *Journal of Applied Physics*, 1998, 84, 6023–6026).

Os parâmetros de anodização já são pré-estabelecidos na literatura técnica para a formação de nanoporos de alumina onde, por exemplo, quando o eletrólito de anodização é composto por ácido sulfúrico (H_2SO_4) com tensão aplicada variando de 5 a 25 volts (V) e temperatura do eletrólito de 0°C a 25°C são formados nanoporos com diâmetro variando de 5 a 35 nm (Masuda, H.; Fukuda, K. *Science*, 1995, 268, 1466–1468). Quando é usado um eletrólito composto por ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$), com tensão aplicada de 30 a 60 V e temperatura do eletrólito de 0°C a 25°C, são formados nanoporos com diâmetro variando de 20 a 80 nm (Li, F.; Zhang, L.; Metzger, R. M., *Chemistry of Materials*, 1998, 10, 2470–2480). Também podem ser formados nanoporos de alumina em um eletrólito de ácido fosfórico (H_3PO_4) com tensão aplicada de 130 a 190 V e temperatura do eletrólito de 0°C a 25°C com diâmetro variando de 120 a 180 nm (Li, A. P.; Müller, F.; Birner, A.; Nielsch, K.; Gösele, U. *Journal of Applied Physics*, 1998, 84, 6023–602).

Independente das condições usadas durante a anodização, sempre após encerrado o processo é realizado um processo de *etching* químico com uma solução de ácido fosfórico (H_3PO_4) a uma temperatura entre 30°C a 60°C com o objetivo de remover a alumina remanescente no interior dos nanoporos e alargar o D_p .

O processo de anodização do alumínio metálico para a formação de nanoporos de alumina apresenta grandes vantagens em relação a outras técnicas de formação de nanoestruturas por se tratar de um processo com baixo custo relativo. Entretanto, apresenta uma limitação que o torna, a princípio, inviável para aplicações industriais devido a pequena taxa de formação da camada porosa, conhecida como taxa de anodização da ordem de 2-6 micrometros.h⁻¹. Assim, neste processo conhecido tecnicamente como *Mild Anodization* (MA), a formação de estruturas espessas robustas requer dias de processo, dificultando sua aplicação industrial. Outro fator que dificulta a aplicação industrial da alumina porosa é a necessidade de utilização de alumínio com alta pureza (99.99 ou 99.999%) para formação de nanoestruturas de alumina altamente periódicas.

O documento WO 2008/014977 descreve um novo método de formação de nanoporos de alumina por anodização a partir do alumínio de alta pureza. O método consiste no aumento da tensão aplicada para valores da ordem de 120 a 150 V (3 a 4 vezes maiores que nos processos de *Mild Anodization*), fazendo com que a taxa de anodização aumente para 50-100 micrometros.h⁻¹ usando uma solução de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Este processo é conhecido como *Hard Anodization* (HA), apresentando viabilidade industrial.

O processo de *Hard Anodization* também possibilitou a formação de uma nova estrutura a partir do processo de anodização do alumínio de alta pureza - os nanotubos de alumina (Chu, S. Z.; Wada, K.; Inoue, S.; Isogai, M.; Yasumori, A., *Advanced Materials*, 2005, 17, 2115–2119). Neste caso o alumínio foi anodizado em uma solução de ácido sulfúrico com tensões variando de 20 a 70 V. A formação dos nanotubos ocorreu em tensões maiores que 50 V seguido de *etching* químico em uma solução de H_3PO_4 a 45°C. O efeito de formação de nanotubos de alumina é semelhante ao efeito observado no processo de *Hard Anodization*.

A literatura técnica descreve processo de formação e controle de nanoestruturas de alumina em que a estrutura formada através do processo de anodização do alumínio metálico invariavelmente é de nanoporos de alumina (Al_2O_3).

Para a formação de nanotubos de alumina, as soluções à base de ácido sulfúrico apresentam tensões superiores às tensões aplicadas para o caso de formação de nanoporos de alumina.

No entanto, é desejável uma alternativa viável e de simples operação para controlar a nanoestrutura de alumina de nanoporos a nanotubos sem que seja preciso utilizar alumínio metálico de alta pureza e tensões muito

elevadas, de forma a tornar o processo de anodização para formação de nanoestruturas viável em escala industrial.

Dessa forma, uma alternativa ao processo de *Hard Anodization* é prover a mudança da cinética de formação da alumina nanoporosa alterando a geometria do sistema de anodização (relação entre as áreas do cátodo e do ânodo), com uma etapa posterior de *etching* à baixa temperatura que dissolve a alumina das regiões defeituosas finalizando o processo de formação das nanoestruturas.

SUMÁRIO

De um modo geral, a presente invenção diz respeito a um processo de formação e controle de nanoestrutura de alumina que compreende uma primeira etapa de anodização em um eletrólito aquoso de chapas de alumínio (Al) comercial com pureza variando de 97,5% a 99.9999% ou filmes finos de alumínio, com concentrações do eletrólito variando entre 10^{-10} a 10 M, temperatura variando de -20°C a 80°C e aplicação da diferença de potencial podendo variar entre 5 a 300V, e uma segunda etapa de *etching* químico em uma solução aquosa ácida, com concentração entre 10^{-10} a 10 M e temperatura variando entre -20°C a 80°C.

De forma adicional, a presente invenção diz respeito a um produto obtido mediante o processo objeto da presente invenção que compreende uma nanoestrutura que inclui uma relação de % nanoporos de alumina = 100 - % nanotubos de alumina.

É característica da invenção um processo de formação de nanoestrutura de alumina e que controla a formação de nanoestruturas na superfície do alumínio, de 100% de nanoporos a 100% de nanotubos de alumina (Al_2O_3), a partir de chapas de alumínio (Al) comercial com pureza variando de 97,5% a 99.9999% ou filmes finos de alumínio.

É característica da invenção um processo de formação e controle de nanoestrutura de alumina a partir de chapas de alumínio (Al) comercial com pureza variando de 97,5% a 99.9999% ou filmes finos de alumínio, tornando o valor final do processo mais viável economicamente para aplicações em grande escala, ao contrário dos processos convencionais que utilizam alumínio de alta pureza (99.999% ou 99.99%).

DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

A figura 1 apresenta dois exemplos de configurações de geometrias do sistema de anodização utilizadas para a formação das nanoestruturas de alumina a partir do alumínio comercial com 99,5% de pureza, sendo a figura 1A a representação esquemática da geometria de anodização horizontal onde os dois eletrodos (de trabalho e de referência) estão colocados frente a frente horizontalmente, e na figura 1B uma representação da geometria de anodização vertical onde os dois eletrodos (cátodo e ânodo) estão colocados frente a frente verticalmente.

A figura 2 apresenta imagens de microscopia eletrônica de varredura das diferentes nanoestruturas que podem ser formadas a partir do processo da presente invenção, sendo a figura 2A a microscopia da superfície de nanoporos de alumina, a figura 2B a microscopia de nanotubos de alumina, a figura 2C a microscopia do corte transversal dos nanoporos de alumina e a figura 2D a microscopia dos nanotubos de alumina.

A figura 3 apresenta um gráfico do efeito do tempo do *etching* em relação à nanoestrutura que está sendo formada, diferenciando os nanoporos dos nanotubos e alargando o diâmetro das nanoestruturas (D_p) e a distância entre as nanoestruturas (D_{int}).

A figura 4 apresenta imagens que evidenciam as regiões onde ocorrem os ataques químicos e a dissolução da alumina indicadas por uma seta.

A figura 5 apresenta um gráfico do efeito do controle da geometria do sistema de anodização através da razão das áreas do cátodo e do ânodo com uma distância fixa entre os eletrodos.

A figura 6 apresenta as etapas sequenciais do processo objeto da presente invenção.

A figura 7 apresenta as etapas sequenciais do processo objeto da presente invenção, incluindo uma etapa opcional de preparação do material-base.

A figura 8 apresenta um esquema detalhado da etapa de remoção do alumínio onde em (a) está representada a amostra com o alumínio na base, em (b) a etapa de remoção do alumínio da base e em (c) a alumina nanoestruturada suspensa após a remoção da base metálica.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

Para fins da presente invenção, os seguintes termos são conceituados:

1. nanoestruturas: objetos com tamanho na escala nanométrica, podendo ser selecionados dentre nanotubos e nanoporos, tendo ao menos uma dimensão variando de 0,5 a 250 nm;
2. material-base: material usado como ponto de partida do processo de anodização;
3. chapas: material com espessura variando de 0,05 a 10 mm;
4. filmes finos: material com espessura variando de 0,001 a 1000 micrômetros depositados e/ou crescidos sobre uma base metálica, semicondutora ou isolante;

O processo de formação e controle de nanoestruturas de alumina, objeto da presente invenção, consiste em controlar a estrutura da alumina (Al_2O_3) de 0 a 100% de nanoporos a 0 a 100% de nanotubos formados na superfície do alumínio (Al), através da anodização de um material-base selecionado dentre chapas de alumínio (Al) comercial com pureza variando de 97,5% a 99.9999% ou filmes de alumínio finos, conforme apresentado na figura 5, sendo o controle da razão das áreas dos eletrodos e o *etching* à baixa temperatura fundamentais para a escolha da nanoestrutura desejável formar.

O aumento de diferença entre as porcentagens de nanoporos e nanotubos é diretamente relacionado. Ao aumentar a relação entre as áreas dos eletrodos, é alterada a porcentagem de nanoporos e nanotubos, estabelecendo uma relação complementar, onde:

Equação 1: relação entre a porcentagem de nanoporos e de nanotubos:

$$\% \text{ nanoporos} = 100 - \% \text{ nanotubos.}$$

Conforme apresentado no fluxograma da figura 6, o processo de formação e controle de nanoestruturas de alumina compreende as seguintes etapas:

a) anodização do material-base em um eletrólito aquoso que inclui ácido sulfúrico (H_2SO_4) ou ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) ou ácido fosfórico (H_3PO_4) ou ácido crômico (H_2CrO_4), isoladamente ou em associação, com concentrações entre 10^{-10} a 10 M, temperatura variando de -20°C a 80°C e aplicação da diferença de potencial variando entre 5 a 300V;

b) *etching* químico em uma solução aquosa composta com os ácidos selecionados dentre ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$), ácido crômico (H_2CrO_4) ou ácido fosfórico (H_3PO_4), isoladamente ou em associação, com concentração da solução entre 10^{-10} a 10 M e temperatura variando entre -20°C a 80°C .

De forma opcional, dependendo das condições iniciais, o material-base passa por uma etapa inicial de preparação, conforme apresentado na figura 7, compreendendo uma ou mais das etapas a seguir discriminadas:

a) tratamento térmico do material-base a uma temperatura variando de 200 a 660°C , a fim de diminuir o número de defeitos estruturais do material-base;

b) polimento mecânico;

c) polimento eletroquímico.

O tratamento térmico pode ser realizado em atmosfera ambiente, ou sob vácuo de 10^{-8} a 10^5 Pa, ou utilizando os gases selecionados dentre Argônio (Ar), Nitrogênio (N_2), ou em pressão atmosférica.

A geometria do sistema de anodização (razão entre as áreas do cátodo e do ânodo) varia de 0,001 até 300. Em razões próximas a 1, são formados somente nanoporos de alumina na superfície do alumínio. Com razões variando entre 1 e 40, é obtida uma nanoestrutura composta por nanoporos e por nanotubos, e razões acima de 40 formam uma nanoestrutura composta de nanotubos em toda a superfície, conforme apresentado na figura 5.

Nesta figura 5, o gráfico evidencia que em razões próximas a 1, a nanoestrutura formada após a anodização e o *etching* é composta por 100,0% de nanoporos. Com o aumento da razão das áreas do cátodo e do ânodo, por exemplo, a nanoestrutura formada tende a ser preferencialmente de nanotubos de alumina, culminando com 100% de nanotubos de alumina quando a razão entre as áreas dos eletrodos é maior que 45, conforme apresentado no gráfico 5.

Conforme apresentado nas figuras 1A e 1B, o cátodo é posicionado em frente ao ânodo (no caso o material-base) com um contato elétrico em cada eletrodo para aplicação da diferença de potencial, que pode variar de 5 a 300V dependendo das dimensões das nanoestruturas que se deseja obter.

De forma opcional, após a etapa de *etching* químico, o alumínio metálico pode ser removido da base da nanoestrutura, de modo que a nanoestrutura de alumina fique suspensa como mostra a figura 8, podendo a remoção do alumínio ser realizada quimicamente com uma solução de cloreto de mercúrio (HgCl_2) ou cloreto de cobre (CuCl_2) ou mediante desbaste do alumínio metálico com íons de Argônio (Ar) ou Nitrogênio (N_2).

