

RICARDO ARDITTI

Estudo da formação e auto-organização de nanotubos de TiO₂ produzidos por anodização

Trabalho de formatura apresentado ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade de São Paulo para obtenção do título de bacharel em Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Cesar Roberto de Farias Azevedo

São Paulo
(2017)

Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais da
Escola Politécnica da USP

RICARDO ARDITTI

Estudo da formação e auto-organização de nanotubos de TiO₂ produzidos por anodização

Trabalho de formatura apresentado ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade de São Paulo para obtenção do título de bacharel em Engenharia de Materiais

Área de concentração: nanotubos, titania, eletroquímica, anodização, síntese.

Orientador: Prof. Dr. Cesar Roberto de Farias Azevedo

São Paulo
(2017)

Nome: ARDITTI, Ricardo

Título: Estudo da formação e auto-organização de nanotubos de TiO₂ produzidos por anodização

Trabalho de formatura apresentado ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade de São Paulo para obtenção do título de bacharel em Engenharia de Materiais

Banca Examinadora

Prof. Dr. Cesar Roberto de Farias Azevedo Universidade de São Paulo

Prof.^a Dr.^a Inés Pereyra Universidade de São Paulo

Prof. Dr. Hercílio Gomes de Melo Universidade de São Paulo

Aos meus pais, Roberto e Bety.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Cesar Roberto de Farias Azevedo pela orientação no trabalho e apoio.

À Prof.^a Dr.^a Inés Pereyra pela co-orientação durante a iniciação científica, por todas as discussões interessantes e disponibilização do laboratório para o procedimento experimental deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Henrique Eisi Toma pela orientação na iniciação científica, que foi a inspiração para este trabalho.

Aos amigos Robson Raphael Guimarães, André Luis Araújo Parussulo e Pamella Arruda por todos os ensinamentos e contribuições.

Aos técnicos Adir Jose Moreira e José Veríssimo S. dos Santos pela caracterização utilizando MEV.

Aos meus avós, pais e irmão por todo o apoio.

RESUMO

ARDITTI, R., **Estudo da formação e auto-organização de nanotubos de TiO₂ produzidos por anodização**. 2017. 91 p. Trabalho de Conclusão de Curso – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017.

Nanotubos de TiO₂ possuem aplicações em diversas áreas, desde células solares sensibilizadas por corante até fotocatálise. Em geral, são produzidos por anodização de substratos de Ti em solução orgânica fluoretada. Poucos estudos foram realizados sobre as etapas iniciais de formação destes nanomateriais. Foram realizadas anodizações por períodos curtos com o objetivo de estudar a formação destes nanomateriais. A partir de caracterizações de MEV propõe-se uma interpretação autoral para o perfil da curva densidade de corrente x tempo obtida tipicamente no processo de anodização. Uma compreensão mais aprofundada do processo de formação e auto-organização destes nanomateriais permite a proposição de soluções inovadoras no processo de síntese a fim de facilitar a produção de dispositivos mais eficientes.

Palavras-chave: nanotubos, titania, eletroquímica, anodização, síntese.

ABSTRACT

ARDITTI, R., **Estudo da formação e auto-organização de nanotubos de TiO₂ produzidos por anodização**. 2017. 91 p. Trabalho de Conclusão de Curso – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017.

TiO₂ nanotubes have applications in many areas, from dye-sensitized solar cells to photocatalysis. In general, they are produced by anodizing Ti substrates in an organic media containing fluoride. Few studies have been carried out on the initial stages of formation of these nanomaterials. Anodizations were performed for short periods to study the formation of these nanomaterials. Supported by SEM characterizations, an authorial interpretation is proposed for the profile of the current density x time curve typically obtained in the anodization process. A deeper understanding of the process of formation and self-organization of these nanomaterials allows the proposition of innovative solutions in the synthesis process to facilitate the production of more efficient devices.

