

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

ESCOLA DE ENGENHARIA

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais –

PPGE3M

**SÍNTESE DE NANOTUBOS DE TiO_2 COM QUELANTES EDTA/DTPA
COMO AGENTES INTERMEDIADORES DA REAÇÃO ANÓDICA E
SUA CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E FÍSICO-QUÍMICA**

Fernando Bonatto

Porto Alegre

2018

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

ESCOLA DE ENGENHARIA

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais –

PPGE3M

**SÍNTESE DE NANOTUBOS DE TiO_2 COM QUELANTES EDTA/DTPA
COMO AGENTES INTERMEDIADORES DA REAÇÃO ANÓDICA E
SUA CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E FÍSICO-QUÍMICA**

Fernando Bonatto

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coorientadora: Annelise Kopp Alves

BANCA EXAMINADORA:

Dra. Célia Malfatti

Prof. Dra. Tânia Maria Hubert

Prof. Dr. Roberto Hübler

Coordenador do PPGE3M

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

AGRADECIMENTOS

Todo trabalho tem um fechamento, esperado ou não. Este doutorado é resultado de um apoio que se iniciou quando ingressei no curso de Física da UFRGS, e apoio esse que tive por muitos anos. Agradeço ao meu pai, Thadeu, por todos os conselhos e por ter feito parte da minha vida, por ter sido uma das pessoas que me ensinou um pouco de tudo, e sempre cultivou minha paixão pela ciência. A sua falta é sentida imensamente. Agradeço à minha mãe, Margareth, uma mulher de grande caráter e coração, e que sempre teve a força de vontade e garra como suas maiores virtudes. Agradeço ao meu irmão, Diego, por ser um parceiro na vida. O que temos como irmãos é maior que qualquer coisa e qualquer dificuldade.

Agradeço a uma pessoa muito especial na minha vida, Tainara Martins. Palavras não medem o quanto tu representas para minha vida e caminhada desde que nos conhecemos.

Agradeço em particular a duas grandes cientistas que me aguentaram durante o doutorado, e que tenho certeza que se tornarão grandes profissionais no futuro. Ana Carolina Frantz, sua dedicação e seu ótimo caráter me deram a segurança que eu sempre desejei para a execução dos experimentos. Maria Luisa Puga, igualmente seu caráter, capacidade de percepção e interesse me trouxeram um novo ânimo para todos os trabalhos que temos realizado. Olho para vocês com muito orgulho, com a certeza que serão bem sucedidas na área que decidirem seguir.

Agradeço aos meus amigos, colegas e técnicos do LACER por toda ajuda, disposição e camaradagem que proporcionaram durante o meu tempo no laboratório.

Finalmente, agradeço especialmente aos professores Carlos Bergmann e Alexandre Brolo. Vocês são exemplos de profissionalismo e dedicação à ciência, com os quais tive o privilégio de poder aprender, conviver e crescer, tanto como cientista quanto pessoalmente.

In Memoriam

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
2. OBJETIVOS	15
2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
3. ESTADO DA ARTE.....	16
3.1. DIÓXIDO DE TITÂNIO	16
3.2. TIO ₂ NANOESTRUTURADO.....	17
3.3. GERAÇÕES DE NANOTUBOS DE TIO ₂	20
3.4. ANODIZAÇÃO	23
3.5. ABORDAGEM DO PROBLEMA: <i>NANOGRASS</i>	25
3.6. QUELANTES.....	27
4. MATERIAIS E MÉTODOS	30
4.1. UNIDADE DE ANODIZAÇÃO.....	30
4.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	31
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
6. CONCLUSÕES.....	47
7. TRABALHOS FUTUROS.....	49
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	50

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1: Número de publicações nos últimos 10 anos (2007-2018) relacionadas à palavras-chave presentes nesta tese. (*) A contabilização de artigos no presente ano (2018) foi feita até o mês de junho, mês anterior à data de apresentação desta tese.....13
- Figura 3.1: Dióxido de titânio representado em seus três distintos polimorfos, (a) Anatase, (b) Rutilo e (c) Brookite.....16
- Figura 3.2: Diagrama esquemático do processo para fabricar matrizes de nanofios de TiO₂ de grande escala e altamente ordenadas com o uso de templates de AAO []. 18
- Figura 3.3: Nanotubos de TiO₂ ou nanotubos de titanato (TNTs), produzidos por síntese hidrotérmica []. 20
- Figura 3.4: a) Imagens de MEV de nanotubos de TiO₂ anódicos convencionais com defeitos marcados. As inserções mostram uma ampliação da estrutura (topo) e um exemplo de ondulações em tubos curtos formados em eletrólito aquoso. b) TiO₂ com paredes livres. 22
- Figura 3.5: Interfaces presentes durante o processo de anodização; Metal/Óxido (M/O) e Óxido/Eletrólito (O/E). As duas interfaces são responsáveis pela cinética química que ocorre no processo de oxidação do metal e formação de estruturas. 24
- Figura 3.6: Representação do campo aplicado entre o ânodo e o cátodo em uma célula eletrolítica, com (a) ânodo < cátodo, as linhas de campo convergem nas bordas, (b) ânodo > cátodo, linhas de campo divergentes nas bordas e (c) ânodo = cátodo, o campo entre os pólos é uniforme []. 25
- Figura 3.7: Esquemática da influência da presença de água em eletrólitos orgânicos fluoretados para a formação de estruturas de *nanograss*. 26
- Figura 3.8: Estrutura da molécula EDTA, e a sua configuração após a complexação de titânio iônico. 28
- Figura 3.9: Estrutura da molécula DTPA, e a sua configuração após a complexação de titânio iônico. 29

Figura 4.1: Configuração experimental do sistema de anodização, para obtenção das curvas de densidade de corrente	31
Figura 5.1: Curva de densidade de corrente versus tempo da amostra D4, com a separação das etapas de (a) passivação, (b) nucleação e (c) crescimento nanotubular.....	34
Figura 5.2: Regime de equilíbrio para a densidade de corrente das amostras anodizadas. Cada ponto é o valor médio da medida de três amostras anodizadas sob os mesmos parâmetros.	35
Figura 5.3: Imagens do FESEM de amostras de TNTs (A) A1 e (B) A2. Diferentes tipos de camadas passivas podem ser observadas na estrutura de amostras de 20 V, enquanto os 60 V são cobertos principalmente por estruturas de <i>nanograss</i>	36
Figura 5.4: Imagens do FESEM de amostras de TNTs (A) B1 e (B) C1. A presença de <i>nanograss</i> pode ser observada para ambas condições de tensão de anodização, 20 V e 60 V.	38
Figura 5.5: FESEM de amostras anodizadas na presença de EDTA, sob tensão de anodização de 60V, (A) C1, (B) C2, (C) C3, e (D) C4.	39
Figura 5.6: Imagem por FESEM de nanotubos anodizados por 20 V, com concentrações eletrolíticas de 0,85 e 8,47 mM, nomeadas de (A) D1 e (B) D3.	40
Figura 5.7: Imagens FESEM de folhas de titânio anodizadas com tensão de 60 V em eletrólito com DTPA. (A) A2, (B) D1, (C) D2, (D) D3 e (E) D4. (F) Imagem FESEM de baixa ampliação da amostra EDTPA60, mostrando que o efeito da dissolução do <i>nanograss</i> se estende por toda a superfície da amostra.	41
Figura 5.8: Imagem do FESEM mostrando a visão lateral dos TNTs anodizados por 1 h, para amostras (A) A2 e (B) D4. A superfície de D4 possui uma uniformidade superficial maior que A2, mostrando a ausência de estruturas de <i>nanograss</i>	42
Figura 5.9: Medidas de difração de raios-X de nanotubos de TiO ₂ usando 60 V como tensão de anodização. A linha à esquerda indica a direção do aumento das concentrações molares de DTPA. (A) A intensidade da reflexão (101) varia com a concentração, assim como a razão percentual de outros planos de reflexão comparados com (101) (B), como pode ser visto nos difratogramas de 60 V para diferentes concentrações de DTPA (C).....	43
Figura 5.10: Difratogramas de raios-X de nanotubos de TiO ₂ usando 20 V como potencial de anodização. A linha à esquerda exibe a direção do aumento das concentrações de DTPA. A inserção (A) mostra a extinção da reflexão (101) quando a concentração de DTPA de DTPA aumenta.	44

Figura 5.11: Mecanismo de reação proposto para a dissolução de *nanograss* assistida por DTPA. A presença de um quelante no eletrólito modifica a rota de dissolução na superfície dos nanotubos de TiO₂, uma vez que se liga diretamente ao titânio presente nas espécies [TiF6]²⁻. 45

RESUMO

Nanotubos de TiO_2 surgiram como um material versátil, com uma ampla gama de aplicações tais como fotocatalise, sensores e células solares devido à sua natureza semicondutora, área superficial elevada e morfologia distinta. Os nanotubos, sintetizados eletroquimicamente em um eletrólito orgânico fluoretado, são estruturas organizadas verticalmente, compactadas e com diâmetro e comprimento semelhantes. No entanto, estruturas superficiais, conhecidas como *nanograss*, geradas a partir da degradação das paredes dos tubos pela ação de espécies fluoretadas, diminuem o rendimento e aplicabilidade destas estruturas. É proposto que uma alteração na composição eletrolítica através da adição de quelantes EDTA e DTPA podem diminuir ou anular a presença de *nanograss* na superfície do TiO_2 . O mecanismo de formação responsável pela organização de estruturas nanotubulares foram examinadas pelo estudo dos efeitos dos parâmetros de processamento (tensão de anodização e composição do eletrólito) sobre o crescimento e estrutura da titânia eletroquimicamente sintetizada. Caracterização da estrutura cristalina, morfologia e composição de óxidos dos nanotubos foram realizadas via microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios-X (DRX) e análise das curvas de anodização. Os resultados experimentais dos processos de síntese e caracterização levam a um novo modelo de reação auto-sustentada para a dissolução de estruturas superficiais defeituosas. Propõe-se que a interação de complexos $[\text{TiF}_6]^{2-}$ com os quelantes resultam na imobilização de íons metálicos destes complexos, liberando íons de flúor na superfície dos nanotubos, onde estão concentradas as estruturas do tipo *nanograss*.

ABSTRACT

TiO₂ nanotubes have emerged as a versatile material with a wide range of applications such as photocatalysis, sensors and solar cells, due to their semiconductor nature, high surface area and distinct morphology. These nanotubes, synthesized electrochemically in a fluoridated organic electrolyte, are vertically organized, compacted structures of similar diameter and length. However, superficial structures, known as nanograss, generated from the degradation of the nanotube walls by the action of fluoridated species, diminish the yield and applicability of these structures. It is proposed that a change in electrolytic composition through the addition of EDTA and DTPA chelators may decrease or eliminate the presence of nanograss over the TiO₂ surface. The formation mechanism responsible for the organization of nanotubular structures was examined by studying the effects of processing parameters (anodizing voltage and electrolyte composition) on the growth and structure of electrochemically synthesized titania. The characterization of the nanotubes crystalline structure, morphology and oxide composition was performed by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and analysis of anodizing curves. The experimental results of the synthesis and characterization processes lead to a new model of a self-sustained reaction for the dissolution of defective surface structures. It is proposed that the interaction of [TiF₆]²⁻ complexes with the chelating agents results in the immobilization of metal ions of these complexes, thus releasing fluoride ions on the surface of the nanotubes, where the nanograss-like structures are concentrated.

1. INTRODUÇÃO

Desde os primeiros relatórios sobre o crescimento de nanotubos ou nanoporos em ligas de Ti ou Ti por eletroquímica anodização por Zwillig et al [1], os nanotubos de TiO₂ foram explorados para uma ampla variedade de aplicações e têm, ao longo da última década, se tornado uma das nanoestruturas 1D mais investigadas, tanto em termos de variação de parâmetros de síntese bem como a aplicabilidade das estruturas finais.

Progressos notáveis têm sido feitos na melhoria da morfologia dos nanotubos de TiO₂ (TNTs) e hoje em dia um alto controle sobre a morfologia (diâmetro, comprimento, lisura da parede do tubo) foi alcançada [2], [3]. Por sua vez, o controle sobre a morfologia permitiu progressos consideráveis na aplicação destas nanoestruturas bem ordenadas, numa variedade de domínios, como aplicações elétricas e fotoelétricas, fotoeletroquímica e sistemas de liberação de medicamentos [2]. Esforços atuais para progresso, por exemplo, tem como alvo um maior ordenamento dos tubos [4] ou tubos com superfícies bem definidas.

No entanto, existem ainda diversas lacunas relacionadas à formação de TNTs que necessitam ser resolvidas para um controle maior sobre a fabricação destas estruturas. Entre os aspectos que necessitam uma maior elucidação está a formação de estruturas do tipo *nanograss*, e como a modificação do processo de anodização pode interferir na obtenção de estruturas de nanotubos de TiO₂ livres de *nanograss*. Estas estruturas, para a maior parte das aplicações baseadas em TNTs, usualmente são indesejadas por diversos motivos, entre eles diminuição pe propriedades mecânicas, alta concentração de defeitos e diminuição da mobilidade de portadores de carga. Geralmente, essas camadas desorganizadas de TNTs obtidas em eletrólitos aquosos ou orgânicos crescem a partir da estrutura nanotubular hexagonal. Mesmo pela anodização ser uma técnica baseada na alta reprodutibilidade de estruturas sob mesmas condições de síntese, nanoestruturas com defeitos superficiais são difíceis de serem notadas, e apenas análises de superfície podem detectar a presença destes defeitos. Pesquisas anteriores relatam que determinados processos pós-síntese dos nanotubos eliminam a presença destes defeitos superficiais. Isto particularmente para o emprego de soluções de HF e métodos mecânicos como segunda etapa de

processo. Contudo esses métodos geralmente precisam de um controle cauteloso das condições experimentais, e não pode garantir a remoção completa da camada de nanograss. Por exemplo, para o uso de ultrassom, o uso excessivo afetaria o contato entre as matrizes de TiO₂ e o substrato, deteriorando o transporte de elétrons na interface. Ainda é um desafio preparar os nanotubos com estrutura aberta e com um método fácil e de baixo custo.

Isto demonstra que uma investigação sistemática dos principais parâmetros de síntese e rotas de formação de nanotubos, para que se obtenha um controle maior sobre a morfologia superficial destes nanotubos, está faltando. Uma análise realizada pelo Portal Science Direct, mostrado na figura 1, mostra a relação do número de publicações com palavras-chave deste trabalho. É notável que a quantidade de pesquisas relacionadas à estruturas de nanotubos têm crescido a cada ano, reforçando a importância de ter-se um panorama mais objetivo das rotas de síntese deste material.

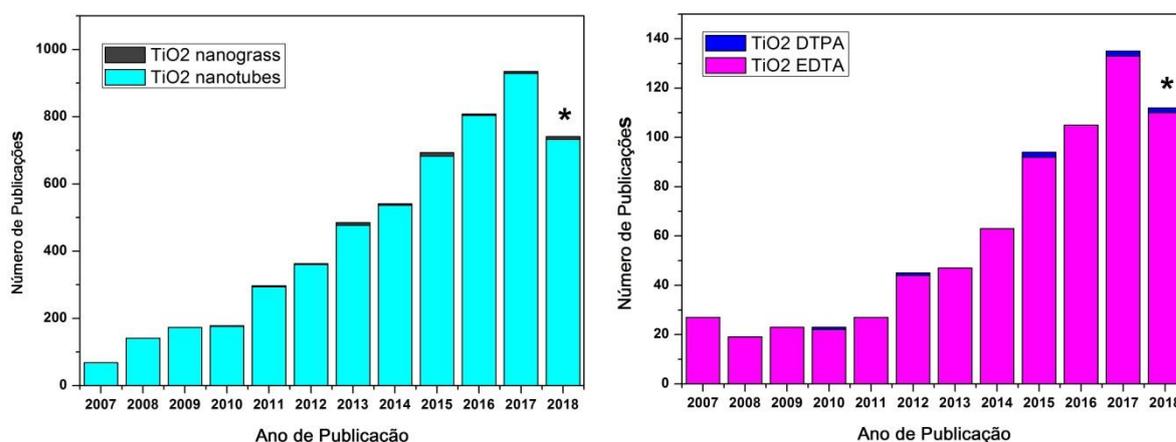


Figura 1.1: Número de publicações nos últimos 10 anos (2007-2018) relacionadas à palavras-chave presentes nesta tese. (*) A contabilização de artigos no presente ano (2018) foi feita até o mês de junho, mês anterior à data de apresentação desta tese.