O produto obtido através do presente processo compreende uma nanoestrutura com dimensões nanométricas que inclui de 0 a 100,0% de nanoporos de alumina, ou uma nanoestrutura composta de 0 a 100,0% de nanotubos de alumina.

REIVINDICAÇÕES:

1. PROCESSO DE FORMAÇÃO E CONTROLE DE NANOESTRUTURAS DE ALUMINA caracterizado por compreender as etapas de:
 1. anodização do material-base em um eletrólito aquoso, com concentrações entre 10^{-10} a 10 M, temperatura variando de -20°C a 80°C e aplicação da diferença de potencial podendo variar entre 5 a 300V;
 2. *etching* químico em uma solução aquosa ácida, com concentração entre 10^{-10} a 10 M e temperatura variando entre -20°C a 80°C .
2. PROCESSO DE FORMAÇÃO E CONTROLE DE NANOESTRUTURAS DE ALUMINA, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato do material-base compreender chapas de alumínio (Al) comercial com pureza variando de 97,5% a 99.9999% ou filmes finos de alumínio.

3. PROCESSO DE FORMAÇÃO E CONTROLE DE NANOESTRUTURAS DE ALUMINA, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato do eletrólito aquoso ser selecionado dentre ácido sulfúrico (H₂SO₄), ácido oxálico (H₂C₂O₄), ácido fosfórico (H₃PO₄) ou ácido crômico (H₂CrO₄), isoladamente ou em associação.
4. PROCESSO DE FORMAÇÃO E CONTROLE DE NANOESTRUTURAS DE ALUMINA, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato da solução aquosa na etapa de *etching* químico compreender ácidos selecionados dentre ácido sulfúrico (H₂SO₄), ácido oxálico (H₂C₂O₄), ácido crômico (H₂CrO₄), ácido fosfórico (H₃PO₄), isoladamente ou em associação.
5. PROCESSO DE FORMAÇÃO E CONTROLE DE NANOESTRUTURAS DE ALUMINA, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por opcionalmente apresentar uma etapa de preparação do material-base que compreende uma ou mais das etapas:
 - a) tratamento térmico do material-base a uma temperatura variando de 200 a 660°C;
 - b) polimento mecânico;
 - c) polimento eletroquímico.
6. PROCESSO DE FORMAÇÃO E CONTROLE DE NANOESTRUTURAS DE ALUMINA, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato do tratamento térmico ser realizado em atmosfera ambiente, ou sob vácuo de 10⁻⁸ a 10⁵ Pa, ou utilizando os gases selecionados dentre Argônio (Ar), Nitrogênio (N₂), ou em pressão atmosférica.
7. PROCESSO DE FORMAÇÃO E CONTROLE DE NANOESTRUTURAS DE ALUMINA, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por opcionalmente compreender uma etapa de remoção do alumínio metálico da base da nanoestrutura após o *etching* químico, mediante remoção química com uma solução de cloreto de mercúrio (HgCl₂) ou cloreto de cobre (CuCl₂) ou desbaste do alumínio metálico com íons de Argônio (Ar) ou Nitrogênio (N₂).
8. PRODUTO OBTIDO A PARTIR DO PROCESSO REIVINDICADO EM 1, caracterizado pelo fato de compreender uma nanoestrutura que inclui uma relação de % nanoporos de alumina = 100 - % nanotubos de alumina.

RESUMO

PROCESSO DE FORMAÇÃO E CONTROLE DE NANOESTRUTURAS DE ALUMINA E PRODUTO OBTIDO

É descrito um processo de formação e controle de nanoestruturas de alumina que compreende uma primeira etapa de anodização em um eletrólito aquoso de chapas de alumínio (Al) comercial com pureza variando de 97,5% a 99,9999% ou filmes finos de alumínio, com concentrações entre 10⁻¹⁰ a 10 M, temperatura variando de -20°C a 80°C e aplicação da diferença de potencial podendo variar entre 5 a 300V, e uma segunda etapa de *etching* químico em uma solução aquosa ácida, com concentração entre 10⁻¹⁰ a 10 M e temperatura variando entre -20°C a 80°C. O produto obtido mediante o processo objeto da presente invenção compreende uma nanoestrutura que inclui uma relação de % nanoporos de alumina = 100 - % nanotubos de alumina.

8.3 Artigo submetido a Journal of Applied Physics em 07 de julho de 2009.

The influence of aluminum grain size on alumina nanoporous structure

A. F. Feil, M. V. da Costa, L. Amaral and S. R. Teixeira*

Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, Avenida Bento Gonçalves 9500,
P.O.Box 15051, 91501-970, Porto Alegre, RS, Brazil.

P. Migowski and J. Dupont

Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, Avenida Bento Gonçalves 9500,
P.O.Box 15003, 91501-970, Porto Alegre, RS, Brazil.

G. Machado

Departamento de Engenharia Química, Universidade de Caxias do Sul, UCS, Caxias do Sul, RS, Brazil.

S. B. Peripolli

Instituto Nacional de Metrologia, INMETRO, Rio de Janeiro, RJ, Brazil.

This work reports a new approach to control the interpore distances and nanopore diameters of 150-nm-thick, thin aluminum films. These films are deposited on p-type silicon substrates using a conventional anodization process in a phosphoric acid solution. It was found that interpore distance and pore diameter are related to the aluminum grain size and can be controlled by annealing. The grain contours limit the sizes of alumina cells. This mechanism is valid for grain sizes supporting only one alumina cell, and consequently only one pore.

2D-dimensional nanostructures based on a self-organization process have attracted a great deal of interest from the scientific community as a key method for nanofabrication in broad areas of nanotechnology due to their relative simplicity and low cost of synthesis. In particular, porous anodic aluminum oxide (PAA) films have attracted much interest due to the high degree of ordering, high pore density and uniformity. One of the properties of PAA membranes is the potential to fabricate an ordered template with desirable dimensions. For example, in order to grow nanowires¹ and nanotubes² inside nanopores with a high ratio of length to diameter and a thickness of several μm , PAA templates are needed. On the other hand, for the fabrication of arrays of nanodots³, it is important to reduce the alumina template thickness to a minimum in order to facilitate dot growth inside pores with better control of dot size and shape.

An excessive decrease of the aluminum (Al) layer (to a few nm) imposes additional conditions upon the formation and control of the PAA structure. In bulk Al and/or Al thick films under appropriate anodization conditions, very regular, self-ordered, honeycomb-like, hexagonal arrays with a circular pore at the center can be obtained.⁴⁻¹⁰ Al thin films on an Si substrate have two important intrinsic factors that become evident with decreasing thickness of the film layer: i) decreases in Al grain size lead to a disordered, porous structures¹¹⁻¹² and ii) a SiO₂ interfacial layer is formed below the anodized Al film where the volume expansion of SiO₂ relative to Si induces a mechanical stress on the PAA.^{13,14} These effects need to be better understood and controlled for technological application of nanoporous templates with thicknesses of a few nanometers. As a consequence, growth of ordered pore arrays using Al thin films on Si has remained a challenge from scientific and technological points of view.

This work reports a new approach to control the interpore distances and nanopore diameters of 150-nm-thick aluminum thin films deposited on *p*-type silicon substrates using a conventional anodization process in a phosphoric acid solution. The effects of the Al thin film grain size on nanopore formation, size and self-organization were investigated to gain deeper insight into the control of the PAA structures.

A 150-nm aluminum 99.99% thin film was deposited on *p*-type Si (111) substrate (1–10 $\Omega\cdot\text{cm}$.) using DC-Magnetron Sputtering at a pressure of 3×10^{-1} Pa with a deposition rate of $1.5 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$. The native silicon oxide of *p*-type Si was removed using 48% HF acid solution for 30 s prior to deposition of the Al film. The samples were annealed at 500°C for 3, 6, 15, 18 and 24 h in a conventional furnace at a pressure of 3×10^{-4} Pa to relax the internal stress and to promote grain growth of the polycrystalline Al thin films.

The anodization was performed in a conventional cell using a platinum sheet as a cathode. The electrical contact was made on the backside of the Si wafer. An aluminum ohmic contact was formed after deposition. The samples were anodized in an acidic aqueous solution of 1.3 mM H₃PO₄ at a constant voltage of 140 V for 10 min.¹² The bottom of the anodization cell was cooled with a Peltier System to ensure a constant

* Corresponding author: e-mail durao@if.ufrgs.br, Phone +55 51 3308 6498, Fax +55 51 3308 7286

temperature of 20°C. During anodization, the electrolyte was vigorously stirred. Then, the samples were dipped into a solution of 2.8 M H₃PO₄ at 20°C for 1 min to widen and enlarge the pores.¹² After the anodization process, the samples were rinsed in de-ionized water and dried in N₂ gas.

X-ray diffraction (XRD) and Atomic Force Microscopy (AFM) were used to investigate the crystalline structure and to determine the mean grain size and surface morphology of the metallic Al thin films. Surface images of the PAA structures were obtained by Scanning Electron Microscopy (SEM); cross-sections of the samples were prepared in a focused ion beam (FIB) and imaged with Field Emission SEM (FESEM).

Figure 1a and 1b show the AFM images of the as-deposited Al thin film after annealing for 24 h. The AFM images of the as-deposited films consist of small grains of around 50 nm in diameter and larger grains with diameters of around 240 nm after annealing for 24 h. An increase in the mean grain size (G_S) and preferential orientation in the (111) reflection plane are observed in the diffractograms in Figure 1c. Figure 1d shows dependence of the G_S on the annealing time, measured by AFM for all samples. The as-deposited samples present small G_S due to the physical vapor-deposition (PVD) process. This is generally carried out under super-saturation, leading to small critical nuclei spaced much closer to one another.¹⁵ After annealing, the defects were released and G_S increased. For metals and alloys, including thin films, the dependence of G_S on annealing temperature is expected to be described by the expression

$$R=Bt^n,$$

where B is dependent on the annealing temperature and n is related to the specific material (for Al, it can vary from 0.4 to 0.5).¹⁶ In this case, the G_S growth presents a dependence similar to that of bulk Al, with an n value of 0.47. The limit of G_S has been found to be three times the film thickness for Al films.¹⁶ It is noteworthy that there is a direct relationship between the film thickness and G_S .¹⁷

FIGURE 1

Figures 2a-f show the SEM images of Al films anodized for 10 min after annealing for 0 to 24 h. Figure 1g depicts the relationship between the G_S of Al and the pore diameter (D_p) and interpore distance (D_{int}). The D_p and D_{int} of the material increase linearly with the G_S of Al from 48 to 125 nm and from 90 to 240 nm, respectively.

FIGURE 2

The values of D_{int} and D_p for PAA thin films obtained in this work differ from those that would be obtained from anodization of bulk Al. For anodized bulk Al, D_{int} and D_p tend to increase linearly with applied voltage. The proportionality constants (PCs) of the applied voltage are 2.5 nm.V⁻¹ and 1.29 nm.V⁻¹ for D_{int} and D_p , respectively.⁸ Similar proportionality constants were found for films with thicknesses $\geq 1 \mu\text{m}$. If the Al thin film anodization follows the same trend as bulk anodized Al structures, D_p and D_{int} should be 180 and 350 nm, respectively, in phosphoric acid solution at 140 V. Moreover, Sun et al.¹² reported that for Al thin films with thicknesses from 350 to 400 nm, mean pore sizes of 70 to 120 nm were obtained by employing the same anodization conditions used in this work.

Based on results in current literature and those presented in this work, it is possible to infer that alumina hexagonal cells seem to be limited by the aluminum G_S . When G_S is large enough to nucleate more than one cell, the mechanism that governs the expansion of the alumina cells will be the same as that of bulk aluminum.⁴⁻¹⁰ However, it is likely that there is a limit to this behavior. When G_S is smaller than a critical size, the expansion of the alumina cells is physically limited by the Al G_S , as can be seen in Figure 2g. The small pores that appear in Figure 2e and 2f show the limit of the alumina cells that correspond to the aluminum G_S .

Kokonou et al.¹⁸ reported that for Al films with thicknesses of 500 nm anodized with electrolytes, oxalic or sulfuric acid solutions, D_p values around 30-40 nm were obtained. This is in good agreement with the expected values calculated from the proportionality constant, 1.29 nmV⁻¹. However, when the Al film thickness was decreased to 30 nm, D_p decreased to values of around 10-15 nm. This could be related to the fact that in thin films the grain size is expected to be proportional to the thickness of the films when deposited at the same rate.