Keywords: nanotubes, titania, electrochemistry, anodization, solar cells, synthesis.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Fontes energéticas no Brasil e no mundo. (GIANSANTI, [s.d.].....	14
Figura 2: Princípios de operação de uma DSC. Figura adaptada de (HAGFELDT et al., 2010).	16
Figura 3: Esquema da condução em nanopartículas com ênfase nos mecanismos de perda de carga. (MACÁK et al., 2005).....	17
Figura 4: Bandas de energia em (a) um semicondutor e (b) um metal. (BONELLI, 2013).....	19
Figura 5: Espectro solar por comprimento de onda antes e depois de passar pela atmosfera. (BONELLI, 2013)	20
Figura 6: Eficiência de fotoconversão do TiO ₂ puro e de dois corantes utilizados em DSCs: o N3 e o Black dye. (BONELLI, 2013).....	21
Figura 7: Princípios de operação e diagramas de nível de energia em DSCs. S representa o corante N ₃ e R/R ⁻ representa o par redox I ⁻ /I ₃ ⁻ . (PARUSSULO, 2013).....	23
Figura 8: Mecanismos envolvendo a transferência de elétrons em DSCs: em cada etapa por nível de energia e tensão (acima) e tempo necessário para que ocorram (abaixo). Em verde, processos necessários e favoráveis ao funcionamento da célula solar e em vermelho os prejudiciais. (HAGFELDT et al., 2010).....	24
Figura 9: esquema de anodização do Ti indicando o cátodo, o ânodo e as cargas. (BONELLI, 2013)	26
Figura 10: crescimento de nanotubos pelo modelo (a) field assisted dissolution e (b) flow assisted mechanism. (REGONINI et al., 2013)	28
Figura 11: MEV de NTs de TiO ₂ , revelando (a) topo aberto e (b) base fechada. (XIE; BLACKWOOD, 2010).....	29
Figura 12: Montagem em 3D do formato de um nanotubo de TiO ₂ apoiada por MEV em diverentes comprimentos. As barras de escala têm 200nm. Dependência do comprimento dos NTs formados em função do tempo de anodização. (LAMBERTI et al., 2013).....	30
Figura 13: Curva J x t do processo de anodização para diferentes [NH ₄ F]. (XIE; BLACKWOOD, 2010).....	32
Figura 14: Relação entre a concentração de fluoreto com o diâmetro externo e o comprimento dos NTs obtidos por (XIE; BLACKWOOD, 2010).	33
Figura 15: Diâmetro externo e comprimento dos NTs em função da temperatura nos casos low F ⁻ (à esquerda) e high F ⁻ (à direita). Em high F ⁻ não há formação de NTs acima de 30°C. (XIE; BLACKWOOD, 2010)	34
Figura 16: Relação entre a tensão de anodização com o comprimento e diâmetro externo dos NTs em solução low F ⁻ . Todas as anodizações foram realizadas por 1h. (XIE; BLACKWOOD, 2010).....	35
Figura 17: Relação entre a razão r _e /r _c e a temperatura para 3 concentrações diferentes de fluoreto, incluindo low F ⁻ e high F ⁻ . (XIE; BLACKWOOD, 2010).....	37