Para o uso de quelantes em estruturas nanotubulares, a relação de publicações nos últimos 10 anos é extremamente baixa, e nunca relacionada à rota de síntese dos TNTs. Mais do que isso, o número de publicações para o uso de aditivos em solução (EDTA e DTPA) relacionados à formação/inibição de nanograss é nula para a faixa temporal analisada.

Portanto, o caminho adotado para alcançar este objetivo foi definido tendo como base os processos já existentes descritos em literatura no capítulo do estado da arte, e investigando a composição eletrolítica do processo de anodização. Para tal objetivo primário ser alcançado, é necessário compreender as rotas químicas adotadas atualmente para que o trabalho tivesse o sucesso pretendido.

2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi sintetizar nanotubos de TiO_2 com quelantes EDTA/DTPA como agentes intermediadores da reação anódica e sua caracterização morfológica e físico-química.

2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para o êxito desta tese, os seguintes objetivos específicos devem ser alcançados:

- Fabricação de uma fonte de tensão-corrente, com controle computadorizado, que permita o ajuste de curvas de tensão com precisão de 1V/1s, além de permitir acumular e guardar os dados da corrente total do sistema;
- Fabricação de eletrodos de teflon, com abertura de amostra cônica e vedação interna e externa, impedindo a entrada de eletrólito em partes indesejadas do sistema;
- Calibração do sistema de anodização, para parâmetros correlatos como tempo versus espessura e concentração de $\text{NH}_4\text{F}/\text{H}_2\text{O}$ com abertura dos TNTs;
- Desenvolvimento de uma metodologia e protocolo para fabricação de nanotubos livres de *nanograss* por anodização;
- Caracterização físico-química das superfícies de nanotubos de TiO_2 ;
- Estudo da rota de reação e estabelecer um modelo de formação de estruturas de TiO_2 .

3. ESTADO DA ARTE

3.1. DIÓXIDO DE TITÂNIO

O dióxido de titânio (titânia, TiO_2) é um material extremamente versátil, adequado para uma ampla variedade de aplicações tecnológicas [5]. O TiO_2 existe em três polimorfos cristalinos distintos: Anatase, Rutilo e Brookite, apresentados respectivamente nas Figuras 1a, 1b e 1c. Rutilo é a forma natural mais comum de titânia [6], e também a mais estudada e bem conhecida entre os três polimorfos. A anatase, rara em abundância em comparação com o rutilo, também é grande interesse, particularmente por seu papel fundamental na injeção e transporte de elétrons em dispositivos fotovoltaicos e aplicações de fotocatalise [2]. Brookite é a forma mais rara do mineral, e não é facilmente obtida sinteticamente [4,5].

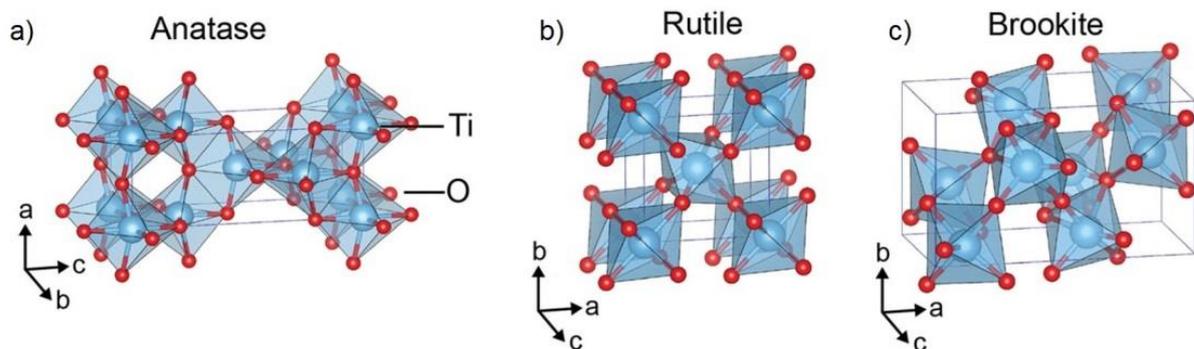


Figura 3.1: Dióxido de titânio representado em seus três distintos polimorfos, (a) Anatase, (b) Rutilo e (c) Brookite.

Como pode ser observado na Figura 3.1, todas as três estruturas cristalinas são constituídas de octaedros distorcidos, cada um representando uma unidade TiO_6 , onde cada Ti^{4+} está no centro da unidade e coordena seis íons O^{2-} . A maneira pela qual os octaedros se organizam para formar uma cadeia baseada em TiO_6 é diferente e característica de cada polimorfo. A Tabela 1.1 lista algumas das principais propriedades [9] dos três polimorfos de titânia.

Ambas as fases rutilo e anatase têm uma estrutura cristalina tetragonal, enquanto Brookite tem uma simetria ortorrômbica. Rutilo é a fase mais densa e possui o mais alto índice de refração, enquanto que o Anatase é caracterizado pelo maior *band gap* (~3.2 eV) [9].

Tabela 1.1: Lista dos diferentes polimorfos de TiO₂ e suas propriedades físicas.

	Sistema	Densidade	Band-Gap	Índice de
	Cristalino	(g/cm³)	(ev)	Refração
Anatase	Tetragonal	3,79-3,84	3,19	2,52
Rutilo	Tetragonal	4,13-4,26	3,0	2,72
Brookite	Ortorômbico	3,99-4,11	3,11	2,63

3.2. TiO₂ NANOESTRUTURADO

Materiais nanoestruturados baseados em titânia ganharam importância nos últimos anos devido às propriedades físico-químicas diferenciadas. Vários caminhos são possíveis para a síntese de materiais nanoestruturados, e cada tipo de técnica utilizada resulta em um material com propriedades singulares, que poderão ser empregados com maior eficácia em determinadas aplicações. Para materiais tipo *bulk*, as propriedades intrínsecas, como densidade, condutividade e reatividade química são independentes de suas dimensões. Porém, mudanças significativas podem ser notadas quando o material é dimensionalmente reduzido para uma escala nanométrica.

As propriedades físico-químicas estão ligadas à estrutura do cristal e a morfologia, que conseqüentemente são dependentes da rota de síntese e condições de processo usadas para a obtenção do material. De forma a compreender como a estrutura do material, morfologia e propriedades podem ser manipuladas durante o processo, e a motivação do uso de uma técnica em particular em detrimento a outras,

uma breve revisão dos métodos de síntese de dióxido de titânio existentes se faz necessária.

Nanoestruturas de titânia podem ser sintetizadas de várias maneiras. Dentre os métodos mais comuns, destacam-se sol-gel [7,8], modelo de crescimento assistido por *templates* [12], hidrotermal [10,11] e síntese eletroquímica [3,12,13]. A síntese de sol-gel envolve o uso de partículas coloidais suspensas preparadas a partir da solução. Modelos como óxido de alumina anodizado (AAO) ou membranas de polímero podem ser imersos na suspensão coloidal, e as partículas irão preencher os poros ou canais do *template*, assumindo sua forma. Após o tratamento para remover o molde e o gel, o TiO₂ na forma de nanofios ou nanotubos é exposto. Com esta técnica de síntese, o tamanho e a dimensão da estrutura resultante é dependente do *template* em que as partículas depositam, a composição da solução sol-gel, e outras condições de processamento, como temperatura de deposição e tempo. [17] As nanoestruturas que são obtidas, no entanto, muitas vezes podem ser compactas [17], o que limita sua utilidade. Além disso, processamento pós-síntese é necessário para remover o *template* e isolar os nanofios formados podendo afetar a estrutura e morfologia do material resultante.

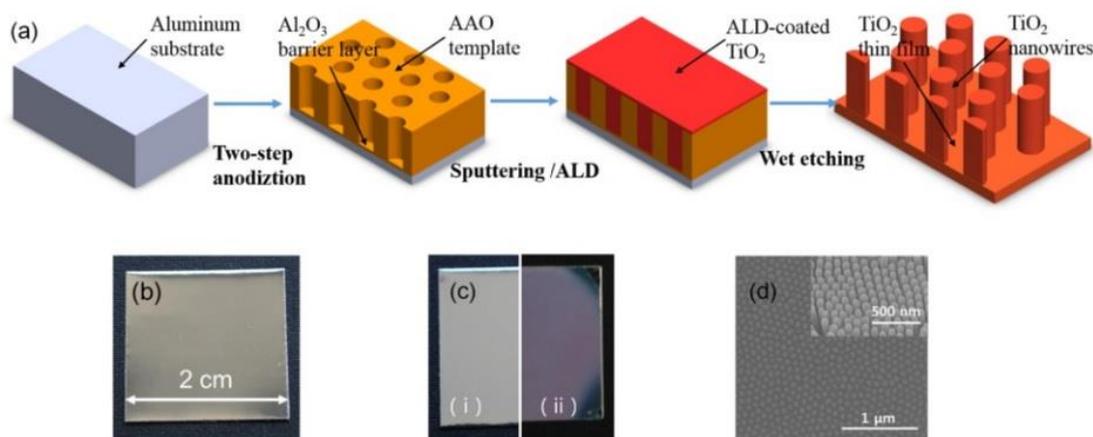


Figura 3.2: Diagrama esquemático do processo para fabricar matrizes de nanofios de TiO₂ em grande escala e altamente ordenadas com o uso de *templates* de AAO [18].

Além de sua aplicação na síntese de sol-gel, o crescimento assistido por *templates* também pode ser realizado através de deposição eletroquímica (Figura

3.2). Aqui, um óxido pode ser diretamente eletrodepositado em um *template* (tipicamente AAO) [19], ou o metal pode ser eletrodepositado para posteriormente ser tratado termicamente para formação do óxido [20]. Tanto o eletrólito no qual a eletrodeposição é realizada como o *template* afetam a estrutura e a morfologia do óxido resultante. Complicações podem surgir de uma possível deposição não uniforme do material. Essa técnica também encontra os mesmos desafios como sol-gel, em que o *template* necessita ser removido após a síntese para obter-se o óxido nanoestruturado. Nanofios sintetizados com este método tendem a não apresentar organização, e usualmente os fios colapsam após a remoção do *template* [21].

Processos hidrotermais também podem ser usados para produzir titânia nanoestruturada (Figura 3.3). O processo usa uma mistura de sal-metálico solúvel aquosa, que atua como o material precursor necessário para síntese. Ao aquecer a mistura aquosa a alta temperatura (entre 100 °C e 300 °C) em um ambiente pressurizado, nanoestruturas de óxido de metal começam a se formar em solução. No caso da titânia, a síntese normalmente requer autoclavagem de uma mistura de pó de TiO₂ dissolvido em uma solução alcalina (Figura 3.3). Idealmente, as morfologias dos nanomateriais sintetizados podem ser controladas pelos parâmetros de processamento, incluindo a estrutura do material precursor, a natureza e a concentração da solução alcalina, e a temperatura da reação e tempo. No entanto, com o processo hidrotérmico, é difícil obter materiais com estrutura consistente e morfologia uniforme. Em uma sessão de crescimento, a síntese pode resultar na formação de nanotubos, folhas enroladas e estrutura de folha plana. [21] Além disso, o processo requer um sistema de alta temperatura e alta pressão e consome muito tempo.

Das técnicas de fabricação discutidas, a síntese eletroquímica produz as estruturas de nanotubos mais uniformes dentre todas, além de serem altamente organizadas e orientadas, o que torna esta técnica altamente desejável para aplicações em dispositivos fotovoltaicos e aplicações fotocatalíticas, como mencionado anteriormente. Além disso, os nanotubos, já em sua formação, são mecanicamente conectados eletricamente a um substrato condutor de titânio, que pode em muitos casos atuar como o coletor em muitas aplicações.

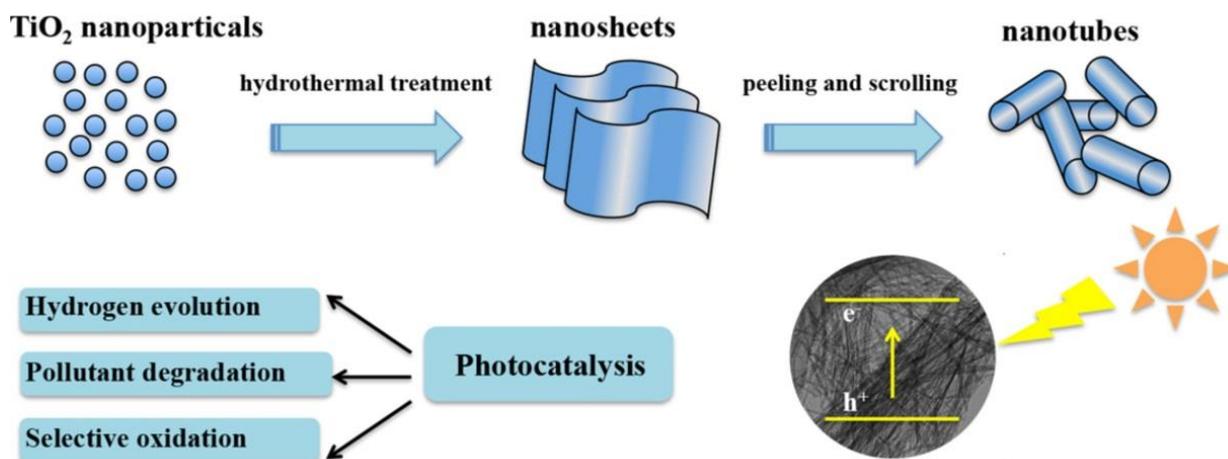


Figura 3.3: Nanotubos de TiO_2 ou nanotubos de titanato (TNTs), produzidos por síntese hidrotérmica [21].

3.3. GERAÇÕES DE NANOTUBOS DE TiO_2

A habilidade de crescer estruturas anódicas de óxido poroso, particularmente a alumina nanoporosa, é conhecida há mais de 60 anos. Em 1953, Keller e colaboradores [22] descreveram a matriz de alumina anódica como uma estrutura hexagonalmente compacta, consistindo de uma camada porosa e uma barreira sólida (livre de poros). O grau de auto-ordenamento na alumina porosa foi otimizado em 1995 por Masuda e Fukuda [23] usando uma abordagem de anodização em duas etapas. Embora o mecanismo de crescimento da alumina nanoporosa seja bem compreendido, a fabricação de titânia nanoporosa e nanotubular é uma área de pesquisa relativamente nova. Em 1999, Zwilling e colaboradores comentaram sobre a formação de titânia anodizada nanoporosa [1], enquanto o primeiro relato da obtenção de nanotubos de titânia anodizados (primeira geração), sintetizados com o uso de uma solução diluída de ácido fluorídrico (HF) como eletrólito, é datado de 2001 [24]. A espessura da camada anódica se limitava a aproximadamente $0,5 \mu\text{m}$, uma vez que as concentrações utilizadas de HF eram agressivas o suficiente para dissociar a maior parte do óxido em crescimento, impedindo a formação de nanotubos longos. A rápida taxa de dissolução de titânia na primeira geração de nanotubos foi reduzida pela substituição de HF por soluções menos ativas, estas contendo sais de flúor (segunda geração), aumentando a espessura máxima até $2\text{-}3 \mu\text{m}$ [23,24]. É interessante notar que tubos preparados em meio aquoso exibem irregularidades (ondulações) ao longo

das paredes dos nanotubos. A taxa de dissolução de titânia em íons F^- é maximizada em pH mais baixo. Macak *et al.*[27] explicaram o aumento da espessura em termos de uma maior dissolução no fundo do poro, por uma acidificação localizada devido à hidrólise do titânio e dissolução do óxido. Enquanto o fundo dos poros está em um pH baixo, a abertura dos poros (parte superior dos poros / tubos) permanece sob um ambiente de proteção (pH mais alto) usando espécies que atuam como tampão químico $[NH_4F/(NH_4)_2SO_4]$. Os mesmos autores [27] especularam que uma rampa de tensão aplicada no início do processo de anodização ajudaria a estabelecer um gradiente de pH entre o fundo e o topo dos tubos estendendo o processo de oxidação para um tempo maior.