Figures 3a (I-II) and 3b (I-II) show an amplification of the surface and cross-sectional SEM images of the same samples depicted in Figures 2a and 2f, respectively. It is possible to observe the same structure along the film thickness (see arrows). Figures 3b I and II clearly show the limits of the alumina cell formed by a big central pore surrounded by smaller ones. Due to the irregularity of the grain contours and their small sizes, the alumina cells are not exactly hexagonal, as found in bulk anodized aluminum. The small pores appear after chemical etching in defective regions due to a junction of two or more alumina cells. In fact, these regions are localized at the grain boundaries that limit the alumina cells. Chu et al.¹⁹ demonstrated that for bulk Al oxide, the triple cell junction may not be as dense as the other parts of the cell wall. This is due to circularly distributed expansion forces from the centers of the alumina cells, leading to preferential dissolution of the triple point junctions. The SiO₂ layer at the interface of the alumina and Si substrate is due to the beginning of anodization of Si.

FIGURE 3

In summary, this paper discusses anodization of aluminum thin films grown on Si, as well as the influence of grain size on pore structures. It was demonstrated that D_p and D_{int} are directly related to the mean

aluminum grain size, G_s . The alumina cells are limited by the aluminum G_s . Therefore, for the conditions presented here, only one cell per grain will be formed. As a consequence, only one pore is nucleated per grain. The growth of the alumina cell is closely related to the behavior to the growth of aluminum G_s , but it presents a limit. When G_s is large enough to nucleate more than one cell, the expansion of the alumina cells will be the same as that of bulk aluminum. This work demonstrates a new approach to control the properties of alumina cells, and consequently interpore distance and pore size.

This research was supported in part by the CNPq, CAPES and FAPERGS Brazilian financial agencies. We wish to acknowledge the Centro de Microscopia da UFRGS, CME and INMETRO to facilitate for microscopy measures.

- ¹J. X. Ding, J. A. Zapfen, W. W. Chen, Y. Lifshitz, S. T. Lee and X. M. Meng, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 2361 (2004).
- ²S. H. Jeong, H. Y. Hwang and K. H. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 2052 (2001).
- ³H. Chik, J. Liang, S. G. Cloutier, N. Kouklin and J. M. Xu, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 3376 (2004).
- ⁴H. Masuda and K. Fukuda, *Science* **268**, 1466 (1995).
- ⁵A. P. Li, F. Muller, A. Birner, K. Nielsch and U. Gösele, *J. Appl. Phys.* **84**, 6023 (1998).
- ⁶F. Li, L. Zhang and R. M. Metzger, *Chem. Mater.* **10**, 2470 (1998).
- ⁷O. Jessensky, F. Müller and U. Gösele, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 1173 (1998).
- ⁸J. P. O'Sullivan and G. C. Wood, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **317**, 511 (1970).
- ⁹W. Lee, R. Ji, U. Gösele and K. Nielsch, *Nature Mater.* **5**, 741 (2006).
- ¹⁰K. Nielsch, J. Choi, K. Schwirn, R. B. Wehrspohn and U. Gösele, *Nano Lett.* **2**, 677 (2002).
- ¹¹A. L. Cai, H. Zhang, H. Hua and Z. Zhang, *Nanotechnology* **13**, 627 (2002).
- ¹²Z. Sun and H. K. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 3458 (2002).
- ¹³H. S. Seo, Y. G. Jung, S. W. Jee, J. M. Yang and J.H. Lee, *Scripta Mater.* **57**, 968 (2007).
- ¹⁴Y. Kimura, H. Shiraki, K. I. Ishibashi, H. Ishii, K. Itaya, and M. Niwano *J. Electrochem. Soc.* **153**, C296 (2006).
- ¹⁵C. V. Thompson and R. Carel, *J. Mater. Sci. Eng.* **32B**, 211 (1995).
- ¹⁶L.I.Maissel and R. Glang, *Handbook of Thin Film Technology* McGraw-Hill Book Company, New York, (1970).
- ¹⁷N. Joshi, A. K. Debnath, D. K. Aswal, K. P. Muthe, M. S. Kumar, S. K. Gupta and J. V. Yakhmi, *Vacuum* **79**, 178 (2005).
- ¹⁸M. Kokonou, A. G. Nassiopoulou and K. P. Giannakopoulos, *Nanotechnology* **16**, 103 (2005).
- ¹⁹S. Z. Chu, K. Wada, S. Inoue, M. Isogai and A. Yasumori, *Adv. Mater.* **17**, 2115 (2005).

FIGURE 1

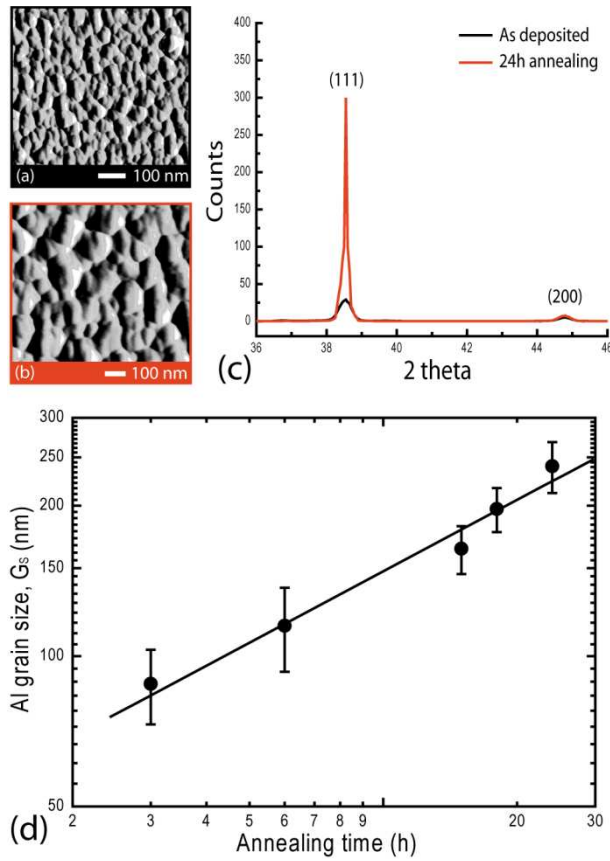


Figure 1: AFM images of Al thin films with different annealing times. (a) As-deposited, (b) 24 h, (c) X-ray diffractograms of the same samples, and (d) the relationship between annealing time and mean grain size, G_s .

FIGURE 2

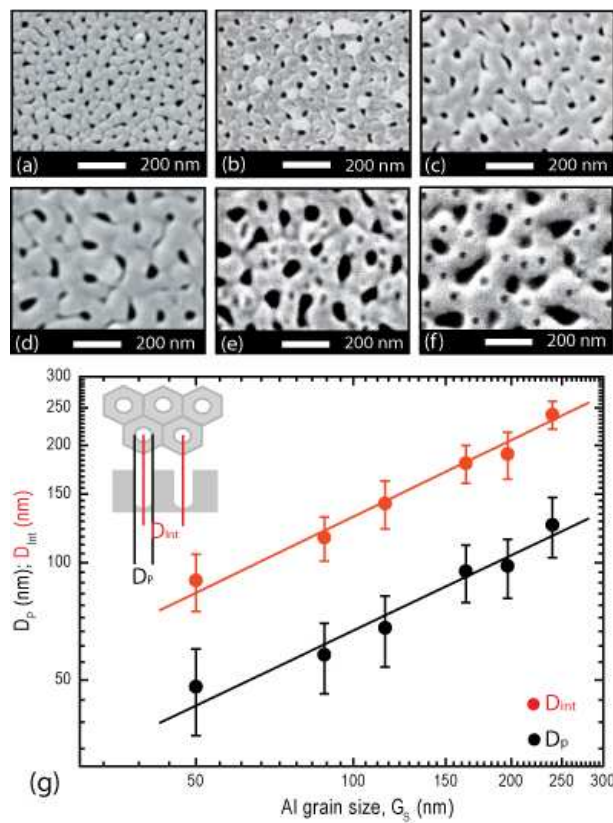


Figure 2: SEM images of anodized Al thin films with different annealing times. (a) As-deposited, (b) 3 h, (c) 6 h, (d) 15 h, (e) 18 h and (f) 24 h. (g) Dependence of the D_p and $D_{int.}$ on G_S .

FIGURE 3

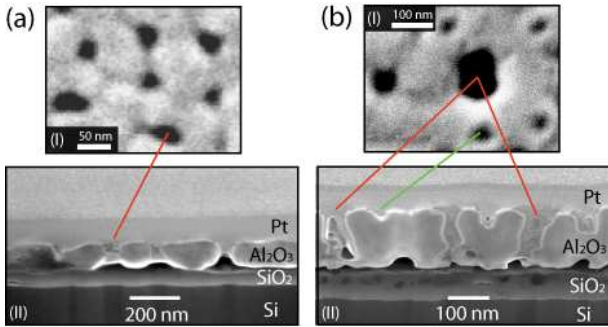


Figure 3: Amplified SEM images of the surfaces a(I) and b(I) and the cross sections a(II) and b(II) of the same samples depicted in Figures 2a and 2f, respectively.

8.4 Pedido de patente do processo de controle de nanoestruturas alumina a partir de filmes de alumínio.

PROCESSO DE FORMAÇÃO E CONTROLE DO DIÂMETRO E DA DISTÂNCIA DOS NANOPOROS DE ALUMINA PELO PROCESSO DE ANODIZAÇÃO EM FUNÇÃO DO TAMANHO DE GRÃOS DE UMA MATRIZ DE FILMES FINOS DE ALUMÍNIO METÁLICO

CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção diz respeito a um novo processo de formação e controle do diâmetro e da distância dos nanoporos de alumina (Al_2O_3) obtido pelo processo de anodização em função do tamanho de grãos de uma matriz de filmes finos de alumínio metálico. Mais especificamente compreende um processo onde o controle da estrutura de nanoporos está relacionada de forma direta ao tamanho dos grãos da matriz de filme fino de alumínio metálico que limita o crescimento dos nanoporos, ocorrendo assim o controle do diâmetro e da distância entre os mesmos.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

A tecnologia atual de formação de nanoporos de alumina (Al_2O_3) consiste na formação dos nanoporos a partir da anodização do alumínio metálico com controle preciso do diâmetro dos poros (D_p) de 8-200 nm, a distância entre os poros (D_{int}) de 50-1000 nm e o comprimento (L) da camada porosa que pode variar de poucos micrometros chegando a milímetros (Li, A. P.; Müller, F.; Birner, A.; Nielsch, K.; Gösele, U. *Journal of Applied Physics*, 1998, 84, 6023–6026 e WO 2008/014977). Esse controle é realizado em função dos parâmetros usados durante a anodização como, tensão aplicada, densidade de corrente elétrica e temperatura e/ou concentração do eletrólito.

Essa tecnologia está fundamentada e pré-estabelecida e apresenta resultados altamente precisos para anodizações a partir do alumínio maciço (material em *bulk*, chapas, folhas) mostrando inclusive que o tamanho da região de nanoporos altamente ordenados está diretamente relacionado ao tamanho dos grãos da matriz de alumínio metálico (Li, F.; Zhang, L.; Metzger, R. M., *Chemistry of Materials*, 1998, 10, 2470–2480).

O avanço da tecnologia levou a necessidade de estudos técnicos visando uma diminuição significativa das camadas de alumina porosa de micrometros para poucos nanometros. Tal diminuição nas espessuras possibilitaram novas linhas de estudos como por exemplo, a formação e o controle de nanoporos de alumina pelo processo de anodização a partir de filmes finos de alumínio depositados sobre um substrato (A. L. Cai, H. Zhang, H. Hua and Z. Zhang, *Nanotechnology*, 2002, 13, 627) que apresentava como aplicação potencial servir como molde para crescimento de *nanodots* no interior dos nanoporos de alumina (H. Chik, J. Liang, S. G. Cloutier, N. Kouklin and J. M. Xu, *Applied Physics Letters*, 2004, 84, 3376).

Entretanto, a literatura técnica mostra que a diminuição excessiva da espessura dos filmes finos de alumínio metálico induz um fator importante no resultado da anodização, a diminuição do tamanho dos grãos de alumínio, levando a uma estrutura de nanoporos altamente desordenada (Z. Sun and H. K. Kim, *Applied Physics Letters*, 2002, 81, 3458).

No entanto, é desejável uma alternativa viável e de simples operação para controlar a estrutura de nanoporos de alumina, principalmente o diâmetro (D_p) e a distância entre os nanoporos (D_{int}) formados a partir de filmes finos de alumínio metálico tornando assim a utilização deste como um processo viável para aplicações em escala industrial em nível de microeletrônica por exemplo.

Dessa forma, uma alternativa viável e eficaz ao processo convencional de controle da estrutura dos nanoporos formados por anodização a partir de filmes finos de alumínio, é o processo de controle do tamanho dos grãos (T_G) dos filmes finos de alumínio. Nesse novo processo, o tamanho dos grãos (T_G) limita o crescimento dos nanoporos controlando com extrema precisão o D_p e o D_{int} .