Figura 18: Realção da taxa de crescimento de nanotubos com a temperatura do eletrólito (low F^-) e com a concentração de fluoreto para o eletrólito a 40°C. (XIE; BLACKWOOD, 2010).....	38
Figura 19: Separação da camada de NTs do substrato de Ti pelo princípio da delaminação mecânica. Figura adaptada de (LIU et al., 2012).	39
Figura 20: Separação da camada de NTs do substrato de Ti pelo princípio da regulação de parâmetros físicos. Figura adaptada de (LIU et al., 2012). ..	41
Figura 21: (a) Primeira e (b) Segunda anodização, (c) tratamento térmico para promover a cristalização do TiO_2 , (d) terceira anodização (e) destaque dos nanotubos. Figura adaptada de (LI; XIE; ADAMS, 2012).	42
Figura 22: Separação da camada de NTs do substrato de Ti pelo princípio da separação química. Figura adaptada de (LIU et al., 2012).	43
Figura 23: Separação da camada de NTs do substrato de Ti pelo princípio da dissolução seletiva ou corrosão por ICP. Figura adaptada de (LIU et al., 2012).	44
Figura 24: fases cristalinas do TiO_2 : rutilo (acima) e anatase (abaixo). (PARUSSULO, 2013).....	46
Figura 25: Curva $J \times t$ típica de um processo de anodização utilizado para produzir NTs. Estão indicados os tempos (A) 2.75 s, (B) 4.5 s, (C) 10.5 s, (D) 21.5 s e (E) 120 s nos quais a anodização foi interrompida	52
Figura 26: MEV do topo dos NTs com (A) 2.75 s, (B) 4.5 s, (C) 10.5 s, (D) 21.5 s e (E) 120 s de anodização.	55
Figura 27: MEV do topo dos NTs com (A) 2.75 s, (B) 4.5 s, (C) 10.5 s, (D) 21.5 s e (E) 120 s de anodização.	56
Figura 28: MEV em vista lateral com (A) 2.75 s, (B) 4.5 s, (C) 10.5 s, (D) 21.5 s e (E) 120 s de anodização. Em (D) 3 NTs, indicado por setas são descontinuados.	59
Figura 29: Comprimento dos nanotubos em função do tempo de anodização em eletrólito de etilenoglicol + 2,56% em volume de água DI e 0,146 mol de fluoreto de amônio por litro de solução sob tensão de 80 V e temperatura de 25°C.	62
Figura 30: Curva $J \times t$ típica de um processo de produção de NTs por anodização, separada em 3 etapas de acordo com a interpretação tradicional: (I) espessamento da camada de óxido, (II) formação e crescimento dos poros e (III) manutenção do crescimento dos NTs e da camada barreira.	63
Figura 31: Curva $J \times t$ típica de um processo de anodização dividida em 3 etapas diferentes da interpretação tradicional. Estão indicados os tempos (A) 2.75 s, (B) 4.5 s, (C) 10.5 s, (D) 21.5 s e (E) 120 s em que o processo de anodização foi interrompido.	65
Figura 32: Parâmetros J^* , t_0 e t'_{II} da curva $J \times t$, que devem ser obtidos de medidas experimentais	68
Figura 33: (A) Plotagem dos dados, (B) subtrai-se J_{III} de J e fit com a curva, (C) Curvas J^- , J^+ , $J^+ + J^-$ e J^-	70

Figura 34: Base de NTs produzidos por anodização sob 80V (A) em eletrólito novo durante 10.5 s (etapa II) e magnificação de 120000 x e (B) em eletrólito envelhecido durante 25 minutos e magnificação de 60000 x após procedimento para abertura da base.	72
Figura 35: classificação de NTs segundo o número de vizinhos: 4 (roxo), 5 (verde), 6 (vermelho), 7 (amarelo), 8 (azul).....	73
Figura 36: Distribuição estatística dos nanotubos com o número de vizinhos.....	75
Figura 37: Diferença morfológica entre nanotubos: (A) hexagonal, (B) hexagonal distorcido e (c) circular.....	75
Figura 38: Montagem contendo nanotubos de diferentes regiões da amostra em diferentes estágios do processo de auto-organização. Em (A) o NT deixa de acompanhar o crescimento dos vizinhos levando a sua (B) redução e (C) crescimento dos vizinhos até (D) o desaparecimento total e expansão dos vizinhos.....	76
Figura 39: Diferenças morfológicas entre nanotubos com 6 vizinhos, podendo ser poligonais ou circulares. Os circulares estão associados a menores diâmetros..	77
Figura 40: Razão entre a quantidade de nanotubos circulares com x vizinhos pela quantidade total de nanotubos com x vizinhos, sendo x = 4, 5, 6, 7 ou 8.....	78
Figura 41: Fit dos pontos para diversos valores de n.....	90
Figura 42: J^+ e $ J^- $ para os diversos valores de n e C. Os valores de C foram definidos pelos fits realizados na Figura 30.	91
Figura 43: $J^+ / J^- $ em função do tempo para n = 2.	93