A terceira geração de nanotubos refere-se a tubos lisos (ou seja, sem ondulações ao longo da parede), preparados em eletrólitos orgânicos, onde a taxa de dissolução do óxido formado é minimizada. Para maior clareza, uma comparação das imagens da seção SEM, obtidas da literatura [28], dos nanotubos crescidos respectivamente em um ambiente aquoso e orgânico são mostrados, respectivamente, nas Figura 3.4a e 3.4b.

Pode observar-se que os tubos obtidos em água são muito mais rugosos e irregulares (isto é, ondulações ao longo da parede) do que os tubos lisos crescidos em meios orgânicos. Inicialmente a ideia foi utilizar um eletrólito de viscosidade alta [28], onde a difusão de íons é mais lenta que na água, para aumentar o gradiente de pH entre o fundo e o topo dos tubos. Isso levou à formação de nanotubos de titânia com até 7 μm de espessura (em comparação com 0,5 μm para a primeira geração). Eles também atribuíram a suavidade e a morfologia regular das paredes do tubo ao menor coeficiente de difusão do eletrólito que suprime aumentos abruptos de pH no fundo dos poros que ocorrem quando se trabalha em meio aquoso. Nos últimos anos, tubos de até 320 μm de comprimento foram crescidos pelo grupo de pesquisa de Grimes, usando eletrólitos orgânicos polares para aumentar a extração de Ti^{4+} do metal e inibir o crescimento da camada de barreira na interface metal / óxido, usando sais fluoretados como fonte de íons [27–29]. Nanotubos até 1000 μm também foram fabricados usando eletrólitos à base de etilenoglicol [32]. Schmuki e colaboradores obtiveram resultados semelhantes [33], também aumentando o ordenamento para um arranjo hexagonalmente fechado usando uma abordagem de múltiplos passos [34], abrindo caminho para uma quarta geração de tubos.

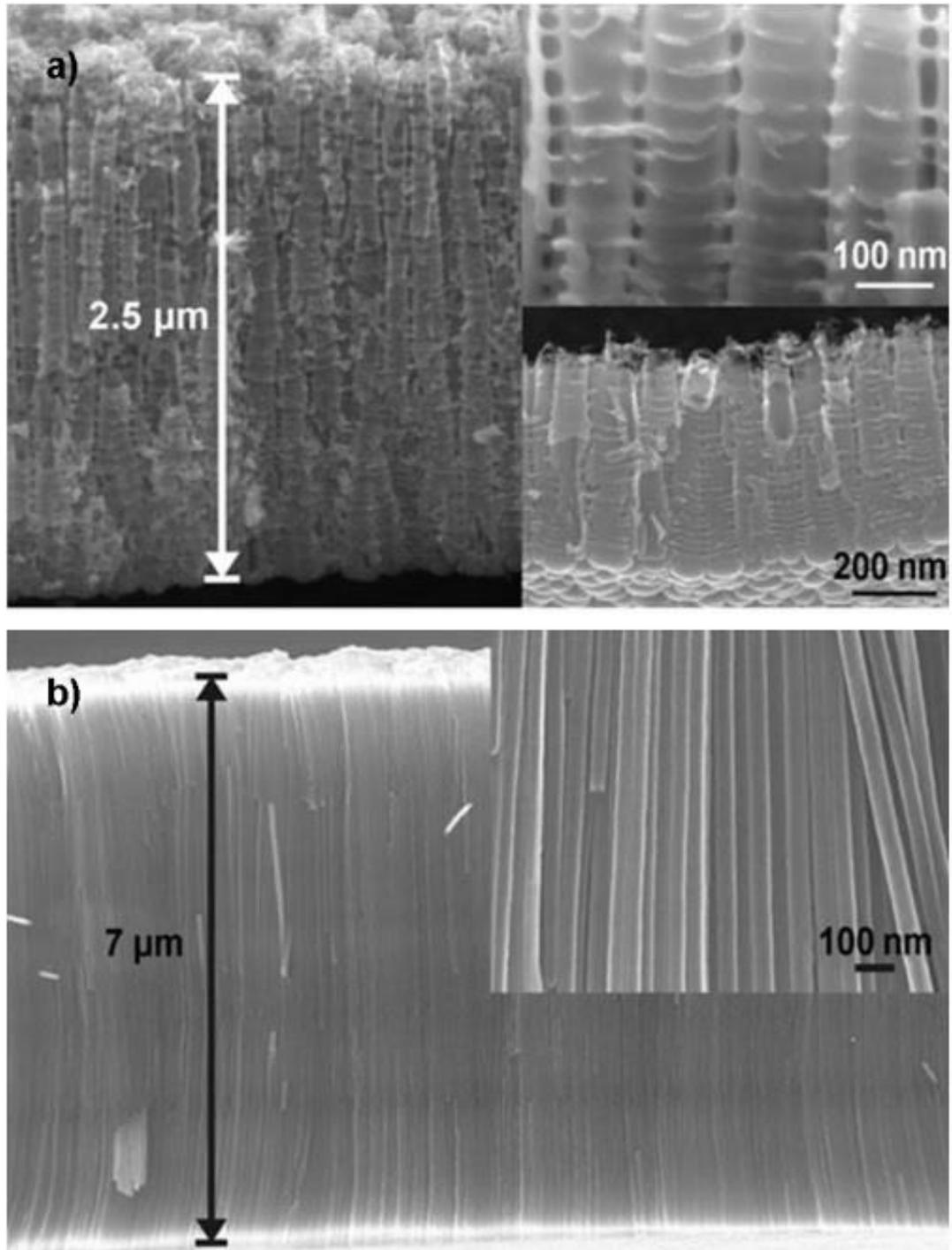


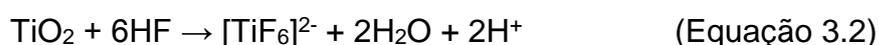
Figura 3.4: a) Imagens de MEV de nanotubos de TiO_2 anódicos convencionais com defeitos marcados. As inserções mostram uma ampliação da estrutura (topo) e um exemplo de ondulações em tubos curtos formados em eletrólito aquoso. b) TiO_2 com paredes livres [28].

Contudo, até o presente momento, o *nanograss* é uma das maiores fontes de defeitos na superfície dos nanotubos, e as abordagens adotadas em todas as gerações apresentadas para inibir seu crescimento não se apresentam eficazes em termos de tempo ou custos. A seção seguinte irá discutir os aspectos fundamentais e

a química do crescimento da titânia por anodização, para um melhor entendimento de como a reação atua na formação do nanotubo e, conseqüentemente, do *nanograss*, assim como os métodos atuais para retirar ou evitar a formação desta camada.

3.4. ANODIZAÇÃO

A anodização é uma técnica eletroquímica para modificação de superfícies, na qual a camada superior do ânodo (o material de interesse) é oxidada dentro de um eletrólito. O processo de anodização requer um material inerte (como platina ou ouro) como o cátodo e o material a ser anodizado como o ânodo. Além disso, requer um eletrólito para estabelecer o fluxo de íons entre os eletrodos. Após a aplicação de uma tensão constante, ocorre tanto a oxidação no ânodo como a redução no cátodo, desta forma resultando no fluxo de corrente através do eletrólito. Quando a tensão é aplicada entre os eletrodos, a oxidação, a redução e a difusão de íons guiada pelo campo aplicado levam à formação de uma camada de óxido na superfície do titânio. Assim, duas interfaces são criadas, as interfaces óxido de titânio/eletrólito e titânio/óxido de titânio [3,33]. A formação de matrizes de nanotubos em eletrólitos contendo F^- pode ser explicada com a competição da hidrólise do metal de titânio para formar TiO_2 (Equação 3.1) e a dissolução química do TiO_2 na interface eletrólito / óxido de titânio (Equação 3.2), que são mostradas na Figura 3.5.



No primeiro estágio de anodização, há um rápido crescimento de óxido na superfície do ânodo, devido à interação do metal com íons de O^{2-} e OH^- . Nesta fase, há também uma queda muito acentuada na densidade de corrente devido à formação de um filme de óxido compacto que aumenta a resistência do material. No segundo estágio, pequenas cavidades se originam nesta camada de óxido devido à dissolução química localizada, tornando a camada de barreira no fundo das cavidades relativamente finas que, por sua vez, gera um aumento da intensidade do campo elétrico ao longo da camada de barreira restante. Como conseqüência, a densidade de corrente aumenta o que resulta em crescimento de poros adicionais.

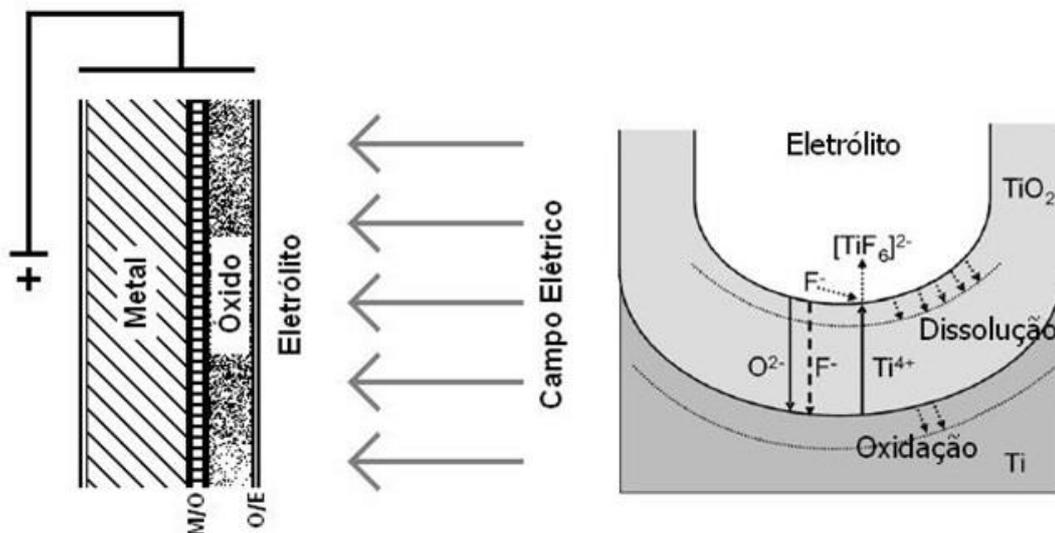


Figura 3.5: Interfaces presentes durante o processo de anodização; Metal/Óxido (M/O) e Óxido/Eletrólito (O/E). As duas interfaces são responsáveis pela cinética química que ocorre no processo de oxidação do metal e formação de estruturas [2].

Beranek *et al.*[36] sugeriram que a formação de poros no início ocorre em locais aleatórios, e a auto-organização dos poros é o efeito da hidrólise e da dissolução química. Schmuki *et al.* [2] sugeriram que o ordenamento dos poros é o efeito de perturbações de superfície local, onde o crescimento de óxido na parte inferior do poro gera tensões mecânicas locais, na qual a soma vetorial destas tensões é maior no eixo normal à superfície no estado de equilíbrio de crescimento.

Finalmente, na terceira e última etapa, os espaços entre poros começam a se formar. Segundo Mor *et al.*[37], a formação de nanotubos é o resultado do crescimento simultâneo de vazios devido à oxidação e dissolução assistida no campo, assim como o crescimento de nanotubos. Em contraste, Raja *et al.*[38] afirma que a separação de poros em nanotubos individuais pode ser um resultado de forças repulsivas entre as vagas de cátions. Além disso, neste estágio de formação de nanotubos, a densidade de corrente se estabiliza. A taxa de crescimento de óxido na interface de titânio/óxido de titânio e a taxa de dissolução de óxido na interface óxido de titânio/eletrólito se tornam iguais; posteriormente, a espessura da camada de barreira permanece inalterada, embora se mova ainda mais para dentro do metal. Tensões de anodização mais altas aumentam a oxidação e a dissolução assistida no campo, o que aumenta

a espessura da camada do nanotubo antes que o equilíbrio seja alcançado. É possível eliminar efeitos geométricos causados por campos aplicados disformes na corrente tomando-se uma área fixa durante o processo de anodização.

A área exposta do ânodo deve ser suficiente para cobrir a área total a ser anodizada, de forma que a espessura do filme de óxido seja uniforme (Figura 3.6). Se o ânodo é muito pequeno, a distribuição das linhas de campo elétrico será maior nas bordas e esparsa no centro (Figura 3.6a). A espessura será menor no centro quando comparado aos limites da área de anodização [39]. No caso contrário, quando o eletrodo de referência é menor que o ânodo, as linhas serão menos concentradas no contorno, o que resulta em uma espessura de óxido menor nas bordas do material (Figura 3.6b).

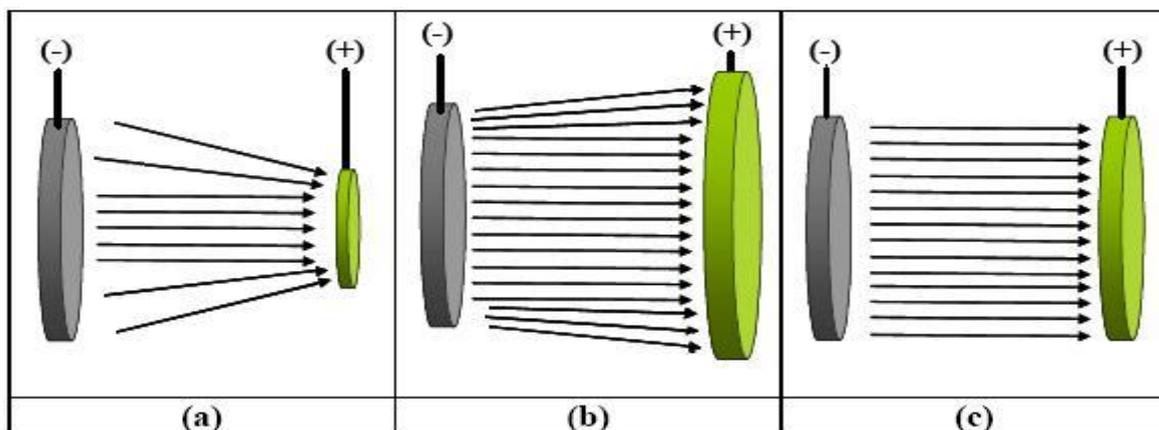


Figura 3.6: Representação do campo aplicado entre o ânodo e o cátodo em uma célula eletrolítica, com (a) ânodo < cátodo, as linhas de campo convergem nas bordas, (b) ânodo > cátodo, linhas de campo divergentes nas bordas e (c) ânodo = cátodo, o campo entre os polos é uniforme [39].

3.5. ABORDAGEM DO PROBLEMA: *NANOGRASS*

Como visto na seção anterior, camadas de nanotubos de TiO_2 auto-organizadas podem ser formadas sob várias condições de anodização em eletrólitos contendo F^- [38–42]. No entanto, para produzir nanotubos com comprimentos superiores a $5\mu\text{m}$, é necessária uma anodização prolongada, tipicamente em eletrólitos de fluoreto baseados em solventes orgânicos, como o etilenoglicol. Uma desvantagem neste processo é que, devido ao tempo de anodização prolongado, ocorre o ataque químico das partes do tubo mais externas. Este processo leva a um desgaste direcionado e preferencial em regiões defeituosas dos nanotubos, e

finalmente à desintegração de partes das suas paredes. Isto gera uma camada superior que recobre a superfície dos TNTs, chamada de *nanograss*.