SUMÁRIO

De um modo geral, a presente invenção diz respeito a um processo de formação e controle de nanoporos de alumina a partir da anodização de filmes finos de alumínio depositados sobre silício, onde o controle do D_p e do D_{int} dos nanoporos de alumina ocorre em função do T_G do filme fino de alumínio. O processo compreende de uma primeira etapa de deposição do filme fino de alumínio com espessura variando de 1 nm até 10000 nm sobre um substrato de silício e posteriormente uma etapa de controle do tamanho médio dos grãos do filme fino de alumínio conhecida como tratamento térmico, a qual é realizada a uma temperatura variando de 100°C a 750°C e tempo variando de 0 a 24h. A etapa de anodização para a formação da alumina porosa ocorre em um eletrólito aquoso com concentrações variando entre 10^{-10} a 10 M, temperatura variando de -20°C a 80°C e aplicação da diferença de potencial podendo variar entre 5 a 350V, e uma segunda etapa de *etching* químico em uma solução aquosa ácida, com concentração entre 10^{-10} a 10 M e temperatura variando entre -20°C a 80°C.

De forma adicional, a presente invenção diz respeito a um produto obtido mediante o processo objeto da presente invenção que compreende uma estrutura formada com nanoporos de Al_2O_3 formadas a partir de filmes finos de alumínio.

É característica da invenção um processo de formação de nanoestrutura de alumina por anodização que controla o D_P e o D_{int} de nanoporos em função do T_G do filme fino de alumínio.

É característica da invenção um processo de formação e controle de nanoporos de alumina a partir da anodização de filmes finos de alumínio para ser usado como matriz para crescimento de outros materiais, tornando este um processo viável para aplicações em escala industrial em nível de microeletrônica.

DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

A figura 1 apresenta nas letras A, B, C, D, E e F imagens de microscopia de força atômica (AFM) os grãos da superfície dos filmes finos de alumínio com diferentes tempos de tratamento térmico sendo 0h, 3h, 6h, 15h, 18h e 24h, respectivamente e na figura 1 letra G um gráfico relacionando o controle do T_G dos filmes finos de alumínio submetidos a diferentes tempos de tratamento térmico.

A figura 2 apresenta nas letras A, B, C, D, E e F imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da estrutura dos nanoporos formados a partir de filmes finos de alumínio sobre silício submetidos a diferentes tempos de tratamento térmico e na figura 2 G mostra um gráfico da variação do D_P e do D_{int} dos nanoporos em função do controle do T_G realizado com diferentes tempos de tratamento térmico conforme apresentado na figura 1.

A figura 3 AI e AII apresenta imagens de MEV da superfície e do corte transversal dos nanoporos de alumina formados a partir da anodização do filme fino de alumínio sem a realização do processo de tratamento térmico e a figura 3 BI e BII apresenta imagens de MEV da superfície e do corte transversal dos nanoporos de alumina formados a partir da anodização do filme fino de alumínio com a realização do processo de tratamento térmico por 24h.

A figura 4 apresenta as etapas seqüenciais do processo objeto da presente invenção.

A figura 5 apresenta as etapas seqüenciais do processo objeto da presente invenção, incluindo uma etapa opcional de *etching* químico para promover a remoção da alumina remanescente no interior dos nanoporos.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

Para fins da presente invenção, os seguintes termos são conceituados:

1. filmes finos: material com espessura variando de 0,001 a 1000 micrômetros depositados e/ou crescidos sobre substrato;
2. ligas: a combinação de dois ou mais materiais formando um novo material;
3. multicamada: deposição ou crescimento seqüencial e periódico de filmes finos de 2 ou mais diferentes materiais;
4. substrato: base onde ocorre a deposição e/ou crescimento do filme fino, podendo ser um metal, um semiconductor ou um cerâmico;
5. nanoporos: furos em formato cilíndrico, hexagonal ou elíptico que vai da superfície até base com tamanho na escala nanométrica com dimensões variando de 0,5 a 250 nm;

O processo de formação e controle de nanoporos de alumina (Al_2O_3) a partir da anodização de filmes finos de alumínio, objeto da presente invenção, consiste em controlar a estrutura da alumina como o diâmetro (D_P) e a distância entre os poros (D_{int}) a partir do controle do tamanho dos grãos (T_G) dos filmes finos de alumínio. O controle do T_G ocorre a partir do tratamento térmico com temperatura variando de 100 a 750°C de 1h a 24h do filme de alumínio depositado sobre silício como mostra a figura 1.

Com o processo de anodização nos filmes de alumínio depositados sobre silício submetidos a diferentes tempos de tratamento térmico foi observada uma mudança do D_P e no D_{int} dos nanoporos conforme apresentado na figura 2. Foi observada uma relação direta entre o T_G dos filmes finos de alumínio e a D_P e a D_{int} dos nanoporos de alumina. Esse efeito está relacionado ao fato do T_G limitar o crescimento dos nanoporos tendo em vista que os nanoporos são formados nos grãos de alumínio. Assim, é possível controlar com precisão a D_P e a D_{int} dos nanoporos de alumina a partir do controle do T_G dos filmes finos de alumínio. Esse efeito pode ser observado tanto na superfície dos nanoporos como ao longo do filme poroso como está mostrado num corte transversal na figura 3.

O controle do tamanho dos grãos por tratamento térmico do filme fino de alumínio depende de dois fatores: *i*) o tempo de tratamento térmico e *ii*) a temperatura do tratamento térmico apresentando uma relação:

Equação 1: função que descreve o crescimento dos grãos do filme fino de alumínio

$$R = T t^n$$

onde R é o raio médio do grão, T é a temperatura do tratamento térmico, t é o tempo de tratamento térmico e n é a declividade da curva retirada do gráfico da figura 1. Neste caso específico o valor de n é 0,47, porém o valor de n pode variar de 0 a 1 dependendo do material que for depositado ou crescido sobre o substrato.

O controle do T_G do filme fino apresentada um limite máximo proporcional a 4 vezes a espessura (L) do filme fino, ou seja, independente do tempo e da temperatura do tratamento térmico o T_G não será superior a $4L$. Pelo fato dos nanoporos serem formados nos grãos do filme fino, o T_G representa o limite de crescimento dos nanoporos, como pode ser observado em detalhe nas imagens de MEV da figura 2 e principalmente no gráfico relacionando o T_G em função do D_P e do D_{int} da figura 2.

Conforme apresentado no fluxograma da figura 4, o processo de formação e controle de nanoporos de alumina a partir da anodização de filmes finos de alumínio compreende as seguintes etapas:

- a) deposição ou crescimento do filme fino de alumínio sobre o substrato pelo processo de PVD com taxa de deposição variando de 0,01 a 10 nm/s com temperatura do substrato variando de 20°C a 1150°C;
- b) tratamento térmico do filme fino de alumínio para controlar o tamanho dos grãos do alumínio é realizado a uma temperatura variando de 100°C a 1150°C e tempo variando de 0 a 24h;
- c) anodização do filme fino de alumínio em um eletrólito aquoso que inclui ácido sulfúrico (H_2SO_4) ou ácido oxálico ($H_2C_2O_4$) ou ácido fosfórico (H_3PO_4) ou ácido crômico (H_2CrO_4), isoladamente ou em associação, com concentrações entre 10^{-10} a 10 M, temperatura variando de -20°C a 80°C e aplicação da diferença de potencial variando entre 5 a 350V;

A deposição ou crescimento do filme finos sobre o substrato pode ser realizada por processos de PVD (*Physical Vapor Deposition*) ou CVD (*Chemical Vapor Deposition*) ou ALD (*Atomic Layer Deposition*) e suas combinações, a partir dos elementos químicos selecionados dentre Titânio (Ti), Zircônio (Zr), Vanádio (V), Nióbio (Nb), Tântalo (Ta), Háfnio (Hf), Cromo (Cr), Molibdênio (Mo), Tungstênio (W), Ferro (Fe), Cobalto (Co), Níquel (Ni), Cobre (Cu), Prata (Ag), Alumínio (Al), Manganês (Mn), Zinco (Zn), Rutênio (Ru), Ródio (Rh), Paládio (Pd), Cádmiio (Cd), Índio (In), Estanho (Sn), Antimônio (Sb), Rênio (Re), Irídio (Ir), Platina (Pt), Ouro (Au), Gálio (Ga), Germânio (Ge), Arsênio (As), Selênio (Se), Silício (Si), Fósforo (P), Boro (B), Carbono (C) separados ou em associação na forma de filmes finos, multicamadas ou ligas.

O tratamento térmico para crescimento e controle do tamanho dos grãos do filme fino pode ser realizado em atmosfera ambiente, ou sob vácuo de 10^{-8} a 10^5 Pa, ou utilizando os gases selecionados dentre Argônio (Ar), Nitrogênio (N_2) separados ou em associação, ou em pressão atmosférica.

De forma opcional, após a etapa de anodização pode ser realizada uma etapa adicional de *etching* químico em uma solução aquosa composta com os ácidos selecionados dentre ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido oxálico ($H_2C_2O_4$), ácido crômico (H_2CrO_4) ou ácido fosfórico (H_3PO_4), isoladamente ou em associação, com concentração da solução entre 10^{-10} a 10 M e temperatura variando entre -20°C a 80°C, para remoção da alumina remanescente no interior dos nanoporos, como mostrado na figura 5.

De forma opcional o controle do T_G pode ser realizado durante o processo de deposição ou crescimento do filme fino controlando a taxa de deposição e a temperatura do substrato, não necessitando assim a etapa de tratamento térmico.

O produto obtido através do presente processo compreende uma nanoestrutura com dimensões nanométricas composta de nanoporos formados a partir de filmes finos depositados sobre um substrato.

REIVINDICAÇÕES

1. PROCESSO DE FORMAÇÃO E CONTROLE DE NANOPOROS DE ALUMINA caracterizado por compreender as etapas de:
 - a) deposição ou crescimento do filme fino de alumínio sobre o substrato pelo processo de PVD com taxa de deposição variando de 0,01 a 10 nm.s⁻¹ e com temperatura do substrato variando de 20°C a 1150°C;
 - b) tratamento térmico do filme fino de alumínio para controlar o tamanho dos grãos do alumínio é realizado a uma temperatura variando de 100°C a 1150°C e tempo variando de 0 a 24h;
 - c) anodização do filme fino de alumínio em um eletrólito aquoso que inclui ácido sulfúrico (H_2SO_4) ou ácido oxálico ($H_2C_2O_4$) ou ácido fosfórico (H_3PO_4) ou ácido crômico (H_2CrO_4), isoladamente ou em associação, com concentrações entre 10^{-10} a 10 M, temperatura variando de -20°C a 80°C e aplicação da diferença de potencial variando entre 5 a 350V;
2. PROCESSO DE FORMAÇÃO E CONTROLE DE NANOPOROS DE ALUMINA de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato dos processos de deposição ou crescimento do filme fino de alumínio compreender os processos de PVD (*Physical Vapor Deposition*) ou CVD (*Chemical Vapor Deposition*) ou ALD (*Atomic Layer Deposition*).
3. PROCESSO DE FORMAÇÃO E CONTROLE DE NANOPOROS DE ALUMINA de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato do material a ser depositado ou crescido sobre um substrato estar compreendido a partir dos elementos químicos selecionados dentre Titânio (Ti), Zircônio (Zr), Vanádio (V), Nióbio (Nb), Tântalo (Ta), Háfnio (Hf), Cromo (Cr), Molibdênio (Mo), Tungstênio (W), Ferro (Fe), Cobalto (Co), Níquel (Ni), Cobre (Cu), Prata (Ag), Alumínio (Al), Manganês (Mn), Zinco (Zn), Rutênio (Ru), Ródio (Rh), Paládio (Pd), Cádmiio (Cd), Índio (In), Estanho (Sn), Antimônio (Sb), Rênio (Re), Irídio (Ir), Platina (Pt), Ouro (Au), Gálio (Ga), Germânio (Ge), Arsênio (As), Selênio (Se),

- Silício (Si), Fósforo (P), Boro (B), Carbono (C) isoladamente ou em associação na forma de filmes finos, multicamadas ou ligas.
4. PROCESSO DE FORMAÇÃO E CONTROLE DE NANOPOROS DE ALUMINA, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por opcionalmente apresentar uma etapa de *etching* em uma solução aquosa que inclui ácido sulfúrico (H₂SO₄) ou ácido oxálico (H₂C₂O₄) ou ácido fosfórico (H₃PO₄) ou ácido crômico (H₂CrO₄), isoladamente ou em associação, com concentrações entre 10⁻¹⁰ a 10 M, temperatura variando de -20°C a 80°C, realizada após a etapa de anodização.
 5. PROCESSO DE FORMAÇÃO E CONTROLE DE NANOPOROS DE ALUMINA, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por opcionalmente apresentar uma etapa de controle do T_G que pode ser realizada durante o processo de deposição ou crescimento do filme fino controlando a taxa de deposição e a temperatura do substrato, não necessitando assim a etapa de tratamento térmico.
 6. PRODUTO OBTIDO A PARTIR DO PROCESSO REIVINDICADO EM 1, caracterizado pelo fato de compreender uma nanoestrutura composta por nanoporos de alumina formados a partir de filmes finos depositados sobre um substrato.