Lista de Abreviaturas

BL	<i>Blocking Layer</i>
DSC	<i>Dye-sensitized Solar Cell</i>
FF	<i>Fill Factor</i>
FTO	<i>Fluorine doped Tin Oxide</i>
ICP	<i>Inductive Coupled Plasma</i>
IPCE	<i>incident photon to current efficiency</i>
LHE	<i>Light Harvesting Efficiency</i>
LME	Laboratório de Microeletrônica
LQSN	Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NAP-NN	Núcleo de Apoio à Pesquisa em Nanotecnologia e Nanociências
NP	Nanopartícula
NT	Nanotubo
PMT	Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais
USP	Universidade de São Paulo

Sumário

1. INTRODUÇÃO	14
2. OBJETIVO	18
3. INTRODUÇÃO TEÓRICA	19
3.1. Princípios de funcionamento de DSCs	19
3.2. Produção de NTs por anodização	25
3.2.1. Aspectos gerais do processo de anodização	25
3.2.2. Impacto da concentração de NH_4F nos NTs produzidos por anodização	31
3.2.3. Impacto da temperatura nos NTs produzidos por anodização	33
3.2.4. Impacto da diferença de potencial nos NTs produzidos por anodização	35
3.2.5. Fórmulas e modelos envolvendo produção de NTs por anodização	36
3.3. Técnicas de separação nanofilme/substrato	38
3.3.1. Delaminação mecânica	38
3.3.2. Regulagem de parâmetros físicos	40
3.3.3. Separação química	43
3.3.4. Dissolução seletiva ou corrosão por plasma indutivamente acoplado ...	44
3.4. Tratamento térmico, fases cristalinas do TiO_2 e aplicações em DSCs.....	46
3.5. Critérios de análise do desempenho de DSCs.....	47
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	50
4.1. Polimento, limpeza e proteção com apiezon	50
4.2. Preparação do eletrólito	51
4.3. Anodização.....	51
4.4. Abertura da base.....	52
4.5. Caracterização por MEV	53
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	54
5.1. Resultados do experimento 1 - MEV	54
5.2. Discussão dos resultados do experimento 1	59
5.3. Interpretação tradicional da curva $J \times t$	62
5.4. Interpretação alternativa da curva $J \times t$	64
5.5. Modelamento matemático	66
5.6. Resultados do experimento 2 - MEV	71
5.7. Discussão dos resultados do experimento 2 - MEV	74

6. CONCLUSÕES	80
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	81
8. REFERÊNCIAS.....	83
9. APÊNDICES	86
9.1. APÊNDICE A.....	86
9.2. APÊNDICE B.....	87
9.3. APÊNDICE C	92
9.4. APÊNDICE D	93

1. INTRODUÇÃO

Atualmente existe uma grande preocupação em desenvolver tecnologias de geração de energia limpa e renovável em relação à energia proveniente de origem fóssil, tal como a proveniente do petróleo. Várias abordagens estão sendo pesquisadas e utilizadas com sucesso no âmbito da geração de energia, tais como: solar, eólica, hidroelétrica, geotermal, nuclear, entre outras. Cada fonte de energia apresenta suas vantagens e desvantagens, o que gera uma corrida por eficiência e custo benefício.

O gráfico a seguir mostra a distribuição de fontes energéticas primárias utilizadas no Brasil e no mundo.