Um mecanismo a para a divisão dos nanotubos de titânia - ao longo ou perpendicular ao eixo do tubo, foi proposto por Naduvath *et al.*[45]. Para este modelo, a difusão de F^- e $[TiF_6]^{2-}$ deve ser inversamente proporcional à viscosidade do eletrólito. Em baixas concentrações de água, a baixa difusividade de F^- íons resulta em um gradiente de concentração ao longo do comprimento do tubo. Defeitos mecânicos localizados nas paredes finas dos tubos o topo atuam como locais de nucleação para reação com íons F^- para formar $[TiF_6]^{2-}$ Isso resulta na divisão vertical do tubo (Figura 3.7). Em alta viscosidade ($\eta=14,6$ para eletrólito com 2 vol% de água), a concentração de $[TiF_6]^{2-}$ aumenta próximo das fissuras iniciais, inibindo a formação de novas rachaduras nas proximidades. Segundo o mesmo estudo, foi observada uma redução na largura do *nanograss* de 90-100 nm para 25- 30 nm quando o teor de água aumentou de 2% vol. para 5% vol. no eletrólito.

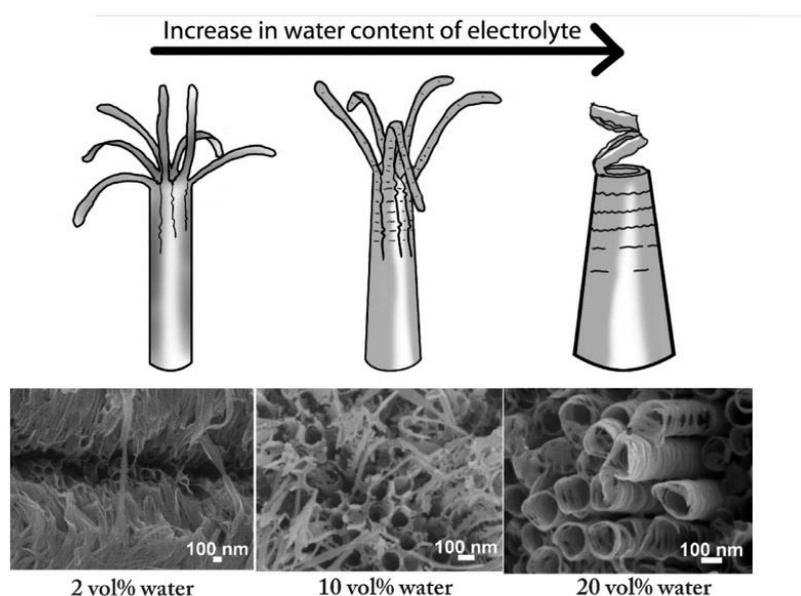


Figura 3.7: Esquemática da influência da presença de água em eletrólitos orgânicos fluoretados para a formação de estruturas de *nanograss*.

Ainda de acordo com Naduvath *et al.*[45], os íons F^- atacam os defeitos localizados ao longo da parede do tubo de titânia. Isso resulta em uma produção localizada de complexos $[TiF_6]^{2-}$ que inibe a interação de íons F^- com as paredes do tubo na imediata vizinhança do ataque inicial. Devido à baixa viscosidade do eletrólito

um fenômeno semelhante ocorre em vários locais ao longo do comprimento do nanotubo simultaneamente. Isso leva à formação de anéis e, eventualmente, divisão destes anéis causando redução no comprimento dos nanotubos de TiO₂.

Algumas estratégias são adotadas atualmente de forma a eliminar a presença de *nanograss* na superfície de nanotubos de TiO₂. Uma das principais abordagens envolve o ataque químico da superfície do TiO₂ usando uma solução de ácido fluorídrico (HF) após o processo de anodização [44,45]. Infelizmente, essa técnica depende de um ácido perigoso para o meio ambiente, que pode causar graves problemas de saúde relacionados à presença elevada de flúor [48]. Outro método amplamente utilizado é o ultra-som, em que forças mecânicas quebram as estruturas de *nanograss* da camada superior [47,48]. Porém essa técnica limita o comprimento do nanotubo sem uma precisão conhecida, além de gerar defeitos e fissuras nas seções intermediárias dos TNTs [50]. Há também muitas abordagens relacionadas aos processos de anodização em duas etapas, com o objetivo de remover o *nanograss*, no entanto, causa uma elevação no tempo de produção nos nanotubos de titânia [5,50]. Para contornar os problemas mencionados por todas as metodologias acima mencionadas, propõe-se o uso de agentes que possam controlar, durante o processo anódico, a reação de formação das estruturas de *nanograss*, que no caso do presente trabalho, serão agentes quelantes.

3.6. QUELANTES

Agentes quelantes são ácidos aminopolicarboxílicos capazes de ligar-se a íons metálicos para formar uma estrutura complexa semelhante a um anel. Estes agentes possuem átomos de ligação, como Nitrogênio e Oxigênio, que formam ligações covalentes ou coordenadas, são especialmente capazes de se ligar a átomos de metais livres, ou em estruturas moleculares. Esses agentes têm sido usados extensivamente para imobilização de metais para diferentes propósitos, como reações para remoção de ferro em poços petrolíferos, fabricação de contrastes e remoção de metais pesados em ambientes biológicos [51].

Cada agente quelante possui uma estabilização com cada íon de metal. Isso pode ser quantificado em termos da constante de estabilidade (CE). A CE de um complexo-metal depende da estrutura atômica dos metais quelados e do número de

pontos coordenados disponíveis para imobilizar o metal. No caso em que um metal com maior CE compete pelo agente quelante com um metal de menor valor de CE, o último é removido do complexo, e o quelante estabiliza-se com o metal de maior CE [52,53].

Dois quelantes possuem particular interesse, por serem disponíveis e amplamente usados comercial e industrialmente, e por possuírem um CE elevado para o íon de titânio, que são o Ácido Etilenodiamino Tetra-acético (EDTA) e Ácido Pentético (DTPA). O EDTA usualmente é comercializado no formato estabilizado por átomos de Sódio, $\text{Na}_2[\text{EDTA}]$, cuja CE é a mais baixa dentre todos os metais, facilitando sua troca com o ambiente químico, e possui seis pontos de coordenação [54], como pode ser visto na Figura 3.8.

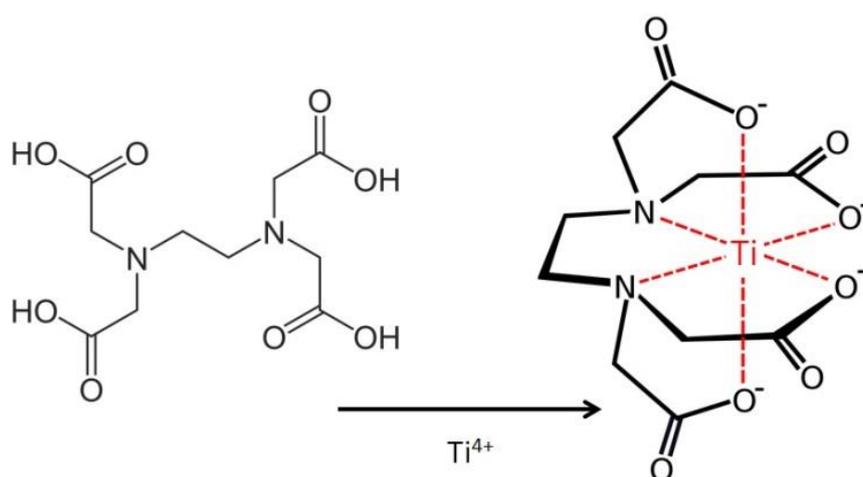


Figura 3.8: Estrutura da molécula EDTA, e a sua configuração após a complexação de titânio iônico.

O DTPA possui constantes de estabilidades para os íons metálicos usualmente 100 vezes superiores às CEs relativas ao complexo formado pelo EDTA [55]. A vantagem deste quelante é que ele possui uma probabilidade de coordenar o íon metálico de uma forma mais estável e rápida, com oito pontos de coordenação (Figura 3.9).

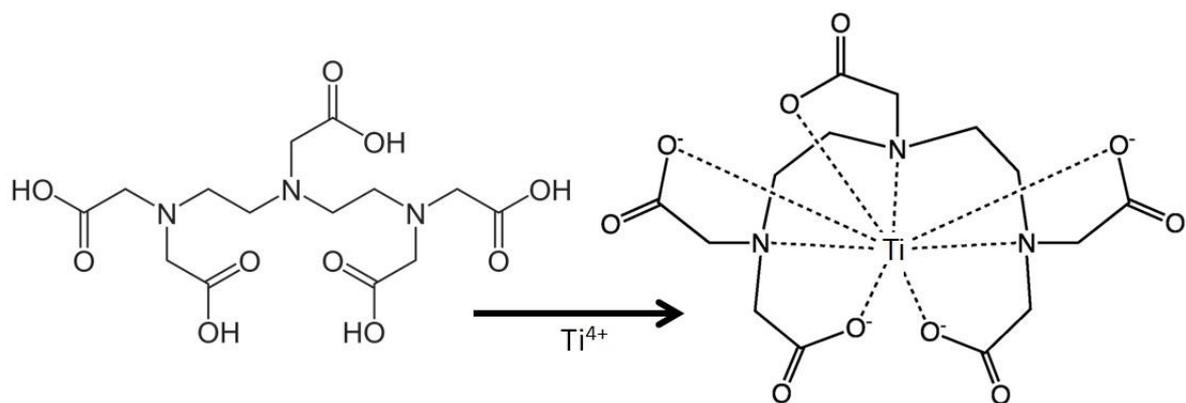


Figura 3.9: Estrutura da molécula DTPA, e a sua configuração após a complexação de titânio iônico.

A principal característica dos agentes quelantes, a ligação de metais, que os tornam favoráveis em tantas aplicações, ao mesmo tempo pode ser uma preocupação importante do ponto de vista ambiental. No caso dos quelantes abordados neste trabalho, as concentrações que serão utilizadas estão abaixo dos níveis de toxicidade para humanos e para a liberação ambiental [56].

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo fornece uma descrição da montagem experimental e condições usadas para anodização do titânio para otimizar o crescimento dos nanotubos em um meio orgânico com a presença de quelantes. A condição pós-tratamento térmico de amostras anodizadas também é abordada. As técnicas experimentais usadas para caracterizar os nanotubos são abordadas. Isso inclui microscopia eletrônica de varredura para determinar a morfologia de estruturas anodizadas, difração de raios-x para identificando a cristalinidade e a configuração experimental necessária para obter curvas de densidade de corrente.

4.1. UNIDADE DE ANODIZAÇÃO

A anodização do titânio para gerar óxido de titânio nanoestruturado foi realizada usando o equipamento experimental descrito esquematicamente na Figura 4.1. O sistema desenvolvido inclui uma célula eletroquímica, uma fonte de alimentação capaz de operar como fonte de tensão/medição de corrente e vice-versa, e um computador permitindo o controle da fonte de alimentação e a coleta de dados (ou seja, tempo atual e curvas de corrente-tensão) durante os testes eletroquímicos. A célula eletrolítica foi projetada em Teflon, uma vez que a presença de íons fluoreto na solução eletrolítica, embora em uma concentração relativamente baixa (0,5% em peso), poderia causar dissolução parcial de componentes não inertes. O sistema é magneticamente agitado, para evitar o aquecimento do eletrólito e para haver uniformidade da solução durante o processo.

A fonte de alimentação utilizada para a síntese permite um controle pré-programado dos parâmetros de anodização, e permite trabalhar em duas modalidades:

- Como fonte de tensão (até 300 V) enquanto mede a corrente (potenciostática);
- Como uma fonte de corrente (até 500 mA) durante a medição de tensão (galvanostática).

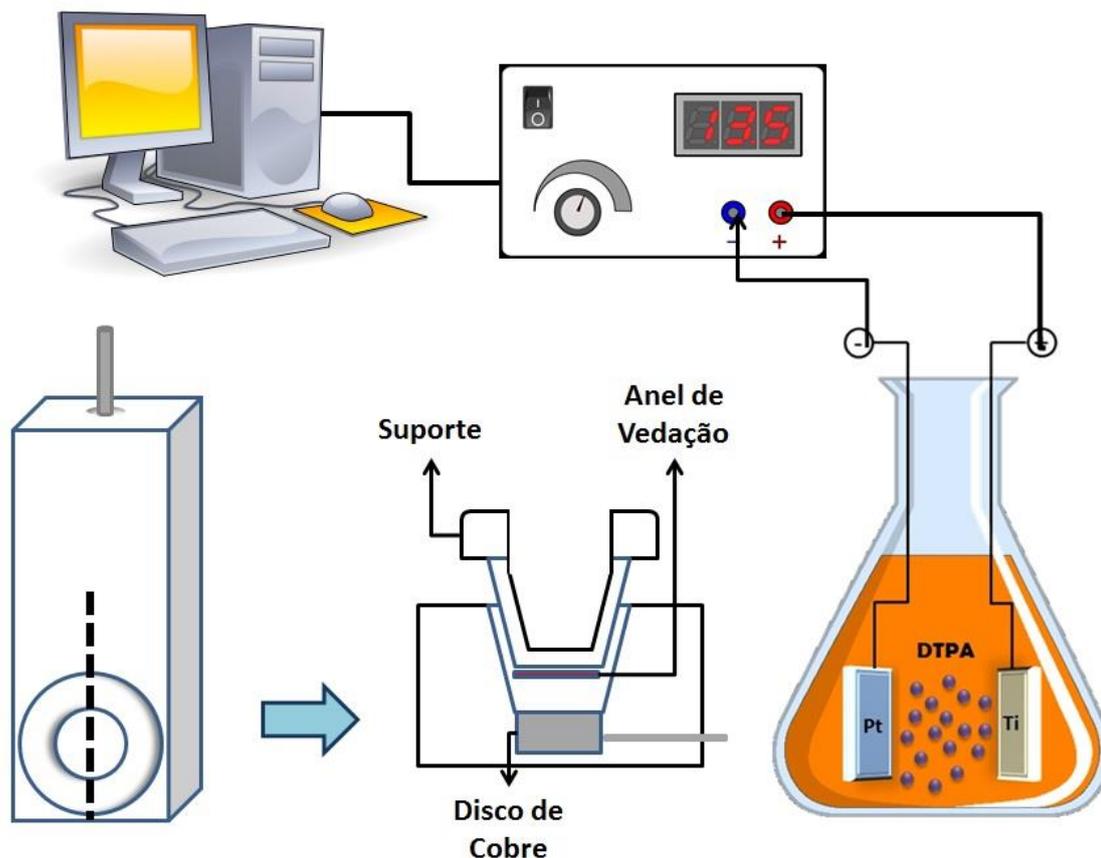


Figura 4.1: Configuração experimental do sistema de anodização, para obtenção das curvas de densidade de corrente

Os parâmetros de crescimento são definidos usando uma interface com o controlador de anodização, desenvolvido em colaboração com o Departamento de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Esta interface permite a anodização do titânio sob regimes potencioestáticos ou galvanostáticos, bem como a aplicação de passos de tensão / corrente, a uma taxa determinada por tempos mínimos de 1s.

4.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Chapas de titânio comercialmente puro grau 2 (99,6%, Titanews, Brasil) foram cortadas em discos de 1 polegada de diâmetro, desgorduradas por ultrassom em

uma solução de acetona/etanol (1: 1) por 15 minutos, enxaguadas com água Milli-Q tipo 1 e secas antes do processo de anodização.

A solução base de anodização consiste em etilenoglicol (Sigma-Aldrich, 99,8%), 0,5% em peso de Fluoreto de Amônia (NH₄F, Sigma-Aldrich, 99,99%) e 2% vol. de água tipo 1 Milli-Q. Para a composição básica, foram realizados eletrólitos com DTPA (Sigma-Aldrich 99,9%,) ou Na₂(EDTA) (Sigma-Aldrich 99,9%,) em várias concentrações, de 0, 0,85, 4,24, 8,47 e 12,71 mM. A anodização foi realizada usando uma configuração de dois eletrodos, com uma folha de platina como cátodo e a amostra de titânio como ânodo. Uma fonte de alimentação controlada por computador (500 mA-300 V) foi usada como fonte de energia, permitindo a entrada de perfis de tensão constante e a coleta de dados de densidade de corrente para análise posterior. Além disso, a agitação magnética e a temperatura do eletrólito (T = 25 °C) foram mantidas durante todos os processos eletroquímicos. Para cada composição de eletrolítica, duas voltagens diferentes foram usadas, a saber, 20 V e 60 V. A nomenclatura das amostras descritas neste capítulo assim como suas condições de síntese foi sumarizada na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Nomenclatura adotada para as amostras analisadas para os eletrólitos estudados.