RESUMO
PROCESSO DE FORMAÇÃO E CONTROLE DO DIÂMETRO E DA DISTÂNCIA DOS NANOPOROS DE ALUMINA PELO PROCESSO DE ANODIZAÇÃO EM FUNÇÃO DO TAMANHO DE GRÃOS DE UMA MATRIZ DE FILMES FINOS DE ALUMÍNIO METÁLICO

É descrito um processo de formação e controle do diâmetro dos nanoporos e da distância entre os nanoporos de alumina a partir da anodização de filmes finos de alumínio que compreende uma primeira etapa de deposição ou crescimento do filme fino de alumínio sobre um substrato pelo processo de *PVD* com taxa de deposição variando de 0,01 a 10 nm/s com temperatura do substrato variando de 20°C a 1150°C, e uma segunda etapa de tratamento térmico do filme fino de alumínio para controlar o tamanho dos grãos do alumínio é realizado a uma temperatura variando de 100°C a 1150°C e tempo variando de 0 a 24h, e uma terceira etapa de anodização do filme fino de alumínio em um eletrólito aquoso que inclui ácido sulfúrico (H₂SO₄) ou ácido oxálico (H₂C₂O₄) ou ácido fosfórico (H₃PO₄) ou ácido crômico (H₂CrO₄), isoladamente ou em associação, com concentrações entre 10⁻¹⁰ a 10 M, temperatura variando de -20°C a 80°C e aplicação da diferença de potencial variando entre 5 a 350V. O produto obtido mediante o processo objeto da presente invenção compreende uma nanoestrutura composta por nanoporos de alumina formados a partir de filmes finos depositados sobre um substrato.

8.5 Artigo submetido a Journal of Brazilian Chemistry Society em novembro de 2010.

Controlled growth and crystallization of TiO₂ nanotube arrays with simultaneous gold nanoparticle doping for enhanced photocatalytic H₂ generation

Adriano Friederich Feil, Rafael Peretti Pezzi, Pedro Migowski, Jairton Dupont, Daniel Eduardo Weibel, Melissa Rodrigues and Francine Ramos Scheffer, Giovanna Machado, Livio Amaral and Sérgio Ribeiro Teixeira

Institute of Chemistry and Institute of Physics - Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Av. Bento Gonçalves, 9500. Porto Alegre, RS, Brazil 91501-970

Abstract

This paper describes a novel method for the fabrication of TiO₂ nanotube arrays of controlled crystalline structure with simultaneous doping/supporting with gold nanoparticles for enhanced photocatalytic H₂ generation. TiO₂ nanotube arrays were grown by anodic oxidation with fluoride electrolytes containing little amounts of Au nanoparticles. The structural, morphological and optical characteristics of the resulting structures were accessed by grazing incidence x-ray diffraction, transmission and scanning electron microscopies and UV-Vis spectroscopy, respectively. It was observed that the ratio between anatase and rutile TiO₂ phases can be controlled by the addition of Au nanoparticles in the anodization solution. Pure and Au doped TiO₂ nanotube arrays showed high and stable activity for photocatalytic hydrogen generation from a water/methanol solution. In addition, Au doped TiO₂ nanotube arrays presents twice the activity for hydrogen generation as compared to pure non-doped nanocatalysts.

Keywords: water splitting, photocatalysis, nanotubes, titanium oxide, renewable energy

1. Introduction

Given the growing demand for environmentally friendly energy generation from renewable sources, intensive efforts are being directed to research and development of solar energy conversion materials. Furthermore, the intermittent nature of solar radiation incident on the earth surface due to the day/night cycle and variable atmospheric conditions demands a reliable method for energy storage and transport for convenient utilization on demand.

One of the most promising forms of clean energy generation and storage is molecular hydrogen. The hydrogen molecule can then be used for electricity generation in Polymer Electrolyte Membrane (PEM) fuel cells or in combustion engines, having water as the only byproduct. However an environmentally friendly production of hydrogen gas is still a big challenge, since the actual industrial processes are based on natural gas reform and consequently generate huge amounts of green house effect gases. In this scenario the photocatalytic water splitting into O₂ and H₂ appears as an interesting alternative.

It has been shown that wide band-gap materials such as TiO₂ \cite{fujishima-nature-1972} can be used for photocatalytic water splitting under solar radiation. Moreover, due to its relatively low cost, chemical and photo stability, TiO₂ has been recognized as a promising material in photochemical applications.\cite{augustynski-ea-1993}.

Among the various methods available for the preparation of TiO₂ nanomaterials the formation TiO₂ nanotubes (NTs) through anodization of metallic Ti surface \cite{hoyer-langmuir-1996} has several advantages over the other methods. \cite{mor-jmr-2004,cai-jmr-2005}. The main advantages of these self-assembled TiO₂ NTs are i) simple synthesis process, ii) enhanced charge transport properties, and iii) cost-effective scale-up process \cite{zhu-nanolett-2007}. In addition, self-organized TiO₂ NTs arrays grown by anodization processes present enhanced photocatalytic activity as compared to randomly oriented nanoparticles (NPs), or nanotubes prepared by other methods such as the sol-gel (hydrothermal) process \cite{zhu-nanolett-2007}.

One of the biggest limitations of TiO₂ regards its relatively large band gap --- between 2.8 and 3.2 eV. Consequently, it absorbs light in the UV region, which corresponds to only about 5% of the solar radiation that reaches the Earth's surface. It is known that the catalytic activity of semiconductor increases with their ability to absorb higher fractions of solar radiation that could be effectively transferred to other molecules as well as on its crystalline structure. Thus different strategies are being adopted in order to improve photocatalytic efficiency. Among them i) varying the nanoparticles sizes \cite{bavykin-advmat-2006}, ii) doping with metal/non metal ions \cite{banerjee-chemmat-2008}, iii) coupling it with low band gap semiconductors \cite{part-jpcc-2008} iv) and supporting metallic nanoparticles on their surface to promote electron transfer reactions at TiO₂/substrate interface. Simultaneously, it is desirable to produce TiO₂ structures composed mainly of the anatase phase due to its higher catalytic activity compared to the rutile phase \cite{augustynski-ea-1993}.

In general TiO₂ NTs photocatalytic activity enhancement is achieved by metal/non metal ions doping, sensitization with lower band gap semiconductors and with supported metal NPs. Ionic doping could be performed by choosing the appropriated electrolyte solution (Solar Energy Materials & Solar Cells 90 (2006) 1283–1295 and *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 8677-8685)(especially for anionic doping), during the thermal annealing crystallization (Electrochemistry Communications 8 (2006) 544–548), anodizing metal alloys (dx.doi.org/10.1021/nl0710046 and *Nano Lett.*, Vol. 8, No. 7, **2008 1907**) and (cationic doping) or by ion implantation (dx.doi.org/10.1021/nl0600979 and Chemical Physics Letters 433 (2007) 323–326) and . The two other strategies are, in most cases, done by impregnation of the pre-formed materials (ELECTROCHEMISTRY COMMUNICATIONS Volume: 9 Issue: 7 Pages: 1783-1787 Published: JUL 2007 and *J. AM. CHEM. SOC.* **2008**, 130, 4007-4015). For example, TiO₂ nanotubes arrays prepared by anodization \cite{zwilling-jia-1997, mohapatra-nanotec-2007}. were immersed in a silver salt solution followed by photoreduction by UV light irradiation, or by Au sputtering followed by thermal annealing \cite{paramasivam-EC-2008}. %

In this paper we describe a novel fabrication method for growth of TiO₂ NTs arrays and simultaneous ionic doping/metal nanoparticles impregnation during anodic oxidation. The strategy consists in mixing little amounts of aqueous gold colloidal NPs in the anodizing electrolyte solution. The produced nanotube arrays prepared in the presence of metal nanoparticles were imaged by scanning and transmission electron microscopy (SEM and TEM), while the structural and optical characteristics were accessed by grazing incidence x-ray diffraction (GIXRD) and UV-Vis spectroscopy. The photocatalytic activity for hydrogen generation of the synthesized NTs was also evaluated for doped and non-doped arrays.

Experimental

General considerations:

All solvents and reagents were used as received. All chemicals were purchased from commercial sources: Tetrachloroauric acid [H(AuCl₄)] (XX%), sodium citrate (XX%), NH₄F (XX%) Synth, ethylene glycol FA (Synth) Ti foil (99.6%).

The physical-chemical and morphological properties of the TiO₂ NTs arrays were evaluated by TEM, GIXRD and UV-Vis absorption spectra. The electronic microscopy images were obtained with a JEOL 6060 SEM and JEOL (achar o nome do 120 UFRGS) XXXX operating with an applied voltage of 80 KV. The transmission and diffuse reflectance UV-Vis spectra were recorded on a Cary-300 spectrometer. GIXRD patterns were obtained with 1.50 Å wavelength X ray beam at XRD-2 beam line at Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). Gas chromatography analyses were conducted on an Agilent 6820 GC Chromatograph equipped with an TCD detector, a Molecular Sieves 5 Å chromatographic column and Argon as carrier gas.

TiO₂ Nanotube Arrays Synthesis:

Doped/ Non-doped NTs arrays with were synthesized by electrochemical anodization of Ti foil in fluoride containing ethylene glycol electrolytes (Mohapatra, S. K.; Misra, M.; Mahajan, V. K.; Raja, K. S. *J. Catal.* **2007**, *246*, 362-369).The non-doped titanium dioxide nanotubes were formed by anodizing 1,33 cm² of a Ti foil with an applied electrical potential of 20V for 2h in ethylene glycol solutions containing 0.25 wt % NH₄F and 10 wt % water. In order to dope/impregnate the NTs with gold nanoparticles, the water amount used in the non-doped TiO₂ was replaced by gold nanoparticles aqueous solution. The gold nanoparticles were synthesized by the classical citrate method (REF). Three different concentrations of gold colloids (2.5 x 10⁻⁴ mol.L⁻¹, 13 x 10⁻⁴ mol.L⁻¹, and 25 x 10⁻⁴ mol.L⁻¹ of Au atoms) were made by diluting the as synthesized nanoparticles solutions for the purpose of vary the gold content in the anodizing electrolyte. The final Au concentrations in the ethylene glycol solutions were 1.25x10⁻⁵ mol.L⁻¹, 6.25x10⁻⁵ mol.L⁻¹, and 1.5x10⁻⁴ mol.L⁻¹.

After anodization process the TiO₂ films were rinsed with water and dried in a N₂ flux. The dried tubes were thermal annealed at 580 °C for 3h in pure O₂ atmosphere in order to crystallize the oxide film.

Photocatalytic H₂ generation:

Experiments on photogeneration of hydrogen were carried out in gas-closed photochemical reactor made of Teflon under continuous magnetic stirring. A quartz window allowed irradiation of the light source on the surface of titania nanotubes films. A 150 W Mercury-Xenon lamp (Sciencetech Inc.), set outside the photochemical reactor, was used as excitation source. A water/methanol (8/1 V/V) mixture was used as photolysis solution. Prior to irradiation, the system was deaerated by bubbling nitrogen in the solution inside the reactor using special Teflon valves. TiO₂ nanotubes with a total area of 1,23 cm² were set in a special Teflon support in order to avoid photocatalytic activity in regions other then the TiO₂ nanotubes. Photocatalytic activity of the titania NTs was evaluated by injecting known volumes of the produced H₂ at room temperature. The absolute amount of hydrogen was determined trough of calibration curve obtained by injecting exact quantities of a 7% H₂ in Ar standard gaseous mixture

2. Results and Discussion

Titanium dioxide nanotubes arrays were obtained by the anodization process in ethylene glycol electrolyte containing 0.25 wt % NH_4F and 10 wt% of water with an applied voltage of 20V for 2h (Mohapatra, S. K.; Misra, M.; Mahajan, V. K.; Raja, K. S. *J. Catal.* **2007**, *246*, 362-369). As can be seen in the surface and cross section scanning electron microscopy (SEM) images corresponding to the as grown TiO_2 nanotubes shown in Fig. \ref{fig:SEM} indicates the formation of 1.5 μm long nanotubes with external and internal diameters of 60 nm and 40 nm, respectively.