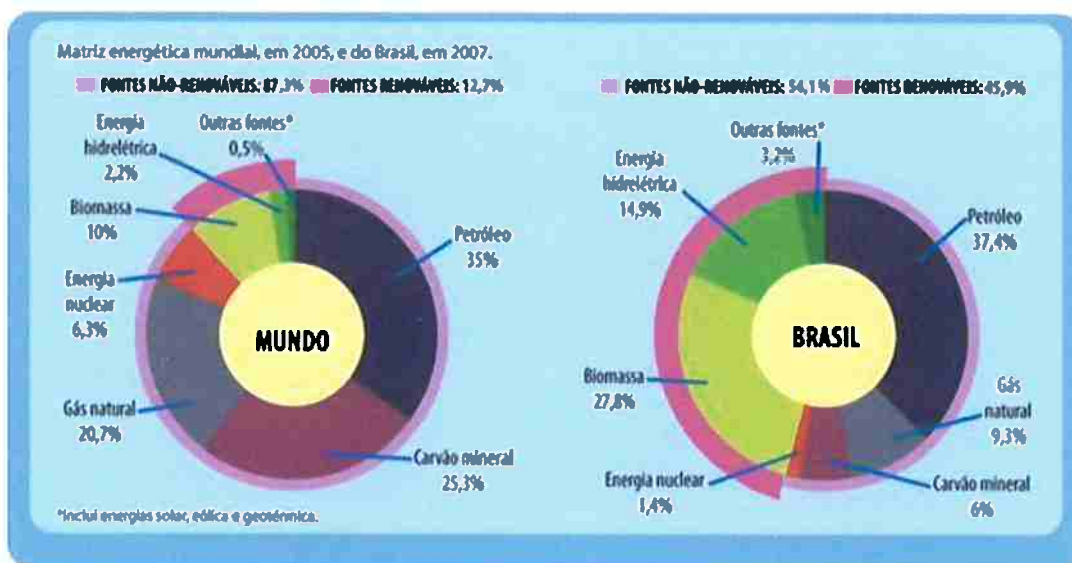


Figura 1: Fontes energéticas no Brasil e no mundo. (GIANSANTI, [s.d.])

Observa-se claramente pela Figura 1 que a matriz energética mundial ainda é composta em sua maioria por fontes não renováveis, sendo que estas representam 87,3%. Ainda neste mesmo gráfico observa-se uma dependência muito grande de fontes de energia provenientes de origem fóssil, representando 81% da energia mundial, o que causa um grande impacto ambiental devido à emissão de gases estufa, responsáveis pelo aquecimento global.

Já o caso do Brasil é bem diferente do quadro mundial. Observa-se que 45,9% da energia produzida provém de fontes renováveis. Tal fato deve-se, principalmente, às condições favoráveis à instalação de hidrelétricas e à grande geração de biomassa no país.

Além dos problemas apontados para as fontes de energia provenientes do petróleo, outras alternativas também apresentam desvantagens. A energia nuclear envolve emissão de carbono, além de geração de resíduos tóxicos e risco de desastres em usinas nucleares tais como ocorreu em Three Mile Island em 1979, Chernobyl em 1986 e Fukushima em 2011. A energia hidrelétrica por sua vez envolve a construção de represas, o que gera áreas de alagamento, provocando inundações de aldeias indígenas e de povoados, além de desequilíbrio à fauna e flora na área alagada e em suas proximidades. Já a energia eólica depende das condições do vento no local, que nem sempre são favoráveis.

Uma aplicação dos nanotubos de TiO_2 é em células solares sensibilizadas por corante (*dye-sensitized solar cells* - DSCs), que são uma alternativa de baixo custo para captação e aproveitamento de energia solar. Estas células solares ganharam grande destaque no meio científico e tecnológico após a obtenção de 7,9% de eficiência por O'Reagan e Grätzel no ano de 1991 e, pela primeira vez, operando a nível molecular, esta célula mostrou estabilidade e eficiência requerida para potenciais aplicações práticas. Esta eficiência foi alcançada principalmente devido à utilização de TiO_2 nanocristalino na fase anatase, acarretando no aumento de três ordens de grandeza na área superficial do eletrodo, o que possibilitou que grande quantidade de corante fosse adsorvida diretamente em sua superfície. Considerando que a eficiência dos dispositivos mais amplamente conhecidos na época, que eram a base de Si e já estavam em etapa mais madura de pesquisa, era de 20 %, uma eficiência de 8 % em uma nova tecnologia pode ser considerada expressiva.