Concentrações (mM)						
	Tensões (V)	0	0,85	4,24	8,47	12,71
Convencional (sem quelantes)	20	A1	-	-	-	-
	60	A2	-	-	-	-
Na₂(EDTA)	20	-	B1	B2	B3	B4
	60	-	C1	C2	C3	C4
DTPA	20	-	D1	D2	D3	D4
	60	-	E1	E2	E3	E4

As amostras anodizadas foram prontamente lavadas com etanol e secas para posterior tratamento térmico sob atmosfera de ar com uma temperatura de 400 °C por 3 h, para a formação da fase anatase cristalina. A estrutura cristalina dos TNTs termicamente tratados foi determinada por medidas de difração de raios X (X'pert

Phillips), usando um difratômetro com radiação Cu-K α ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$). A morfologia da superfície foi analisada utilizando um microscópio eletrônico de varredura de emissão de campo (FESEM Auriga) com tensão de operação de 10 kV e WD de 3,5 mm.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As curvas de densidade de corrente durante a anodização sob tensão constante fornecem nova perspectiva para estudar o mecanismo de formação de TNTs. Os efeitos de parâmetros no processo de anodização podem ser qualitativamente refletidos nas curvas de corrente versus tempo [5,15,26-28]. A Figura 5.1 mostra a variação da corrente da amostra para uma amostra anodizada por 60 V com 12.71 mM de DTPA. Segundo o modelo de formação de nanotubos [2], três fases de formação de nanotubos de TiO_2 podem ser observadas para a curva de densidade de corrente da amostra D4.

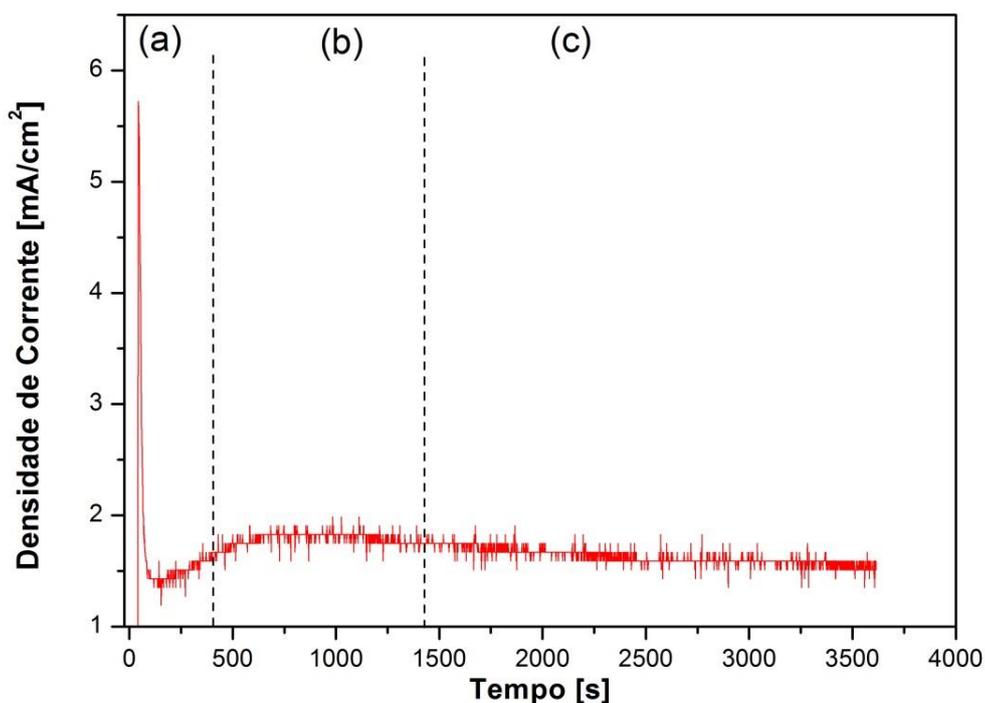


Figura 5.1: Curva de densidade de corrente versus tempo da amostra D4, com a separação das etapas de (a) passivação, (b) nucleação e (c) crescimento nanotubular.

Inicialmente, a densidade de corrente apresenta um valor elevado e, em seguida, decresce exponencialmente ao longo do tempo devido à exposição inicial da superfície de metal ao eletrólito, e subsequente crescimento da camada de óxido de metal passiva. Este comportamento é mostrado na região (a) na Figura 5.1.

Posteriormente, é possível observar que a corrente aumenta novamente (região b). Este comportamento pode ser associado à formação inicial de sítios de nucleação, que consistem em uma dissolução localizada aleatória da superfície da camada passiva. Finalmente, uma condição quasi-estática (região (c)) surge do equilíbrio entre os regimes de oxidação e dissolução.

O regime quase-estático indica em sua maioria, segundo o modelo proposto por Zhu et al [57], uma corrente predominantemente iônica provocada pelas espécies presentes no eletrólito. A Figura 5.2 mostra o comportamento do regime quasi-estático para as condições de anodização propostas. Os pontos foram tomados tendo como referência uma linha base dentro deste regime, de forma a obter o valor da corrente em cada condição.

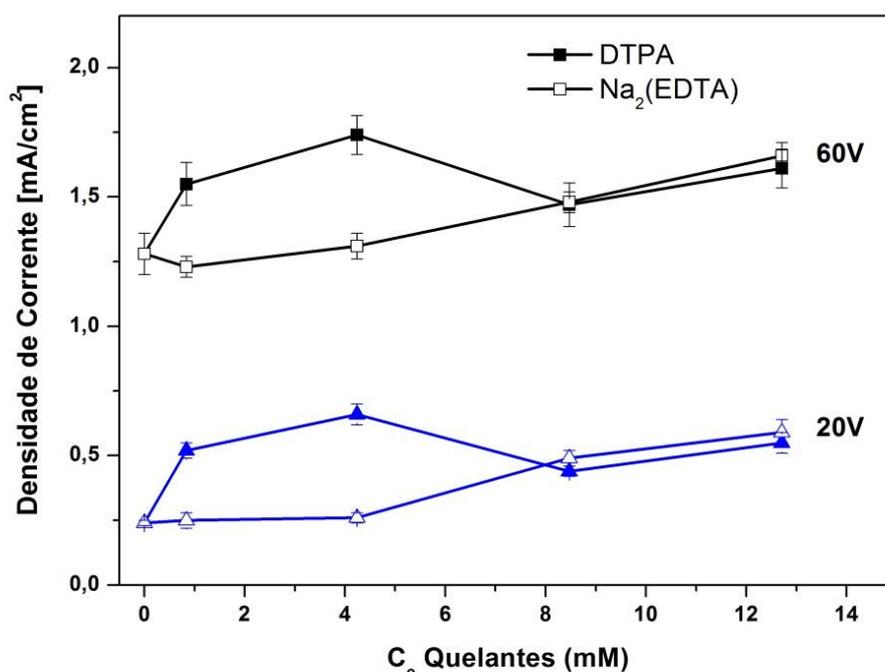


Figura 5.2: Regime de equilíbrio para a densidade de corrente das amostras anodizadas. Cada ponto é o valor médio da medida de três amostras anodizadas sob os mesmos parâmetros.

É possível notar que para as amostras convencionais (A1 e A2) o valor da corrente no regime a corrente varia com o aumento da tensão. Isto pode ser atribuído ao aumento da mobilidade das espécies iônicas F^- e $[TiF_6]^{2-}$ proporcionalmente à tensão aplicada. Para as amostras analisadas eletrólitos com EDTA, a corrente quasi-

estática segue um padrão de crescimento praticamente linear com o aumento da concentração, independente das tensões aplicadas. A substituição das espécies de sódio pelo titânio, este coordenado com EDTA, libera espécies Na^+ para a solução que contribuem de forma geral para a corrente total. É importante notar que as contribuições catódicas para a corrente, como a evolução de H^+ ou íons de sódio no contra-eletrodo, são somadas às contribuições anódicas no regime de equilíbrio para a densidade de corrente.

Nas amostras anodizadas em eletrólitos com diferentes concentrações de DTPA, nota-se uma variação não uniforme na densidade de corrente para todas as tensões. Esta variação pode estar associada a uma maior coordenação de espécies de Ti com o DTPA para concentrações acima de 8 mM, pela diminuição de espécies como $[\text{TiF}_6]^{2-}$ e aumento de $\text{Ti}[\text{DTPA}]$ em solução, devido à complexação do titânio na superfície.

Para compreender melhor os fenômenos observados na densidade de corrente, e por consequência os efeitos dos processos anódicos na morfologia das estruturas de nanotubos, foram analisadas as micrografias das amostras anodizadas. Nas amostras A1 e A2 (Figura 5.3), foi observada uma tendência de quebra das paredes em fissuras longitudinais. Pode-se observar que para a amostra A1 (Figura 5.3A) é notável a presença parcial de uma camada passiva na superfície dos nanotubos.

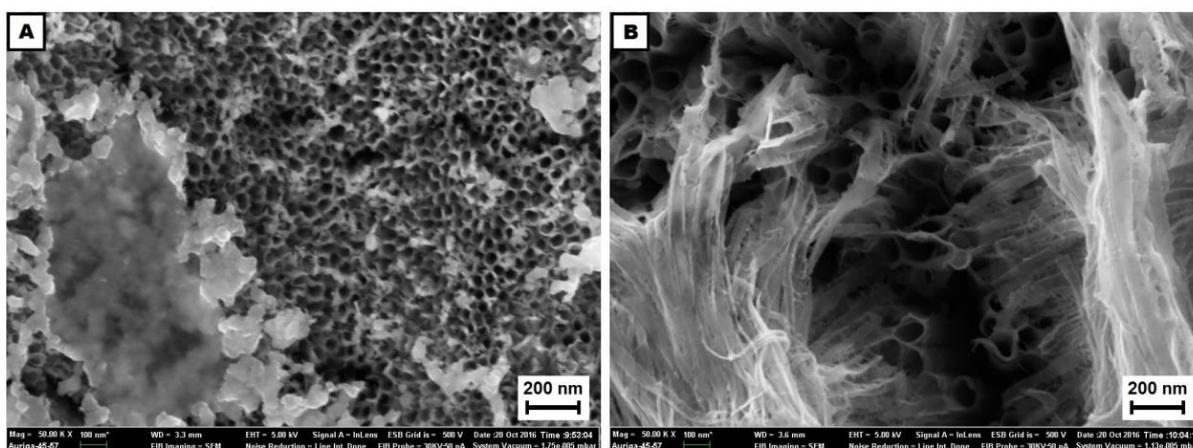


Figura 5.3: Imagens do FESEM de amostras de TNTs (A) A1 e (B) A2. Diferentes tipos de camadas passivas podem ser observados na estrutura de amostras de 20 V, enquanto os 60 V são cobertos principalmente por estruturas de *nanograss*.

Para tensões baixas de anodização, a mobilidade dos íons de flúor não parece ser suficiente para quebrar a barreira passiva que se encontra na superfície dos nanotubos. No entanto, em algumas localidades não se nota a presença de uma camada passiva. Este efeito para condições de baixas tensões já foram observados previamente por Lidong *et al.*[58].

Para as amostras A2 (Figura 5.3B), é notável a grande presença de estruturas do tipo *nanograss* na superfície. Os íons F^- atacam os defeitos localizados ao longo do tubo de titânia parede. Isso resulta em uma produção localizada de $[TiF_6]^{2-}$ que inibem a interação de íons F^- com as paredes do tubo na vizinhança imediata. Devido à alta viscosidade do eletrólito devido a baixa concentração de água (2% vol.), o fenômeno se propaga da superfície para a parte inferior do nanotubo. Na vizinhança imediata à fissura no ponto mais baixo nos TNTs, a interação de complexos $[TiO_6]^{2-}$ com as paredes leva à formação de anéis e, eventualmente, divisão destes anéis no formato espiral.

O processo anódico sustenta, no caso dos eletrólitos convencionais, a corrosão contínua e o colapso parcial subsequente das paredes dos nanotubos devido à grande quantidade de defeitos. Como consequência, a quantidade de espécies iônicas (por exemplo, $[TiF_6]^{2-}$) no eletrólito aumenta em altas tensões, levando a uma dissolução mais forte das paredes do nanotubo.

Os eletrólitos orgânicos com base fluoretada necessitam, desta forma, uma adição de água elevada para diminuir a viscosidade da solução, desta forma facilitando a geração de complexos $[TiO_6]^{2-}$ pela maior mobilidade de íons de flúor para regiões das paredes de TNTs defeituosas. A inserção de um agente quelante influencia diretamente na densidade de corrente e, conseqüentemente, na atividade das espécies iônicas envolvidas na dissolução dos tubos. As amostras B1 e C1, anodizadas na presença de EDTA, são mostradas na Figura 5.4.

Quando comparadas a estruturas formadas sob as mesmas condições de anodização, sem a presença de EDTA, pode-se notar imediatamente que a camada passiva presente na amostra A1 não está presente para a amostra B1, anodizada na menor concentração de EDTA a 20 V (Figura 5.4A). Observa-se, no entanto, a grande presença de *nanograss* na superfície, sugerindo que existe um aumento na quantidade de íons F^- frente a presença de complexos $[TiF_6]^{2-}$. Além disto, a amostra C1 (Figura 5.4B) apresenta uma camada menor de *nanograss* na superfície dos TNTs

quando comparada à amostra A2, o que pode indicar o princípio de um processo de dissolução localizada na superfície dos nanotubos de TiO₂.

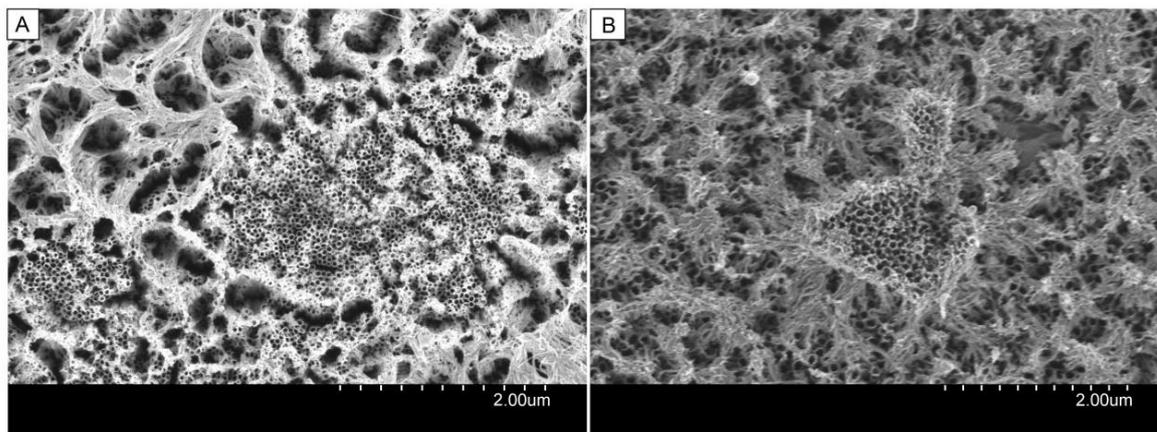


Figura 5.4: Imagens do FESEM de amostras de TNTs (A) B1 e (B) C1. A presença de *nanograss* pode ser observada para ambas condições de tensão de anodização, 20 V e 60 V.