The metal nanoparticle doping/support was carried out during the anodization process, in the same electrolyte as described above, but replacing 10 wt% of pure water in the electrolyte solution by 10wt% Au nanoparticles solution. Anodizing solutions were prepared with different concentrations of Au nanoparticles. The Au nanoparticles obtained from the classic citrate method were imaged by TEM, revealing an average particle diameter of 12.2 nm \pm 2.8 nm, as shown in Fig. \ref{fig:TEM}. According to previous reports, Au nanoparticles of this size present a characteristic absorption peak around 520 nm \cite{furube-jacs-2007, schmitt-advmat-1991, link-jpcb-1999}. This is corroborated by the UV-Vis absorption spectra as shown in Fig. \ref{fig:uvvissolution}, corresponding to the solutions with concentrations ranging between 2.5×10^{-4} M and 25×10^{-4} M, where one also notices the increase of the absolute absorption for higher concentrations. SEM images corresponding to the TiO_2 nanotubes grown in Au nanoparticle-containing solutions (not shown) present the same morphological characteristics of the template (Au-free) nanotubes, revealing that the Au NPs does not affect the growth of the nanotubes.

TiO_2 nanotubes grown through the anodization process typically present amorphous structure. Crystallization is achieved by subsequent annealing, resulting in anatase and/or rutile phases \cite{macak-cossm-2007}. Fig. \ref{fig:xrd} shows a comparison of XRD of the crystalline structure of the TiO_2 nanotubes after annealing for 3 hours in oxygen at 580 $^\circ\text{C}$. There is an evident change in the ratio between the anatase (A) and rutile (R) phases for different samples after annealing. The sample without Au showed a structure composed of 40% of anatase phase and 60% of rutile phase. With the addition of Au in the anodization solution of the structure and subsequent annealing changed to 92% anatase and rutile 8% for the sample 2.5×10^{-4} M, 65% anatase and 35% in the sample 12.5×10^{-4} M and 58% anatase and 42% rutile in sample 25×10^{-4} M. The dependence of the ratio between the anatase and rutile phases grown on varying Au NPs concentration is a strong indication that Au ions are incorporated into the structure of TiO_2 . The reason of this behavior is most probably the incorporation of gold atoms into the structure of TiO_2 NTs due to the oxidation of Au NPs at the anode. expanding the lattice parameter and leading to the anatase precipitation after annealing. Increasing the gold concentration the annealing leads to a segregation/precipitation of gold atoms dissolved in the TiO_2 structure in very small gold oxide crystallites reducing the lattice expansion of TiO_2 giving the possibility to crystallize the rutile phase.

Fig. \ref{fig:uvvisnanotubes} shows the diffuse UV-Vis spectra corresponding to the crystallized TiO_2 NTs grown in the conditions described above. It is observed an intense absorption band between 200 and 400 nm, typical of crystalline semiconducting TiO_2 . Additionally, structures grown in Au NPs-containing solutions present a absorption component between 500 and 700 nm. This band indicates the deposition of non oxidized Au NPs in the nanotubes surface. The appearance of the band in this region in samples with Au NPs, corresponding the 520 nm plasmon resonance in the Au NPs \cite{furube-jacs-2007, schmitt-advmat-1991, link-jpcb-1999} (see bottom part of Fig. \ref{fig:uvvisnanotubes}). Also, a small broadening of the absorption peaks can be observed in the absorption peak between 500 and 700 nm. This effect can be attributed to nanoparticle agglomeration at higher concentrations.

3.3 Photochemical hydrogen generation

The prepared TiO_2 and Au- TiO_2 nanotubes arrays were tested for photochemical splitting of water in the special built Teflon reactor containing a mixture of water and methanol (8/1, V/V). When the photocatalytic reaction is carried out in aqueous solutions including easily oxidable reducing agents, such methanol, photogenerated holes irreversibly oxidize the reducing agent instead of water \cite{iwase-cl-2006}. This effect increases electron concentration in the photocatalyst and hydrogen evolution reaction is enhanced. Reactions using sacrificial agents are regarded as half reactions and often employed for test reactions of photocatalytic hydrogen or oxygen evolution. Fig. \ref{fig:h2gen} shows the amounts of hydrogen evolution from water containing methanol over pure and Au-doped TiO_2 nanotubes under full Mercury/Xenon lamp irradiation. All nanotubes systems produced hydrogen linearly with the increase of the UV irradiation time. More interesting, the amount of hydrogen generated from Au doped/supported TiO_2 nanotubes was 1.8 times higher than pure TiO_2 nanotubes. The obtained results suggested that Au-doped nanotubes have higher photocatalytic activity than pure TiO_2 nanostructures under the same illumination conditions due to the higher anatase phase content. Under dark conditions no formation of hydrogen was detected on both types of TiO_2 nanotubes.

Since Au-doped TiO_2 nanotubes produced hydrogen more efficient than pure nanotubes, other important issue to test for a successful application is the hydrogen generation stability. Fig. \ref{fig:h2genstab} shows a typical time course of hydrogen generation from Au-doped TiO_2 nanotubes from a mixture of water and

methanol (8/1, V/V) under full lamp illumination conditions. Hydrogen production evolves steadily at a rate of $(6.7 \pm 0.3) \times 10^{-4}$ mol h^{-1} upon UV irradiation and the photocatalytic activity did not deteriorate even after 24 h of irradiation. The same stability in the evolution of hydrogen was measured for pure TiO_2 nanotubes but with a lower efficiency of hydrogen production. In summary, we observed that the synthesized TiO_2 nanotubes exhibited excellent stability and activity for hydrogen generation with a great potential for water splitting under sun light condition when they are doped with Au.

3. Conclusions

In this paper we presented a novel routine for the growth of TiO_2 nanotube arrays and simultaneous metal nanoparticle doping. Moreover, x-ray diffraction spectra revealed the presence of Au nanoparticles in the anodization solution affects the crystalline structure of the resulting TiO_2 nanotubes. Specifically, we observed a dependence between the ratio of the anatase and rutile phases and the concentration of Au nanoparticles in the anodization solution. Particularly, for the present situation we observed a maximum of the anatase phase for TiO_2 grown in a solution with 2.5×10^{-4} M of Au. This effect is of major interest since it is known that the anatase phase present enhanced catalytic activity as compared to the rutile phase [Linsebigler-chemrev-1995]. This effect is corroborated by the enhanced photocatalytic water splitting also observed in the TiO_2 structures grown in the 2.5×10^{-4} solution

References

- [1] A. Fugishima and K. Honda, *Nature* 238, 37 (1972).
- [2] J. Augustynski, *Electrochimica Acta* 38, 43 (1993).
- [3] P. Hoyer, *Langmuir* 12, 1411 (1996).
- [4] G. K. Mor, O. K. Varghese, C. A. Grimes, M. A. Carvalho, and M. Pishko, *J. Mater. Res.* 19, 628 (2004).
- [5] Q. Cai, M. Paulose, O. K. Varghese, and C. A. Grimes, *J. Mater. Res.* 20, 230 (2005).
- [6] K. Zhu, N. R. Miedaner, and A. J. Frank, *Nano Letters* 7, 69 (2007).
- [7] D. V. Bavykin, J. M. Friedrich, and F. C. Walsh, *Advanced Materials* 18, 2807 (2006).
- [8] S. Banerjee, S. K. Mohapatra, P. P. Das, and M. Misra, *Chemistry of Materials* 20, 6784 (2008).
- [9] H. Park, C. D. Vecitis, W. Choi, O. Weres, and M. R. Hoffman, *J. Phys. Chem. C* 122, 885 (2008).
- [10] W. Choi, A. Termin, and M. R. Hoffmann, *The Journal of Physical Chemistry* 98, 13669 (1994).
- [11] A. L. Linsebigler, G. Lu, and J. T. Yates, *Chemical Reviews* 95, 735 (1995).
- [12] S. K. Mohapatra, M. V. K., and M. Misra, *Nanotechnology* 18, 445705 (2007).
- [13] V. Zwillling, E. Darque-Ceretti, A. Boutry-Forveille, D. David, M. Y. Perrin, and M. Aucou-turier, *Surface and Interface Analysis* 27, 629 (1999).
- [14] I. Paramasivam, J. M. Macak, and P. Schmuki, *Electrochemistry Communications* 10, 71 (2008).
- [15] J. Turkevich, P. L. Stevenson, and J. Hillier, *Discuss. Faraday Soc.* 11, 55 (1951).
- [16] A. Furube, L. Du, K. Hara, R. Katoh, and M. Tachiya, *Journal of the American Chemical Society* 129, 14852 (2007).
- [17] J. Schmitt, G. Decher, W. J. Dressick, S. L. Brandow, R. E. Geer, R. Shashidhar, and J. M. Calvert, *Adv. Mater.* 9, 61 (1991).
- [18] S. Link and M. A. El-Sayed, *The Journal of Physical Chemistry B* 103, 8410 (1999).
- [19] J. M. Macak, H. Tsuchiya, A. Ghicov, K. Yasuda, R. Hahn, S. Bauer, and P. Schmuk, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 11, 3 (2007).
- [20] A. Iwase, H. Kato, and A. Kudo, *Catal. Lett.* 108, 6 (2006).

8.6 Pedido de patente do sistema fotoquímico nanoestruturado com dopagem in situ durante o processo de anodização, depósito concedido em 17 de setembro de 2009.

Relatório Descritivo de Patente de Invenção

Processo de Crescimento e Dopagem de Matrizes Semicondutoras Nanoestruturadas obtidas pelo Processo de Anodização, e Produto obtido

Campo da Invenção

A presente invenção diz respeito a um processo de crescimento e dopagem de matrizes semicondutoras nanoestruturadas obtidas pelo processo de anodização e produto obtido. Mais especificamente compreende um processo para o crescimento controlado de nanoestruturas dopadas durante o processo de anodização para aumentar a faixa de radiação absorvida do espectro solar pelo semicondutor e, por consequência, sua eficiência como fotocatalisador para a produção de energia.

Antecedentes da Invenção

A crescente procura por processos de geração de energia através de fontes renováveis tem direcionado as pesquisas para a geração de energia através da conversão de materiais. Uma das mais promissoras formas de geração de energia limpa e armazenamento é a molécula de hidrogênio, um dos gases mais abundantes da Terra.

O hidrogênio pode ser utilizado para produção de eletricidade em células à combustível, ou em motores à combustão, tendo a água como o único subproduto. No entanto, uma fonte ambientalmente amigável de hidrogênio ainda é um grande desafio, uma vez que o próprio processo industrial para geração de H₂ ainda é dependente de combustíveis fósseis e, conseqüentemente, geram grandes quantidades de gases de efeito estufa. Antes de utilizá-lo como combustível, é necessário separá-lo do oxigênio. Neste cenário, a dissociação fotocatalítica da água em H₂ e O₂ aparece como uma alternativa interessante.

Foi demonstrado que materiais semicondutores como o TiO₂, por exemplo, podem ser usados como catalisadores para dissociação (ou “quebra”) fotocatalítica da molécula da água tendo como fonte única de energia a radiação solar (Fujishima, A.; Honda, K. *Nature* 1972, 238, 37-&.). Além disso, devido ao seu custo relativamente baixo e a sua estabilidade química, o TiO₂ é reconhecidamente um material promissor para aplicações fotoquímicas (Augustynski, J. *Electrochimica Acta* 1993, 38, 43-46).

Entre os vários processos disponíveis para a preparação de nanomateriais à base de TiO₂ (Chen, X.; Mao, S. S. *Chemical Reviews* 2007, 107, 2891-2959), as sínteses de nanotubos (NT's) de TiO₂, através da anodização de superfícies metálicas de Ti apresenta várias vantagens, desde a simplicidade do processo de síntese, as propriedades de transporte e o baixo custo em grande escala que o processo apresenta. Além disso, matrizes nanotubulares (NT's) obtidas por processos de anodização apresentam maior atividade fotocatalítica em comparação com nanopartículas (NP's) e nanotubos preparados por outros processos, como pelo processo de sol-gel (hidrotermiais) (Zhu, K.; Neale, N. R.; Miedaner, A.; Frank, A. J. *Nano Letters* 2007, 7, 69-74).

Uma das maiores limitações dos semicondutores é relativa à faixa do seu *band gap*. Em muitos casos, o semicondutor absorve apenas a luz ultravioleta (UV) do espectro da radiação solar. Uma vez que a luz UV representa apenas cerca de 5% da radiação solar que atinge a superfície da Terra, a incapacidade de utilizar a radiação da luz visível e a radiação do infravermelho limita a eficiência do semicondutor de modo geral para a produção fotocatalítica de hidrogênio pela dissociação da água usando energia solar.

O estado da técnica descreve diferentes estratégias para melhorar a eficiência fotocatalítica de alguns semicondutores, como a dopagem com nanopartículas metálicas juntamente com a dopagem com metais e íons não-metálicos (Thompson, T. L.; Yates, J. T. *Chemical Reviews* 2006, 106, 4428-4453), acoplamento com semicondutores de baixo *band gap* (Serpone, N.; Borgarello, E.; Gratzel, M. *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* 1984, 342-344) e suporte metálico/óxido de nanopartículas sobre a superfície, a fim de promover a transferência eletrônica e favorecer as reações na interface semicondutor/substrato (Duonghong, D.; Borgarello, E.; Gratzel, M. *Journal of the American Chemical Society* 1981, 103, 4685-4690, e Bahnemann, D. W.; Monig, J.; Chapman, R. *Journal of Physical Chemistry* 1987, 91, 3782-3788).