Uma DSC típica (Figura 2) emprega um eletrodo de vidro condutor do tipo FTO ($\text{SnO}_2:\text{F}$) recoberto por um filme de nanopartículas de TiO_2 , conhecido como fotoânodo, onde estão ancorados os corantes sensibilizadores. Esse eletrodo fica em contato com um eletrólito líquido que contém uma espécie mediadora de processos redox (I^-/I_3^-) responsável pela propagação da cadeia de transporte de elétrons até o outro eletrodo de vidro condutor contendo platina para catalisar a redução do I_3^- , formando um dispositivo regenerativo e estável.

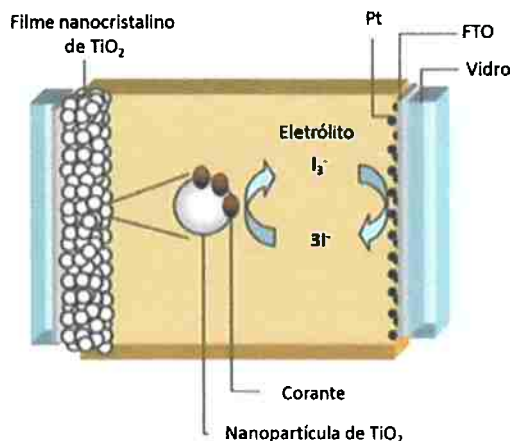


Figura 2: Princípios de operação de uma DSC. Figura adaptada de (HAGFELDT et al., 2010).

Diversas abordagens têm sido realizadas para aumentar o rendimento das DSCs, uma delas é o uso de diferentes tipos de nanoestruturas de TiO_2 , tais como: nanopartículas (NPs), nanotubos (NTs), filmes nanoporosos e monocristais sintéticos e naturais. (MACÁK et al., 2005)

As vantagens de se utilizar NTs de TiO_2 em DSCs em relação a outras estruturas é o fato deles possuírem poucas fronteiras de grão e estarem alinhados em direção ao FTO, provocando um fluxo direcional e rápido dos elétrons em direção ao material condutor. Assim, não só se aumenta a velocidade do transporte de cargas como também se diminui a recombinação destas cargas com o corante excitado ou com o eletrólito ao contrário do que ocorre com as NPs como se observa na Figura 3. (SONG et al., 2013)

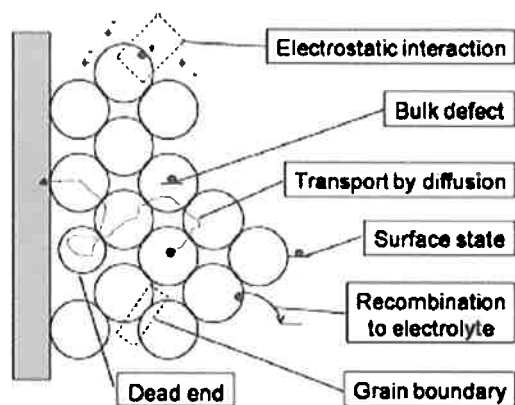


Figura 3: Esquema da condução em nanopartículas com ênfase nos mecanismos de perda de carga. (MACÁK et al., 2005)

Porém a utilização de NTs em DSC tem encontrado alguns problemas quando comparados com filme de nanopartículas de TiO_2 , como: menor fotoabsorção do filme e dificuldade no contato entre os NTs e o FTO, acarretando aumento de resistência nestes filmes.