Para uma mesma tensão de anodização, pôde-se estudar o efeito da concentração de EDTA. Para as amostras C1, C2 C3 e C4, mostradas na Figura 5.5, o aumento da concentração de EDTA no eletrólito tende a diminuir a presença de *nanograss* na superfície. Contudo, um efeito visível é a presença de espaços entre paredes entre nanotubos vizinhos. Esse processo de separação de paredes é descrito por Schmuki *et al.*[2], onde a presença do *nanograss* aumenta a resistência na superfície do ânodo, o que pode causar uma queda na tensão (*voltage-drop*) local no processo de anodização. A taxa de crescimento da estrutura é reduzida, pois o campo aplicado através do óxido é muito baixo para manter o crescimento. No entanto, devido ao desgaste permanente do fundo do tubo na presença de íons de flúor, a taxa oxidação é ajustada a um campo elétrico inferior. Para processos anódicos, o diâmetro e espessura das paredes dos nanotubos estão diretamente ligados a intensidade do campo aplicado [59]. Por isso, o efeito direto da diminuição de campo local e desgaste contínuo na parte inferior dos tubos levam ao crescimento de TNTs na base com diâmetros menores que na superfície, causando um stress mecânico local e causando a separação das nanoestruturas.

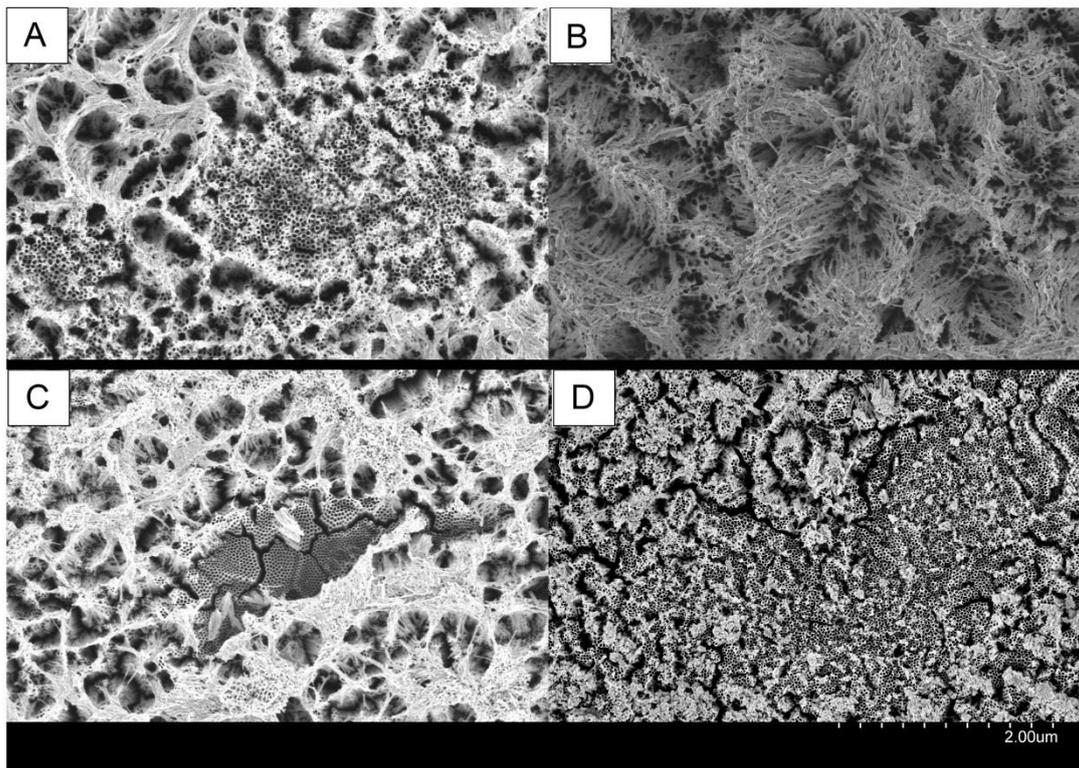


Figura 5.5: FESEM de amostras anodizadas na presença de EDTA, sob tensão de anodização de 60V, (A) C1, (B) C2, (C) C3, e (D) C4.

Morfologicamente, a presença de EDTA teve sucesso em alterar a superfície dos nanotubos, alterando a rota de síntese pela quelação das espécies de titânio e diminuindo a presença de *nanograss*. Contudo, a imobilização do titânio na forma de complexos pode ser aumentada pelo uso do agente DTPA na solução eletrolítica. Como se pode observar na figura 5.6, as amostras D1 e D3, anodizadas respectivamente a 20 V em concentrações de 0,85 e 8,47 mM, possuem uma morfologia superficial distinta das amostras anodizadas sob as mesmas condições para eletrólitos de EDTA. A superfície da amostra D1 (Figura 5.6A) mostra os nanotubos cobertos principalmente por um óxido tipo barreira, com estruturas dispersas da forma de *debris*, enquanto a superfície da amostra D3 (Figura 5.6B) é predominantemente aberta, quase sem a presença de *nanograss* e espaçamentos entre as paredes dos nanotubos.

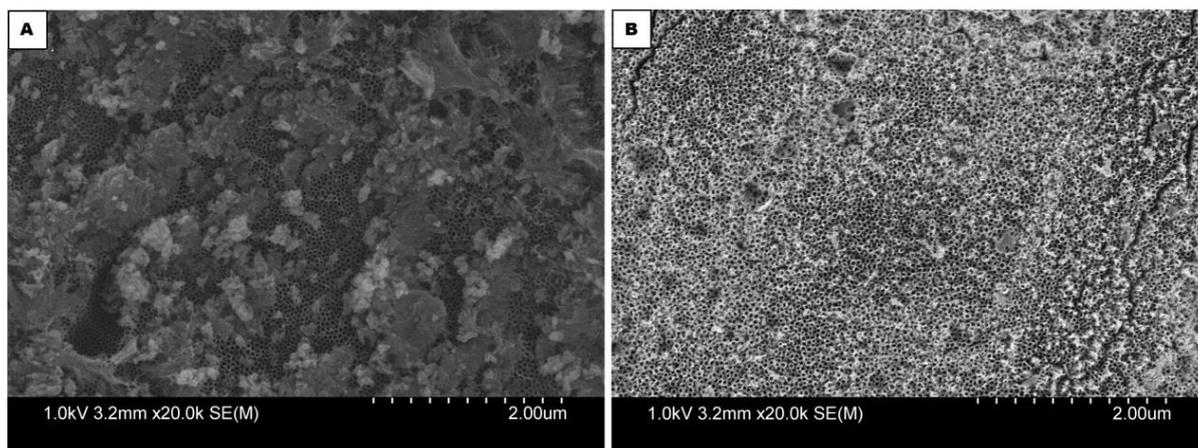


Figura 5.6: Imagem por FESEM de nanotubos anodizados por 20 V, com concentrações eletrolíticas de 0,85 e 8,47 mM, nomeadas de (A) D1 e (B) D3.

O efeito da concentração de DTPA sobre a superfície do TNT é mais proeminente para a tensão de 60 V (Figura 5.7). A amostra A2 está apresentada na Figura 5.7A, para efeitos comparativos, onde presença de *nanograss* pode se notar presente na superfície. As morfologias da superfície mostradas na Figura 5.7 variam significativamente com a concentração de DTPA. A presença de defeitos diminui à medida que a concentração de DTPA aumenta, mostrado nas Figuras 5.7B-E respectivamente. A menor concentração de DTPA investigada, D1, produziu nanotubos cobertos com uma fina camada passiva e, além disso, se observa o colapso dos TNTs em pequenos agrupamentos. Este colapso parcial está relacionado à diminuição da espessura das paredes nos pontos superficiais dos TNTs, devido à presença elevada de íons de F^- na superfície do TiO_2 [45].

A amostra D2, mostrada na Figura Figura 5.7C, ainda apresenta um pequeno resíduo de *nanograss* que desaparece completamente à medida que a concentração de DTPA aumenta (Figuras 5.7D e E). A ausência de *nanograss* para a amostra D3 e D4, assim como a falta de fraturas que provocam a separação dos tubos e defeitos em formato espiral (conforme visto na seção 3.5) indica um aumento na concentração superficial de íons de F^- e diminuição de complexos $[TiF_6]^{2-}$, uma vez que o processo de dissolução ocorrendo preferencialmente em estruturas do tipo *nanograss*. A amostra D4 é mostrada na Figura 5.7F em baixa magnificação, mostrando que este efeito se estende por toda a superfície da amostra.

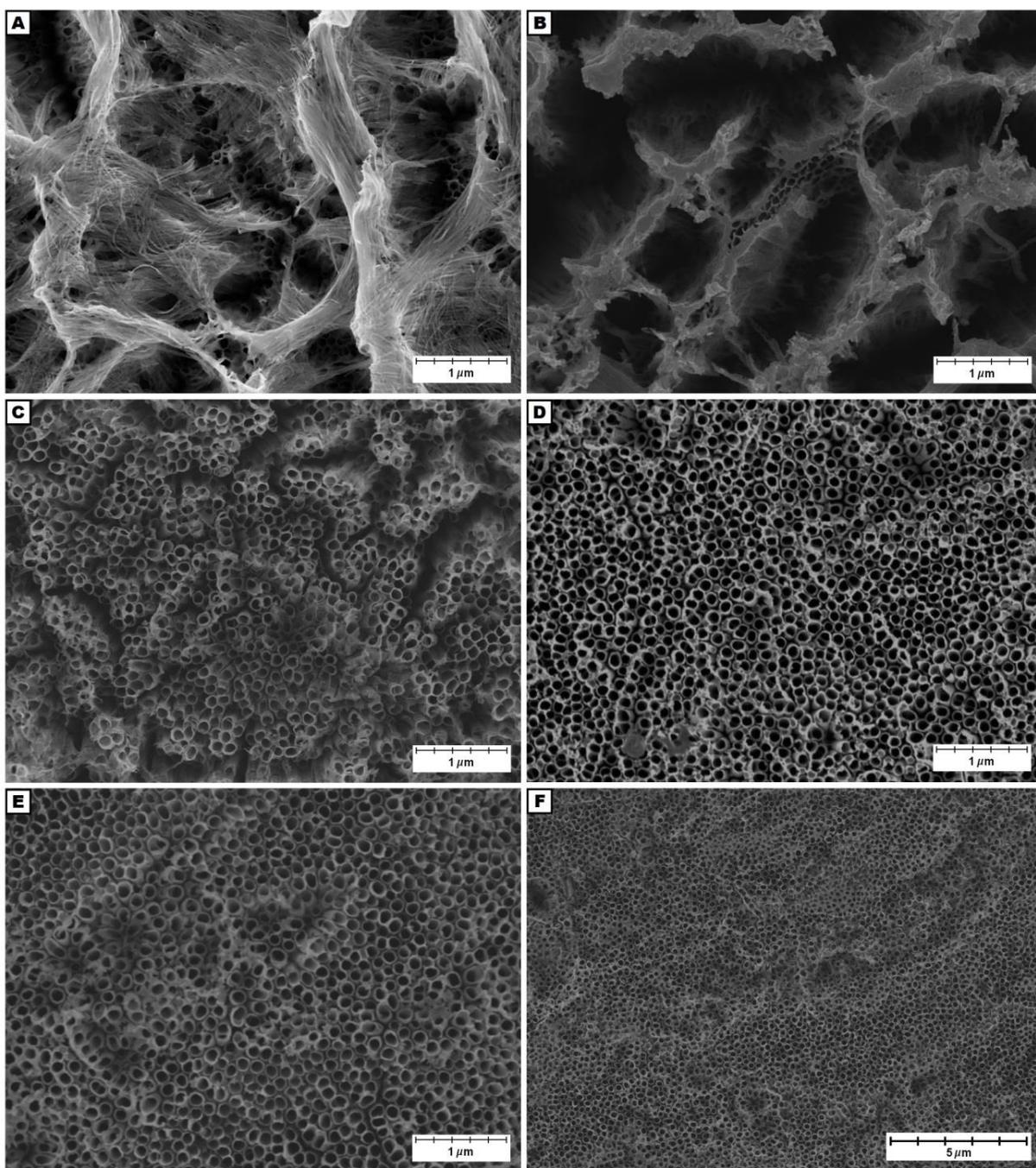


Figura 5.7: Imagens FESEM de folhas de titânio anodizadas com tensão de 60 V em eletrólito com DTPA. (A) A2, (B) D1, (C) D2, (D) D3 e (E) D4. (F) Imagem FESEM de baixa ampliação da amostra EDTPA60, mostrando que o efeito da dissolução do *nanograss* se estende por toda a superfície da amostra.

De forma a confirmar a remoção do *nanograss*, foi realizada uma micrografia da seção transversal das amostras A2 e D4 (Figura 5.8). Pode-se notar que o comprimento lateral das estruturas de nanotubos da amostra A2 (Figura 5.8A) é de cerca de 7,1 μm , enquanto a amostra D4 (Figura 5.8B) possui um comprimento médio

de 6,3 μm e uma superfície consideravelmente lisa quando comparada a amostra A2, indicando a ação de um efeito de desgaste superficial.

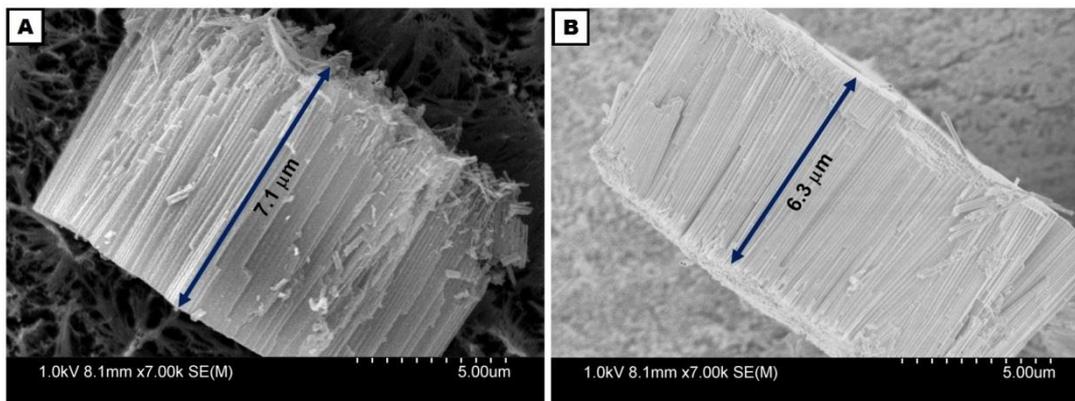


Figura 5.8: Imagem por FESEM mostrando a visão lateral dos TNTs anodizados por 1 h, para amostras (A) A2 e (B) D4. A superfície de D4 possui uma uniformidade superficial maior que A2, mostrando a ausência de estruturas de *nanograss*.

Para entender as mudanças cristalográficas com a adição de quelantes, difratogramas de raios X para as amostras anodizadas a 60 V em diferentes concentrações de DTPA são mostrados na Figura 5.9. A fase cristalográfica dos TNTs resultantes é consistente com a fase anatase tetragonal (grupo espacial I41 / amd) com a reflexão principal presente em 25°. Pode-se notar nos padrões o aparecimento do substrato de titânio, devido à pequena espessura e alta porosidade da camada de nanotubos.

Um efeito evidente da ação de íons de flúor na superfície da amostra é a variação da intensidade do sinal a 25 ° (Figura 5.9A). Na configuração do cristal de anatase, o sinal de difração neste ângulo corresponde ao plano (101), que é totalmente exposto devido a sua menor energia livre na superfície (0,44 J / m²) quando comparado aos outros planos [60]. Espera-se que o plano altamente exposto (101) seja preferencialmente atacado pelos íons de flúor. O plano (101) nos nanotubos teve uma diminuição em relação aos outros planos (100), (220) e (001), à medida que a concentração de DTPA aumenta. Este efeito é destacado na Figura 5.9B, onde a relação entre a intensidade máxima das reflexões (200) e (101) é representada em função da concentração de DTPA. A reflexão de alta intensidade em (200) foi

escolhida para minimizar erros na relação entre planos. Para a amostra D4, onde o *nanograss* não está mais presente na superfície dos TNTs, se percebe o aumento da intensidade relativa do plano preferencial (101), orientação tipicamente preferencial para a estrutura dos nanotubos (Figura 5.9C).