De forma adicional, a atividade fotocatalítica dos semicondutores nanoestruturados também pode ser ativada por dopagem com íons metálicos e não-metálicos, através de sensibilização com semicondutores com baixos *band gap* ou com o suporte de nanopartículas metálicas na superfície das nanoestruturas. A dopagem iônica ocorre geralmente durante a anodização e o íon dopante varia com o tipo de eletrólito escolhido (Mor, G. K.; Prakasam, H. E.; Varghese, O. K.; Shankar, K.; Grimes, C. A. *Nano Letters* 2007, 7, 2356-2364, e Mor, G. K.; Varghese, O. K.; Wilke, R. H. T.; Sharma, S.; Shankar, K.; Latempa, T. J.; Choi, K.-S.; Grimes, C. A. *Nano Letters* 2008, 8, 1906-1911) (especialmente para dopagens aniônicas), durante o tratamento térmico (TT) para cristalização (Vitiello, R. P.; Macak, J. M.; Ghicov, A.; Tsuchiya, H.; Dick, L. F. P.; Schmuki, P.

Electrochemistry Communications 2006, 8, 544-548), anodização de ligas metálicas (Mor, G. K.; Prakasam, H. E.; Varghese, O. K.; Shankar, K.; Grimes, C. A. *Nano Letters* 2007, 7, 2356-2364, e Mor, G. K.; Varghese, O. K.; Wilke, R. H. T.; Sharma, S.; Shankar, K.; Latempa, T. J.; Choi, K.-S.; Grimes, C. A. *Nano Letters* 2008, 8, 1906-1911) ou por implantação iônica (Ghicov, A.; Macak, J. M.; Tsuchiya, H.; Kunze, J.; Haeublein, V.; Frey, L.; Schmuki, P. *Nano Letters* 2006, 6, 1080-1082 e Ghicov, A.; Schmidt, B.; Kunze, J.; Schmuki, P. *Chemical Physics Letters* 2007, 433, 323-326). Outros processos envolvem impregnação de um material já formado (Macak, J. M.; Schmidt-Stein, F.; Schmuki, P. *Electrochemistry Communications* 2007, 9, 1783-1787 e Kongkanand, A.; Tvrđy, K.; Takechi, K.; Kuno, M.; Kamat, P. V. *Journal of the American Chemical Society* 2008, 130, 4007-4015). Por exemplo, nanotubos de TiO₂ preparados por anodização e após imersos em *Thiol* passivado para formação de *quantum dots* visando aplicações em células solares (Kongkanand, A.; Tvrđy, K.; Takechi, K.; Kuno, M.; Kamat, P. V. *Journal of the American Chemical Society* 2008, 130, 4007-4015).

Portanto, a literatura técnica apresenta processos de crescimento e dopagem de nanoestruturas que ocorre em momentos distintos e de pós-fabricação, sem controle de fases e de banda de absorção da estrutura obtida, sendo necessário melhorias no processo de forma a prover o crescimento e a dopagem *in situ* do semicondutor nanoestruturado com o controle da concentração do elemento dopante, fornecendo um material com uma faixa maior de absorção de luz solar se comparado às nanoestruturas fabricadas pelos processos convencionais de anodização, sendo o processo de crescimento e dopagem de matrizes nanoestruturadas de semicondutores e o respectivo produto descrito e reivindicado no presente pedido.

Sumário da Invenção

De um modo geral, a presente invenção diz respeito, em uma primeira modalidade, a um processo de crescimento e dopagem de matrizes nanoestruturadas de semicondutores obtidas pelo processo de anodização que compreende o controle da concentração do elemento dopante na solução anodizante seguido de tratamento térmico.

Em uma segunda modalidade, o processo de crescimento e dopagem de matrizes nanoestruturadas de semicondutores obtidas pelo processo de anodização compreende o controle da estrutura cristalina do semicondutor por um pré-tratamento do material-base seguido da dopagem *in situ* durante a anodização.

Ainda, a presente invenção diz respeito a um produto obtido a partir do processo descrito na presente invenção que compreende matrizes semicondutoras nanoestruturadas dopadas *in situ*.

É característica da invenção um processo de crescimento e dopagem de matrizes nanoestruturadas de semicondutores obtidas pelo processo de anodização onde a etapa de crescimento e a etapa de dopagem das nanoestruturas semicondutoras ocorre *in situ*, provendo um material com maior faixa de absorção de luz solar se comparado às nanoestruturas fabricadas pelos processos convencionais de anodização.

9. É característica adicional um processo de crescimento e dopagem de matrizes nanoestruturadas de semicondutores obtidas pelo processo de anodização e respectivo produto obtido que provê o controle da fase ou fases desejadas por tratamento térmico pós-anodização, assim como a extensão da faixa de absorção do espectro da luz solar pelo semicondutor nanoestruturado.

Breve Descrição das Figuras

A figura 1 apresenta uma representação gráfica comparativa da absorção da radiação ultravioleta-visível em função da diferença dos processos convencionais e o processo detalhado na presente invenção, onde (11) representa a intensidade de radiação absorvida; (12) a radiação UV; (13) os métodos convencionais de anodização para crescimento de NT's de TiO₂; (14) o método novo de crescimento e dopagem dos NT's de TiO₂; e (15) a radiação visível.

A figura 2 apresenta imagens de microscopia eletrônica de varredura da superfície e do corte transversal da nanoestrutura obtida após a etapa de anodização com eletrólito composto por etilenoglicol (ETG), fluoreto de amônio (NH₄F) e uma solução aquosa contendo nanopartículas de ouro (Au), tendo com consequência a incorporação de ouro na estrutura do semicondutor nanoestruturado.

A figura 3 mostra um gráfico comparativo da produção de H₂ em função do tempo de fotólise, com a comparação de uma amostra do semicondutor nanoestruturado obtido pelo processo convencional de anodização e uma amostra obtida a partir do processo descrito na presente invenção, onde (21) representa a quantidade de hidrogênio produzido em μmol; (22) os nanotubos de TiO₂ produzidos pelo método aqui apresentado; e (23) os nanotubos de TiO₂ produzidos pelo método convencional.

A figura 4 apresenta imagens de microscopia eletrônica de varredura de nanoestruturas dopadas obtidas pelo processo objeto da presente invenção, sendo (A) imagens de nanotubos, (B) nanoporos, (C) nanofios e (D) a representação de nanopartículas de ouro que podem ser usadas como dopantes do semicondutor nanoestruturado.

A figura 5 apresenta um fluxograma das etapas do processo objeto da presente invenção, onde (51) representa o início do processo de crescimento e dopagem de matrizes semicondutoras nanoestruturadas; (52) a escolha do material base; (53) folhas; (54) filmes; (55) elemento individual; (56) liga; (57) elemento individual; (58) liga; (59) multicamada; (60) a escolha da rota; (61) rota 1; (62) rota 2; (63) anodização do material base;

(64) tratamento prévio no material base; (65) tratamento térmico; (66) anodização do material base; (67) a matriz semicondutora nanoestruturada e dopada.

Descrição Detalhada da Invenção

Para fins da presente invenção, os seguintes termos são conceituados:

1. nanoestruturas: objetos com tamanho na escala nanométrica, podendo ser selecionados dentre nanotubos, nanoporos, nanofios, nanopartículas e nanopilares ou similares, tendo ao menos uma dimensão variando de 0,5 a 200 nm;
2. material-base: material usado como ponto de partida do processo, podendo ser selecionado dentre folhas, ligas ou filmes;
3. folhas: material com espessura variando de 0,05 a 10mm;
4. filmes: material com espessura variando de 0,001 a 1000 micrometros depositados e/ou crescidos sobre uma base metálica, semicondutora ou isolante.
5. ligas: dois ou mais materiais que combinados formam um novo material, podendo ser folhas ou filmes;
6. multicamada: deposição seqüencial e periódica de filmes;
7. elemento dopante: nanoestruturas, íons ou gases dissolvidos e/ou suspensos no solvente que serão incorporados ao semicondutor nanoestruturado durante o processo de anodização;
8. líquidos iônicos: compostos de fórmula geral a^+x^- em que a^+ representa um cátion amônio quaternário ou um fosfônio quaternário, e x^- representa todos os ânions suscetíveis de formar um sal líquido com esses cátions, onde os ânions podem ser cloreto, brometo, iodeto, tetracloroindato, perclorato, nitrato, tetrafluoroborato, tetracloroborato, hexafluorofosfato, hexafluoroantimonato, fluoroarsenato, hexafluorotantalato, trifluorometanossulfonato, fluorossulfonato, tetracloroaluminato, bis(trifluorometanossulfonil)imidato (NTF₂), diclorocuprato e ânions das famílias dicianamidas, percloratos, nitratos, sulfatos, sulfonatos, fosfatos, carbonatos, carboxilatos e silicatos não limitantes. os cátions podem ser do tipo 1,3-dialquilimidazólio, tetra-alquilamônio, alquilpiridíneo, alquilpirrolidíneo, tetra-alquilfosfônio.

O processo de crescimento e dopagem de matrizes de semicondutores nanoestruturadas obtidas pelo processo de anodização, objeto da presente invenção, provê o crescimento e a dopagem das nanoestruturas semicondutoras *in situ*, ao contrário dos processos convencionais de anodização em que estas etapas ocorrem em momentos distintos.

Em uma primeira modalidade, conforme apresentado no fluxograma da figura 5 como “Rota 1”, o processo de crescimento e dopagem de matrizes semicondutoras nanoestruturadas obtidas pelo processo de anodização compreende as etapas de:

- a) escolha do material-base;
- b) crescimento do semicondutor nanoestruturado por anodização com tensão aplicada de 1 a 200V e temperatura da solução anodizante variando de -20°C a 120°C, com a dopagem *in situ* do semicondutor nanoestruturado com os elementos dopantes;
- c) tratamento térmico entre 50 a 3000°C para cristalização e controle da estrutura cristalina do semicondutor nanoestruturado.

O tratamento térmico pode ser realizado em atmosfera ambiente ou sob vácuo de 10^{-8} a 10^5 Pa ou utilizando os gases selecionados dentre Argônio (Ar), Nitrogênio (N₂), Oxigênio (O₂), Hidrogênio (H₂), Metano (CH₄), Amônia (NH₃), Hélio (He), Cloreto de Fosforila (POCl₃), Dióxido de Carbono (CO₂), Monóxido de carbono (CO), Óxidos de Enxofre (SO_x, onde X=2,3), Tribrometo de Boro (BBR₃), ar sintético ou vapor de água, isoladamente ou em associação.

Em uma segunda modalidade conforme apresentado no fluxograma da figura 5 como “Rota 2”, o processo de crescimento e dopagem de matrizes semicondutoras nanoestruturadas obtidas pelo processo de anodização que, ao contrário da primeira modalidade, apresenta uma etapa inicial de tratamento do material-base para a formação de uma superfície cristalina do semicondutor e a eliminação da etapa de tratamento térmico, dita segunda modalidade que compreende as etapas de:

- a) escolha do material-base;
- b) tratamento do material-base para a formação de uma estrutura superficial cristalina do semicondutor através de PVD (Physical Vapor Deposition), CVD (Chemical Vapor Deposition), ALD (Atomic Layer Deposition) ou mediante tratamento químico em soluções contendo Sulfato de Sódio (Na₂SO₄), Ácido Fosfórico (H₃PO₄), Persulfato de Amônio [(NH₄)₂S₂O₈], Persulfato de Sódio (Na₂S₂O₈), Persulfato de Potássio (K₂S₂O₈), Peróxido de Hidrogênio (H₂O₂), Tetracloreto de Titânio (TiCl₄);
- c) crescimento do semicondutor nanoestruturado por anodização com tensão aplicada de 1 a 200V e temperatura da solução anodizante variando de -20°C a 120°C com a dopagem *in situ* do semicondutor nanoestruturado com os elementos dopantes;

Na situação do material-base ser constituído por folhas, o processo de crescimento do semicondutor nanoestruturado pode ser realizado a partir dos elementos químicos selecionados dentre Titânio (Ti), Zircônio

(Zr), Vanádio (V), Nióbio (Nb), Tântalo (Ta), Háfnio (Hf), Cromo (Cr), Molibdênio (Mo), Tungstênio (W), Ferro (Fe), Cobalto (Co), Níquel (Ni), Cobre (Cu), Prata (Ag), Alumínio (Al), Manganês (Mn), Zinco (Zn), Rutênio (Ru), Ródio (Rh), Paládio (Pd), Cádmio (Cd), Índio (In), Estanho (Sn), Antimônio (Sb), Rênio (Re), Iridio (Ir), Platina (Pt), Ouro (Au), Mercúrio (Hg), Gálio (Ga), Germânio (Ge), Arsênio (As), Selênio (Se), Silício (Si), Fósforo (P), Boro (B), Carbono (C), Nitrogênio (N) e Oxigênio (O), isolados ou em associação.