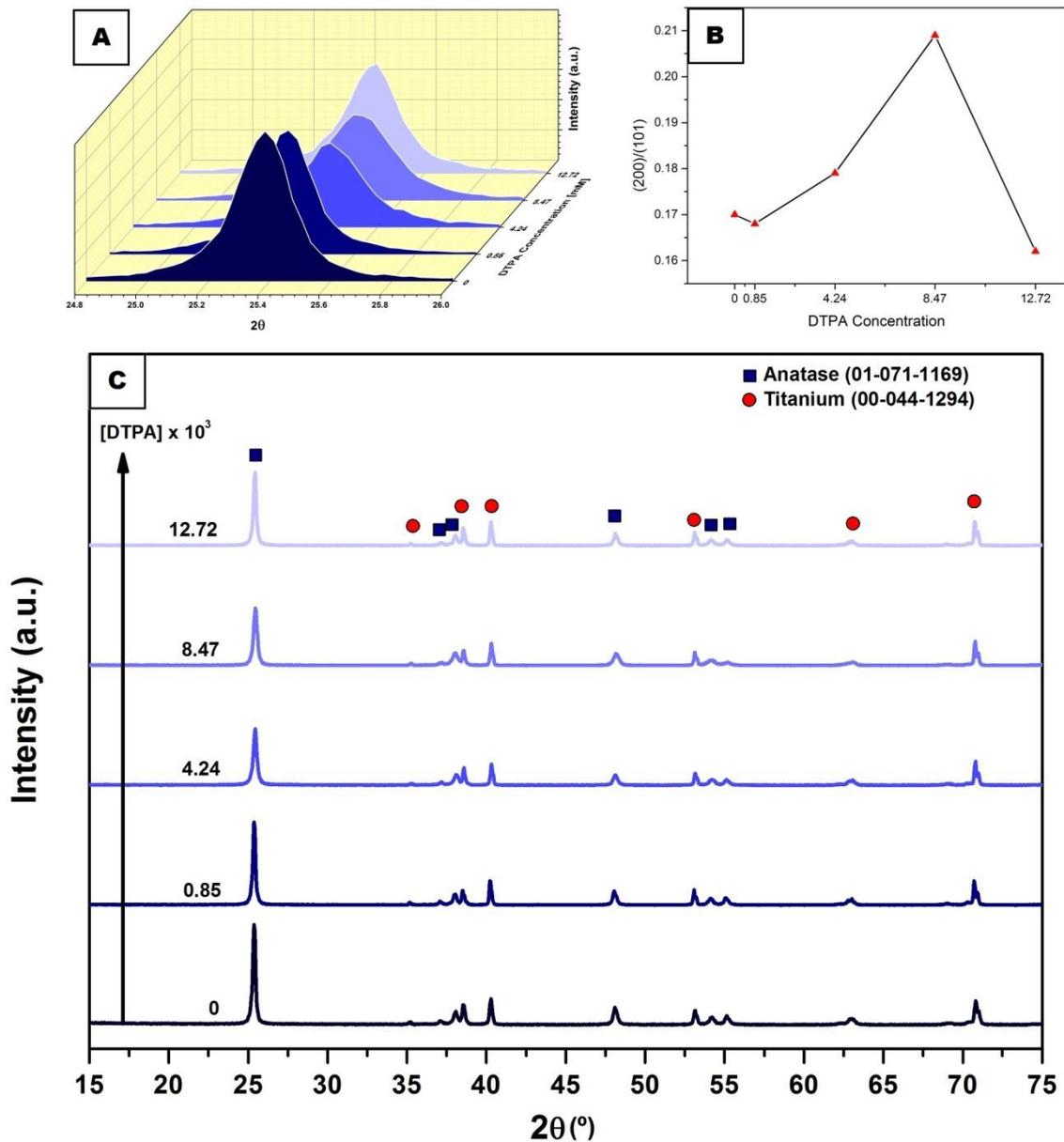


Figura 5.9: Medidas de difração de raios-X de nanotubos de TiO₂ usando 60 V como tensão de anodização. A linha à esquerda indica a direção do aumento das concentrações molares de DTPA. (A) A intensidade da reflexão (101) varia com a concentração, assim como a razão percentual de outros planos de reflexão comparados com (101) (B), como pode ser visto nos difratogramas de 60 V para diferentes concentrações de DTPA (C).

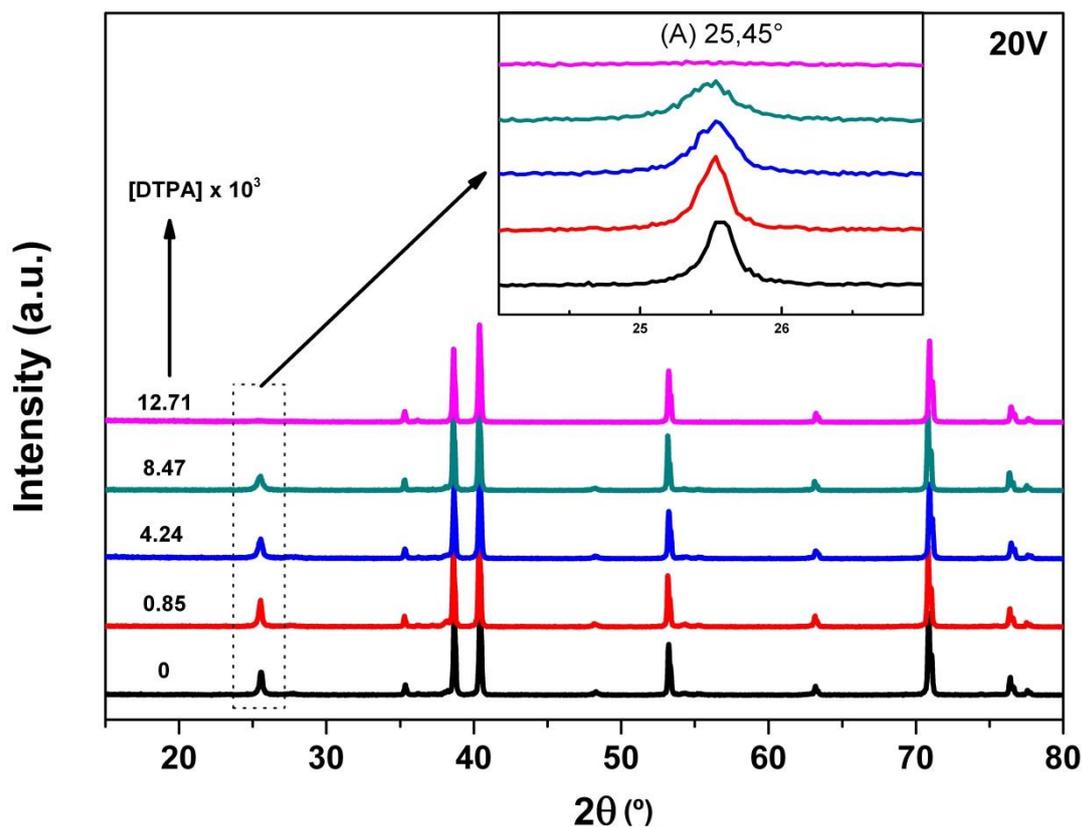


Figura 5.10: Difratogramas de raios-X de nanotubos de TiO₂ usando 20 V como potencial de anodização. A linha à esquerda exibe a direção do aumento das concentrações de DTPA. A inserção (A) mostra a extinção da reflexão (101) quando a concentração de DTPA aumenta.

Os difratogramas para as amostras anodizadas a 20 V com diferentes concentrações de DTPA são mostrados na Figura 5.10. Pode-se observar que todas as reflexões associadas ao padrão de anatase diminuíram com o aumento da concentração de DTPA. A inserção na Figura 5.10 mostra que a reflexão (101) diminui até que ela desaparece completamente para a amostra C4. Isto pode ser explicado pela menor disponibilidade de íons de O²⁻ para 20 V do que para 60 V, uma vez que o processo de anodização é baseado em uma desprotonação de espécies de H₂O e OH⁻ [61], mas também pelo efeito direto do DTPA no processo de dissociação de espécies [TiF₆]²⁻, aumentando assim a quantidade de F⁻ na superfície do TiO₂. Isso resulta em um processo de dissolução maior do que a formação de óxido, levando a uma superfície quase livre de nanotubos.

Com base nos resultados apresentados, um mecanismo para o papel dos quelantes, principalmente para o DTPA por sua constante de estabilidade elevada em

relação ao titânio, na síntese de nanotubos de TiO_2 é proposto. A molécula de DTPA é muito grande para permear pela camada de óxido, e desta forma intera diretamente com os átomos de titânio presentes na interface MO. O agente quelante age, assim, na complexação dos íons Ti^{4+} que já foram dissolvidos fora da estrutura pela ação dos íons fluoreto. Os últimos exibem um raio diminuto e, portanto, são mais facilmente difundidos pelo óxido. Uma vez que esses ânions conseguem remover o titânio da rede na forma de $[\text{TiF}_6]^{2-}$, o DTPA - que já havia sido adsorvido fracamente na superfície dos TNTs - forma um complexo com o metal, liberando assim os íons de flúor diretamente na superfície que aumentam o processo de dissolução de *nanograss* (Figura 5.11).

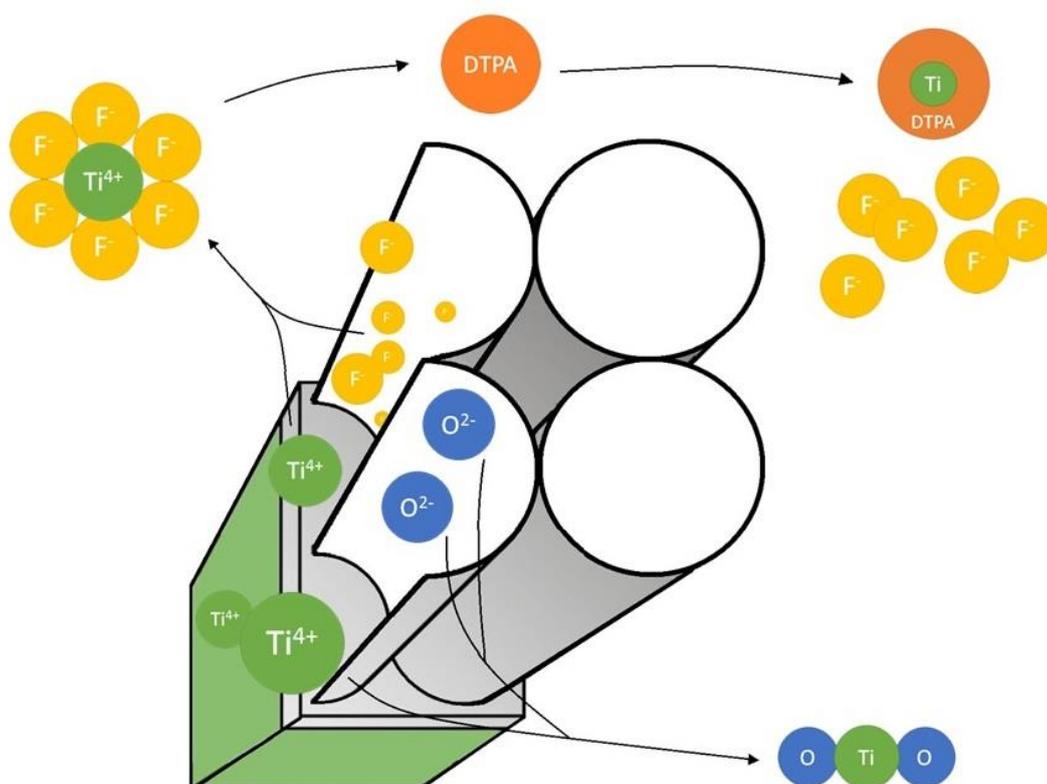


Figura 5.11: Mecanismo de reação proposto para a dissolução de *nanograss* assistida por DTPA. A presença de um quelante no eletrólito modifica a rota de dissolução na superfície dos nanotubos de TiO_2 , uma vez que se liga diretamente ao titânio presente nas espécies $[\text{TiF}_6]^{2-}$.

Depois que um dos locais de quelação é anexado ao titânio iônico, interações adicionais com DTPA são favorecidas estericamente. Esse mecanismo explicaria a ausência do principal plano de difração da anatase para a amostra C4, como

observado anteriormente nos difratogramas. Uma forte tendência à dissolução é observada nestas condições, dada a alta concentração superficial do agente quelante e a liberação localizada de íons fluoreto, originários dos complexos $[\text{TiF}_6]^{2-}$.

Para o processo a 60 V, o DTPA também tem um papel adicional na síntese. A injeção de elétrons tende a ocorrer preferencialmente em locais $-\text{OH}^+$ do DTPA, quando o quelante é parcialmente imobilizado na superfície do TiO_2 [35]. Nas condições utilizadas para a síntese, tais locais são também onde a adsorção de DTPA é favorecida. O agente quelante é altamente ácido e, portanto, está principalmente presente em uma de suas cinco espécies aniônicas, o que tenderia a se ligar em sítios carregados positivamente, a saber $-\text{OH}^+$. A presença de DTPA nesses locais ajuda a evitar a quebra elétrica da camada de óxido, que ocorre preferencialmente nos locais com presença de hidroxilas. Essa circunstância pode atuar no sentido de aumentar a homogeneidade dos nanotubos em toda a superfície da amostra.

6. CONCLUSÕES

Várias conclusões podem ser tiradas com base nos resultados apresentados nesta tese. Para a obtenção do objetivo principal, fabricação de nanotubos sem a presença de nanograss, foi necessário que os objetivos específicos fossem alcançados com sucesso.

A fabricação de uma fonte para a obtenção das nanoestruturas foi realizada em conjunto com o setor de Eletrônica do Instituto de Física da universidade Federal do Rio Grande do Sul. Nesta etapa, parâmetros de tamanho de nanotubos e espessura foram calibrados para se obterem resultados consistentes com a literatura, de forma a permitir comparação de parâmetros e resultados. Os eletrodos foram confeccionados em parceria com a Universidade de Victória, Colúmbia Britânica/Canadá, com a intenção de eliminar efeitos de distorção de campo e de gradientes de concentração, assim como acúmulo de gases na região frontal dos ânodos.

Para a metodologia de síntese, foram empregadas diversas variações de composição de eletrólito, na variação de quantidade e qualidade da água, concentrações de fluoreto de amônia, variações de uso com peróxido de hidrogênio e bases orgânicas como monoetileno, dietileno e polietileno glicol. A configuração eletrolítica escolhida foi aquela que gerava mais desafios do ponto de vista de formação de nanograss, contudo a que também apresentava as melhores estruturas com relação à uniformidade e ordenamento, bem como à lisura das paredes laterais dos nanotubos.

Como último objetivo específico, foi implementado um protocolo eletrolítico e de parâmetros para a formação de estruturas nanotubulares com o uso de agentes quelantes, de forma que o custo não se tornasse elevado e que a solução pudesse ser utilizada múltiplas vezes, possibilitando a obtenção da mesma estrutura sem modificações estruturais devido ao reuso de um mesmo eletrólito.

Como consequência, nanotubos de TiO_2 livres de *nanograss* foram obtidos com sucesso por um processo de anodização de um passo, modificado com o uso de EDTA e DTPA como agentes reguladores da reação anódica. A eliminação do

nanograss pode ser atribuída à liberação cíclica de espécies F^- sobre a superfície dos TNTs devido à troca estável de íons de titânio entre DTPA e $[TiF_6]^{2-}$, resultando em um aumento na homogeneidade da superfície dos TNTs, ordenação e remoção de locais defeituosos que, de outra maneira, diminuiriam de forma crítica a mobilidade de portadores de carga através dos nanotubos. Isso leva a uma grande melhoria em muitas aplicações potenciais, como sensoriamento químico, fotocatalise e emprego de células fotovoltaicas. Os resultados dão origem a um novo método de síntese de TNTs que elimina processos secundários para remover camadas de *nanograss* superficiais, conseqüentemente diminuindo o custo e o tempo para a produção de nanotubos.

7. TRABALHOS FUTUROS

Por se tratar de um processo inovador na fabricação de nanotubos, este trabalho possui um grande potencial para ter seguimento em trabalhos futuros. Entre eles, podem ser listados os seguintes:

- Análise detalhada da estrutura superficial (primeira camada) de nanotubos, e efeitos diretos da presença dos quelantes sobre a estrutura cristalina do TiO_2 ;
- Aplicação dos nanotubos em dispositivos fotovoltaicos e estruturas fotocatalíticas, análise da eficiência e conversão;
- Uso direto de quelante como possíveis agentes dopantes por troca iônica entre espécies metálicas, com o objetivo de dopar ou funcionalizar in situ as estruturas de nanotubos;
- Uso da metodologia para aplicação em filmes de titânio, possibilitando a formação de estruturas organizadas em superfícies flexíveis.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] V. Zwillling, E. Darque-Ceretti, A. Boutry-Forveille, D. David, M. Y. Perrin, and M. Aucouturier, "Structure and physicochemistry of anodic oxide films on titanium and TA6V alloy," *Surf. Interface Anal.*, vol. 27, no. 7, pp. 629–637, Jul. 1999.
- [2] P. Roy, S. Berger, and P. Schmuki, "TiO₂ nanotubes: Synthesis and applications," *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 50, no. 13, pp. 2904–2939, 21-Mar-2011.
- [3] J. M. Macak, S. Albu, D. H. Kim, I. Paramasivam, S. Aldabergerova, and P. Schmuki, "Multilayer TiO₂-Nanotube Formation by Two-Step Anodization," *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 10, no. 7, p. K28, Jul. 2007.
- [4] X. Wang *et al.*, "Synthesis of highly-ordered TiO₂ nanotube arrays with tunable sizes," *Mater. Res. Express*, vol. 1, no. 3, p. 35031, Aug. 2014.
- [5] K. Nakata and A. Fujishima, "TiO₂ photocatalysis: Design and applications," *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol. 13, no. 3, Elsevier, pp. 169–189, 01-Sep-2012.
- [6] A. Sadeghzadeh Attar, M. Sasani Ghamsari, F. Hajiesmaeilbaigi, S. Mirdamadi, K. Katagiri, and K. Koumoto, "Synthesis and characterization of anatase and rutile TiO₂ nanorods by template-assisted method," *J. Mater. Sci.*, vol. 43, no. 17, pp. 5924–5929, Sep. 2008.
- [7] Y. Liao *et al.*, "Open-top TiO₂ nanotube arrays with enhanced photovoltaic and photochemical performances via a micromechanical cleavage approach," *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 27, pp. 14279–14283, 2015.
- [8] C.-T. Yip, M. Guo, H. Huang, L. Zhou, Y. Wang, and C. Huang, "Open-ended TiO₂ nanotubes formed by two-step anodization and their application in dye-sensitized solar cells," *Nanoscale*, vol. 4, no. 2, pp. 448–450, Jan. 2012.
- [9] *,† Ji-Guang Li, † and Takamasa Ishigaki, and X. Sun‡, "Anatase, Brookite, and Rutile Nanocrystals via Redox Reactions under Mild Hydrothermal Conditions: Phase-Selective Synthesis and Physicochemical Properties," 2007.
- [10] L. Yang, X. Li, Z. Wang, Y. Shen, and M. Liu, "Natural fiber templated TiO₂ microtubes via a double soaking sol-gel route and their photocatalytic performance," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 420, pp. 346–354, Oct. 2017.
- [11] M. Á. López Zavala, S. A. Lozano Morales, and M. Ávila-Santos, "Synthesis of stable TiO₂ nanotubes: effect of hydrothermal treatment, acid washing and annealing temperature," *Heliyon*, vol. 3, no. 11, Nov. 2017.
- [12] Y.-H. Chang, C.-M. Liu, C. Chen, H.-E. Cheng, and T.-C. Lu, "The Differences in Optical Characteristics of TiO₂ and TiO₂/AAO Nanotube Arrays Fabricated by Atomic Layer Deposition," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 159, no. 5, p. K136, Jan. 2012.
- [13] H. Kmentova *et al.*, "Photoelectrochemical and structural properties of TiO₂ nanotubes and nanorods grown on FTO substrate: Comparative study between electrochemical anodization and hydrothermal method used for the

- nanostructures fabrication,” *Catal. Today*, vol. 287, pp. 130–136, Jun. 2017.
- [14] M. Zulfiqar, S. Chowdhury, and A. A. Omar, “Hydrothermal synthesis of multiwalled TiO₂ nanotubes and its photocatalytic activities for Orange II removal,” *Sep. Sci. Technol.*, vol. 53, no. 9, pp. 1412–1422, Jun. 2018.
- [15] S. Ozkan, A. Mazare, and P. Schmuki, “Critical parameters and factors in the formation of spaced TiO₂ nanotubes by self-organizing anodization,” *Electrochim. Acta*, vol. 268, pp. 435–447, Apr. 2018.
- [16] J. Krysa *et al.*, “Self-organized transparent 1D TiO₂ nanotubular photoelectrodes grown by anodization of sputtered and evaporated Ti layers: A comparative photoelectrochemical study,” *Chem. Eng. J.*, vol. 308, pp. 745–753, Jan. 2017.
- [17] C. B. D. Marien, T. Cottineau, D. Robert, and P. Drogui, “TiO₂ Nanotube arrays: Influence of tube length on the photocatalytic degradation of Paraquat,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 194, pp. 1–6, Oct. 2016.
- [18] Z. Yao, C. Wang, Y. Li, and N.-Y. Kim, “AAO-assisted synthesis of highly ordered, large-scale TiO₂ nanowire arrays via sputtering and atomic layer deposition,” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 10, no. 1, p. 166, Dec. 2015.
- [19] N. Liu, X. Chen, J. Zhang, and J. W. Schwank, “A review on TiO₂-based nanotubes synthesized via hydrothermal method: Formation mechanism, structure modification, and photocatalytic applications,” *Catal. Today*, vol. 225, pp. 34–51, Apr. 2014.
- [20] Jingfang Zhou, and Meifang Zhou, and R. A. Caruso*, “Agarose Template for the Fabrication of Macroporous Metal Oxide Structures,” 2006.
- [21] A. Sadeghzadeh Attar and Z. Hassani, “Fabrication and Growth Mechanism of Single-crystalline Rutile TiO₂ Nanowires by Liquid-phase Deposition Process in a Porous Alumina Template,” *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 31, no. 8, pp. 828–833, Aug. 2015.
- [22] F. Keller, M. S. Hunter, and D. L. Robinson, “Structural Features of Oxide Coatings on Aluminum,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 100, no. 9, p. 411, Sep. 1953.
- [23] H. Masuda and K. Fukuda, “Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a Two-Step Replication of Honeycomb Structures of Anodic Alumina,” *Science (80-.)*, vol. 268, no. 5216, pp. 1466–1468, Jun. 1995.
- [24] D. Gong *et al.*, “Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation,” *J. Mater. Res.*, vol. 16, no. 12, pp. 3331–3334, Dec. 2001.
- [25] J. M. Macak and P. Schmuki, “Anodic growth of self-organized anodic TiO₂ nanotubes in viscous electrolytes,” *Electrochim. Acta*, vol. 52, no. 3, pp. 1258–1264, Nov. 2006.
- [26] K. S. Raja, M. Misra, and K. Paramguru, “Formation of self-ordered nanotubular structure of anodic oxide layer on titanium,” *Electrochim. Acta*, vol. 51, no. 1, pp. 154–165, Oct. 2005.
- [27] J. M. Macák, H. Tsuchiya, and P. Schmuki, “High-Aspect-Ratio TiO₂ Nanotubes by Anodization of Titanium,” *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 44, no. 14, pp. 2100–2102, Mar. 2005.

- [28] J. M. Macak, H. Tsuchiya, L. Taveira, S. Aldabergerova, and P. Schmuki, "Smooth Anodic TiO₂ Nanotubes," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 44, no. 45, pp. 7463–7465, Nov. 2005.
- [29] M. Paulose *et al.*, "Anodic Growth of Highly Ordered TiO₂ Nanotube Arrays to 134 μm in Length," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 33, pp. 16179–16184, Aug. 2006.
- [30] Karthik Shankar, Gopal K. Mor, and Adriana Fitzgerald, and C. A. Grimes*, "Cation Effect on the Electrochemical Formation of Very High Aspect Ratio TiO₂ Nanotube Arrays in Formamide–Water Mixtures," 2006.
- [31] Haripriya E. Prakasam, Karthik Shankar, Maggie Paulose, and Oomman K. Varghese, and C. A. Grimes*, "A New Benchmark for TiO₂ Nanotube Array Growth by Anodization," 2007.
- [32] † Maggie Paulose *et al.*, "TiO₂ Nanotube Arrays of 1000 μm Length by Anodization of Titanium Foil: Phenol Red Diffusion," 2007.
- [33] S. P. Albu, A. Ghicov, J. M. Macak, R. Hahn, and P. Schmuki, "Self-Organized, Free-Standing TiO₂ Nanotube Membrane for Flow-through Photocatalytic Applications," *Nano Lett.*, vol. 7, no. 5, pp. 1286–1289, May 2007.
- [34] S. P. Albu, A. Ghicov, J. M. Macak, and P. Schmuki, "250 μm long anodic TiO₂ nanotubes with hexagonal self-ordering," *Phys. status solidi – Rapid Res. Lett.*, vol. 1, no. 2, pp. R65–R67, Mar. 2007.
- [35] D. Regonini, C. R. Bowen, A. Jaroenworuluck, and R. Stevens, "A review of growth mechanism, structure and crystallinity of anodized TiO₂ nanotubes," *Materials Science and Engineering R: Reports*, vol. 74, no. 12, pp. 377–406, Dec-2013.
- [36] R. Beranek *et al.*, "Enhancement and limits of the photoelectrochemical response from anodic TiO₂ nanotubes," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, no. 24, p. 243114, Dec. 2005.
- [37] G. K. Mor, O. K. Varghese, M. Paulose, K. Shankar, and C. A. Grimes, "A review on highly ordered, vertically oriented TiO₂ nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy applications," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 90, no. 14, pp. 2011–2075, Sep. 2006.
- [38] S. K. Mohapatra, M. Misra, V. K. Mahajan, and K. S. Raja, "A novel method for the synthesis of titania nanotubes using sonoelectrochemical method and its application for photoelectrochemical splitting of water," *J. Catal.*, vol. 246, no. 2, pp. 362–369, Mar. 2007.
- [39] D. J. Griffiths and C. Inglefield, *Introduction to Electrodynamics*, vol. 73. 2005.
- [40] A. F. Cipriano, C. Miller, and H. Liu, "Anodic growth and biomedical applications of TiO₂ nanotubes," *J. Biomed. Nanotechnol.*, vol. 10, no. 10, pp. 2977–3003, Oct. 2014.
- [41] Š. Paušová, Š. Kment, M. Zlámal, M. Baudys, Z. Hubička, and J. Krýsa, "Transparent Nanotubular TiO₂ Photoanodes Grown Directly on FTO Substrates," *Molecules*, vol. 22, no. 5, p. 775, May 2017.
- [42] Z. Ma, J. Gao, X. Wu, Y. Xie, H. Yuan, and Y. Shi, "Preparation of Well-Aligned TiO₂ Nanotubes with High Length-Diameter Aspect Ratio by Anodic Oxidation Method," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 18, no. 8, pp. 5810–5816, Aug. 2018.

- [43] L. Giorgi *et al.*, "Electrochemical synthesis of self-organized TiO₂ crystalline nanotubes without annealing.," *Nanotechnology*, vol. 29, no. 9, p. 095604, Mar. 2018.
- [44] R. Aguirre *et al.*, "Formation of nanotubular TiO₂ structures with varied surface characteristics for biomaterial applications.," *J. Biomed. Mater. Res. A*, vol. 106, no. 5, pp. 1341–1354, May 2018.
- [45] J. Naduvath, P. Bhargava, and S. Mallick, "Mechanism of titania nanograin formation during anodization," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 626, pp. 15–19, Apr. 2015.
- [46] W. Jun and L. Zhiqun, "Anodic formation of ordered TiO₂ nanotube arrays: Effects of electrolyte temperature and anodization potential," *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 10, pp. 4026–4030, Mar. 2009.
- [47] K. Kant and D. Losic, "A simple approach for synthesis of TiO₂ nanotubes with through-hole morphology," *Phys. Status Solidi - Rapid Res. Lett.*, vol. 3, no. 5, pp. 139–141, Jul. 2009.
- [48] D. McKee, A. Thoma, K. Bailey, and J. Fish, "A review of hydrofluoric acid burn management," *Canadian Journal of Plastic Surgery*, vol. 22, no. 2. SAGE Publications, pp. 95–98, 2014.
- [49] S. Banerjee, S. K. Mohapatra, M. Misra, and I. B. Mishra, "The detection of improvised nonmilitary peroxide based explosives using a titania nanotube array sensor," *Nanotechnology*, vol. 20, no. 7, p. 075502, Feb. 2009.
- [50] L. Huang, F. Peng, H. Yu, H. Wang, J. Yang, and Z. Li, "The influence of ultrasound on the formation of TiO₂ nanotube arrays," *Mater. Res. Bull.*, vol. 45, no. 2, pp. 200–204, Feb. 2010.
- [51] D. Leštan, C. ling Luo, and X. dong Li, "The use of chelating agents in the remediation of metal-contaminated soils: A review," *Environ. Pollut.*, vol. 153, no. 1, pp. 3–13, May 2008.
- [52] D. Eatough, "Calorimetric determination of equilibrium constants for very stable metal-ligand complexes," *Anal. Chem.*, vol. 42, no. 6, pp. 635–639, May 1970.
- [53] R. M. Smith and A. E. Martell, "Critical stability constants, enthalpies and entropies for the formation of metal complexes of aminopolycarboxylic acids and carboxylic acids," *Sci. Total Environ.*, vol. 64, no. 1–2, pp. 125–147, Jun. 1987.
- [54] D. Baron and J. G. Hering, "Analysis of Metal-EDTA Complexes by Electrospray Mass Spectrometry," *J. Environ. Qual.*, vol. 27, no. 4, p. 844, 1998.
- [55] R. Buffa, J. Běťák, S. Kettou, M. Hermannová, L. Pospíšilová, and V. Velebný, "A novel DTPA cross-linking of hyaluronic acid and metal complexation thereof," *Carbohydr. Res.*, vol. 346, no. 13, pp. 1909–1915, Sep. 2011.
- [56] J. Sorvari and M. Sillanpiti, "INFLUENCE OF METAL COMPLEX FORMATION ON HEAVY METAL AND FBEE EDTA AND DTPA ACUTE TOXICITY DETERMINED BY DAPHNL4 MAGNA," *Chemosphere*, vol. 33, no. 6, pp. 119–127, 1996.
- [57] D. Yu, S. Zhang, X. Zhu, H. Ma, H. Han, and Y. Song, "Simulation of anodizing current-time curves and morphology evolution of TiO₂ nanotube arrays," *J.*

Solid State Electrochem., vol. 18, no. 9, pp. 2609–2617, Sep. 2014.

- [58] X. Wang, S. Zhang, and L. Sun, “A Two-step anodization to grow high-aspect-ratio TiO₂ nanotubes,” 2011.
- [59] R. V Chernozem, M. A. Surmeneva, and R. A. Surmenev, “Influence of Anodization Time and Voltage on the Parameters of TiO₂ Nanotubes Related content Influence of Anodization Time and Voltage on the Parameters of TiO₂ Nanotubes.”
- [60] F. Tian, Y. Zhang, J. Zhang, and C. Pan, “Raman Spectroscopy : A New Approach to Measure the Percentage of Anatase TiO₂ Exposed (001) Facets,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 001, pp. 7515–7519, 2012.
- [61] R. Hang *et al.*, “Fabrication of Ni-Ti-O nanotube arrays by anodization of NiTi alloy and their potential applications,” 2014.