Na situação do material-base ser constituído por filmes, o crescimento pode ser realizado por processos de PVD (*Physical Vapor Deposition*), CVD (*Chemical Vapor Deposition*) ou ALD (*Atomic Layer Deposition*) e suas combinações, a partir dos elementos químicos selecionados dentre Titânio (Ti), Zircônio (Zr), Vanádio (V), Nióbio (Nb), Tântalo (Ta), Háfnio (Hf), Cromo (Cr), Molibdênio (Mo), Tungstênio (W), Ferro (Fe), Cobalto (Co), Níquel (Ni), Cobre (Cu), Prata (Ag), Alumínio (Al), Manganês (Mn), Zinco (Zn), Rutênio (Ru), Ródio (Rh), Paládio (Pd), Cádmio (Cd), Índio (In), Estanho (Sn), Antimônio (Sb), Rênio (Re), Iridio (Ir), Platina (Pt), Ouro (Au), Mercúrio (Hg), Gálio (Ga), Germânio (Ge), Arsênio (As), Selênio (Se), Silício (Si), Fósforo (P), Boro (B), Carbono (C), Nitrogênio (N) ou Oxigênio (O).

A solução anodizante compreende uma carga de solvente, uma carga de um eletrólito e uma carga de um elemento dopante com a concentração entre 10^{-10} a 1M.

De forma adicional, a solução anodizante compreende uma carga de líquido iônico e uma carga de um elemento dopante com a concentração entre 10^{-10} a 1M.

O solvente é preferentemente selecionado dentre Água (H_2O), Dimetil Sulfóxido (DMSO), Etilenoglicol (ETG), Polietilenoglicóis (PEGS), Glicerol, Metanol (MeOH), Etanol (EtOH), Isopropanol (iPrOH), Ácido acético (AcOH), Dimetilformamida (DMF) e Líquidos Iônicos.

O eletrólito é preferentemente selecionado dentre Ácido fosfórico (H_3PO_4), Ácido sulfúrico (H_2SO_4), Ácido crômico (H_2CrO_4), Ácido Clorídrico (HCl), Ácido Iodídrico (HI), Ácido Bromídrico (HBr), Ácido Fluorídrico (HF), Ácido Perclórico ($HClO_4$), todos os sais que sejam solúveis nos solventes escolhidos que contenham os ânions (dihidrogenofosfato monohidrogenofosfato, fosfato, sulfato, monohidrogenosulfato, nitrato, carbonato, bicarbonato, cloreto, brometo, iodeto, fluoreto, sulfito, perclorato, tiosulfato, borato, tetrafluoroborato, hexafluorofosfato) que contenham os cátions em combinação com os ânions (Na^+ , K^+ , Li^+ , Rb^+ , Cs^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , amônio quaternário ou um fosfônio quaternário) ou líquidos iônicos, isolados ou em associação.

Preferentemente, são utilizados líquidos iônicos derivados dos cátions 1-Butil-3-Metilimidazólio (BMI) e N,N-Butil-Metilpirrolidínio (BMPY) associados aos ânions BF_4^- , PF_6^- e NTF_2^- , ditos líquidos iônicos podendo ser utilizados puros, na forma de misturas de líquidos iônicos ou na presença de água.

Sendo o elemento dopante uma nanoestrutura, sua síntese pode ser realizada em meios aquosos, básicos, neutros, ácidos, orgânicos e líquidos iônicos.

Em ambas as modalidades, o processo provê uma matriz semicondutora nanoestruturada dopada *in situ*.

Dessa forma, é gerado um material com maior faixa de absorção de luz solar se comparado às nanoestruturas fabricadas pelos processos convencionais de anodização, conforme apresentado no gráfico da figura 1.

Nesta figura 1, um gráfico comparativo apresenta os espectros de absorção da radiação eletromagnética (ultravioleta-visível) do semicondutor nanoestruturado Dióxido de Titânio (TiO_2) puro sem dopagem e do semicondutor nanoestruturado Dióxido de Titânio (TiO_2) dopado no processo de anodização, conforme previsto no processo descrito na presente invenção.

A diferença entre os dois espectros é representada pelo pico ao redor de 520 nm, relativo à absorção característica do elemento dopante incorporado ao semicondutor nanoestruturado durante o processo simultâneo de crescimento por anodização e dopagem.

Uma imagem de microscopia do semicondutor nanoestruturado é apresentada na figura 2.

Na figura 3 é realizada a comparação de uma amostra de semicondutor nanoestruturado obtido pelo processo convencional de anodização e uma amostra de semicondutor nanoestruturado obtido através do processo descrito na presente invenção. Na figura 3 é constatado o aumento da produção de hidrogênio (H_2) na amostra produzida pelo processo descrito na presente invenção, devido ao fato da nanoestrutura estar dopada. A dopagem aumentou a absorção de luz (conforme apresentado na figura 1) e, conseqüentemente, aumentou a eficiência da fotólise da água.

As matrizes semicondutoras nanoestruturadas dopadas *in situ* são utilizadas preferentemente como fotocatalisador e/ou semicondutor para transferir e/ou receber elétrons e ativar um sistema de geração de energia.

Em uma primeira aplicação, o semicondutor nanoestruturado é utilizado em sistemas para a produção de hidrogênio (H_2) por fotólise e/ou eletrofotólise da água e suas misturas com alcoóis (metanol, etanol, glicerol, etilenoglicol) e líquidos iônicos, conforme apresentado na figura 3, e em sistemas de célula solar que utilize um semicondutor nanoestruturado.

Em uma aplicação adicional, as matrizes de semicondutor nanoestruturadas são utilizadas como fotocatalisador para a produção de combustíveis como hidrocarbonetos, hidrogênio e alcoóis, a partir da

fotoredução de dióxido de carbono (CO₂) e monóxido de carbono (CO) que utilize o semicondutor nanoestruturado.

Por fim, o produto obtido na presente invenção prevê o uso de semicondutores nanoestruturados como agente participante para o tratamento e purificação de água e tratamento de efluentes.

Reivindicações

Processo de Crescimento e Dopagem de Matrizes Semicondutoras Nanoestruturadas obtidas pelo Processo de Anodização, e Produto obtido

1. Processo de crescimento e dopagem de matrizes semicondutoras nanoestruturadas obtidas pelo processo de anodização, **caracterizado por** compreender as etapas de:
 - a) escolha do material-base selecionado dentre folhas, ligas ou filmes;
 - b) crescimento do semicondutor nanoestruturado por anodização com tensão aplicada de 1 a 200V e temperatura da solução anodizante variando de -20°C a 120°C, com a dopagem *in situ* do semicondutor nanoestruturado com os elementos dopantes;
 - c) tratamento térmico entre 50 a 3000°C para cristalização e controle da estrutura cristalina do semicondutor nanoestruturado.
2. Processo de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato do tratamento térmico ser realizado em atmosfera ambiente ou sob vácuo de 10⁻⁸ a 10⁵ Pa ou utilizando os gases selecionados dentre Argônio (Ar), Nitrogênio (N₂), Oxigênio (O₂), Hidrogênio (H₂), Metano (CH₄), Amônia (NH₃), Hélio (He), Cloreto de Fosforila (POCl₃), Dióxido de Carbono (CO₂), Monóxido de carbono (CO), Óxidos de Enxofre (SO_X, onde X=2,3), Tribrometo de Boro (BBr₃), ar sintético ou vapor de água, isoladamente ou em associação.
3. Processo de crescimento e dopagem de matrizes semicondutoras nanoestruturadas obtidas pelo processo de anodização, **caracterizado por** compreender:
 - a) escolha do material-base selecionado dentre folhas, ligas ou filmes;
 - b) tratamento do material-base através de PVD (*Physical Vapor Deposition*), CVD (*Chemical Vapor Deposition*), ALD (*Atomic Layer Deposition*) ou mediante tratamento químico em soluções contendo Sulfato de Sódio (Na₂SO₄), Ácido Fosfórico (H₃PO₄), Persulfato de Amônio [(NH₄)₂S₂O₈], Persulfato de Sódio (Na₂S₂O₈), Persulfato de Potássio (K₂S₂O₈), Peróxido de Hidrogênio (H₂O₂), Tetracloreto de Titânio (TiCl₄);
 - c) crescimento do semicondutor nanoestruturado por anodização com tensão aplicada de 1 a 200V e temperatura da solução anodizante variando de -20°C a 120°C com a dopagem *in situ* do semicondutor nanoestruturado com os elementos dopantes;
4. Processo de acordo com as reivindicações 1 e 3, **caracterizado pelo** fato do material-base selecionado dentre folhas prever o processo de crescimento do semicondutor nanoestruturado a partir dos elementos químicos selecionados dentre Titânio (Ti), Zircônio (Zr), Vanádio (V), Nióbio (Nb), Tântalo (Ta), Háfnio (Hf), Cromo (Cr), Molibdênio (Mo), Tungstênio (W), Ferro (Fe), Cobalto (Co), Níquel (Ni), Cobre (Cu), Prata (Ag), Alumínio (Al), Manganês (Mn), Zinco (Zn), Rutênio (Ru), Ródio (Rh), Paládio (Pd), Cádmio (Cd), Índio (In), Estanho (Sn), Antimônio (Sb), Rênio (Re), Irídio (Ir), Platina (Pt), Ouro (Au), Mercúrio (Hg), Gálio (Ga), Germânio (Ge), Arsênio (As), Selênio (Se), Silício (Si), Fósforo (P), Boro (B), Carbono (C), Nitrogênio (N) e Oxigênio (O), isolados ou em associação.
5. Processo de acordo com as reivindicações 1 e 3, **caracterizado pelo** fato do material-base selecionado dentre filmes ter o crescimento realizado por processos de PVD (*Physical Vapor Deposition*), CVD (*Chemical Vapor Deposition*) ou ALD (*Atomic Layer Deposition*) e suas combinações, a partir dos elementos químicos selecionados dentre Titânio (Ti), Zircônio (Zr), Vanádio (V), Nióbio (Nb), Tântalo (Ta), Háfnio (Hf), Cromo (Cr), Molibdênio (Mo), Tungstênio (W), Ferro (Fe), Cobalto (Co), Níquel (Ni), Cobre (Cu), Prata (Ag), Alumínio (Al), Manganês (Mn), Zinco (Zn), Rutênio (Ru), Ródio (Rh), Paládio (Pd), Cádmio (Cd), Índio (In), Estanho (Sn), Antimônio (Sb), Rênio (Re), Irídio (Ir), Platina (Pt), Ouro (Au), Mercúrio (Hg), Gálio (Ga), Germânio (Ge), Arsênio (As), Selênio (Se), Silício (Si), Fósforo (P), Boro (B), Carbono (C), Nitrogênio (N) ou Oxigênio (O).
6. Processo de acordo com as reivindicações 1 e 3, **caracterizado pelo** fato da solução anodizante compreender uma carga de solvente, uma carga de um eletrólito e uma carga de um elemento dopante com a concentração entre 10⁻¹⁰ a 1M.
7. Processo de acordo com as reivindicações 1 e 3, **caracterizado pelo** fato da solução anodizante compreender uma carga de líquido iônico e uma carga de um elemento dopante com a concentração entre 10⁻¹⁰ a 1M.
8. Processo de acordo com as reivindicações 6 e 7, caracterizado pelo fato do elemento dopante compreender uma nanoestrutura com síntese realizada em meios aquosos, básicos, neutros, ácidos, orgânicos e líquidos iônicos.

9. Produto obtido a partir do processo descrito nas reivindicações 1 e 3, **caracterizado pelo** fato de compreender matrizes semicondutoras nanoestruturadas dopadas *in situ*.

Resumo

Processo de Crescimento e Dopagem de Matrizes Semicondutoras Nanoestruturadas obtidas pelo Processo de Anodização, e Produto obtido

É descrito um processo de crescimento e dopagem de matrizes nanoestruturadas de semicondutores obtidas pelo processo de anodização que compreende, em uma primeira modalidade, o controle da concentração do elemento dopante na solução anodizante seguido de tratamento térmico. Em uma segunda modalidade, o processo de crescimento e dopagem de matrizes nanoestruturadas de semicondutores obtidas pelo processo de anodização compreende o controle da estrutura cristalina do semicondutor por um pré-tratamento do material-base seguido da dopagem *in situ* durante a anodização. Ambas as modalidades provêm matrizes semicondutoras nanoestruturadas dopadas *in situ*.

8.7 Artigo publicado na revista *The Journal of Physical Chemistry C* em outubro de 2009.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)