Vale ressaltar, entretanto, que a alta estabilidade e a reversibilidade do processo de excitação do corante fazem com que, em circuito fechado sob iluminação, o dispositivo constitua um sistema de fotoconversão regenerativo e estável por mais de 20 anos. (HARIKISUN; DESILVESTRO, 2011; HINSCH et al., 2001, 2000)

Além disso, a manufatura em temperatura e pressão ambientes favorecem a produção em massa. E apesar de a eficiência das DSCs ainda não ser superior a de células solares à base de Si, os dispositivos à base de Ti já apresentam algumas vantagens como menor perda de eficiência em luz difusa e em ambientes internos. (LAMBERTI et al., 2013)

2. OBJETIVO

Este trabalho visa à compreensão dos mecanismos de formação e auto-organização de nanotubos de TiO_2 produzidos por anodização de substratos de Ti, de modo a contribuir para que soluções inovadoras no processo de síntese sejam criadas. Com base numa compreensão mais aprofundada do processo de formação e auto-organização, mais trabalhos na área de simulação serão estimulados afim de facilitar a produção de dispositivos mais eficientes que tenham como base os nanotubos de TiO_2 , tal como células solares sensibilizadas por corante.

3. INTRODUÇÃO TEÓRICA

3.1. Princípios de funcionamento de DSCs

O funcionamento das células solares e em particular das DSCs está baseado no efeito fotovoltaico, que consiste no seguinte princípio: quando um fóton atinge um elétron de um semicondutor, ele transfere sua energia para este elétron, caso essa energia seja maior que o gap, o elétron é transferido da banda de valência para a banda de condução, gerando um elétron livre e um buraco. Já em metais não existe gap, por isso há abundância de elétrons livres, como mostra a Figura 4.

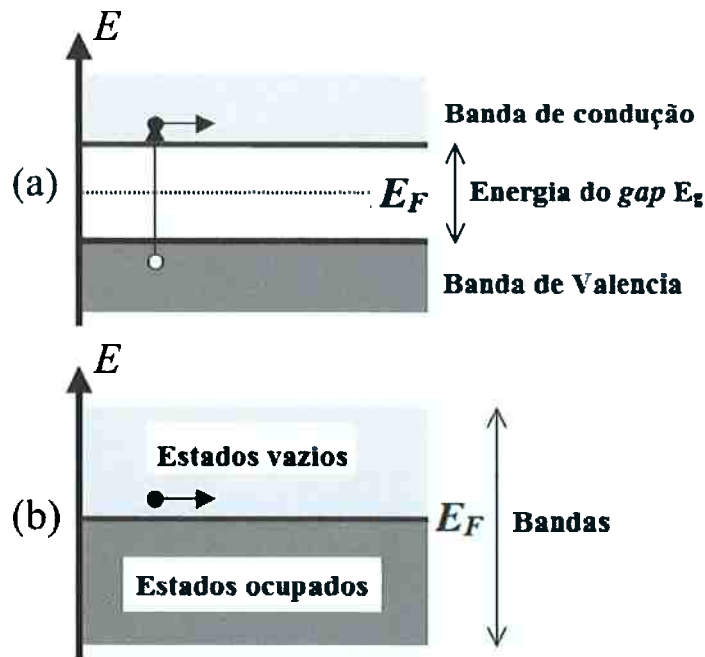


Figura 4: Bandas de energia em (a) um semicondutor e (b) um metal. (BONELLI, 2013)

O material semicondutor utilizado no presente trabalho é o TiO_2 , que por sua vez apresenta um largo gap, da ordem de 3,2 eV. Isto implica que, para ocorrer o efeito fotovoltaico, o fóton que atinge o elétron do semicondutor deve ter energia suficiente para promover o elétron da banda de valência para a banda de condução, e no caso específico do TiO_2 , esta energia deve ser alta, então o semicondutor em questão só aproveita ondas eletromagnéticas de altas frequências, localizadas na faixa do ultravioleta. Observa-se, na Figura 5, corresponde a apenas 5% da luz que

chega à superfície da terra. A Figura 5 mostra a intensidade do espectro solar antes e depois de passar pela atmosfera, de acordo com o comprimento de onda. A região do ultravioleta corresponde a apenas 5% da luz que chega à superfície da terra, restringindo a eficiência máxima de uma célula solar de TiO_2 não sensibilizada por corante.

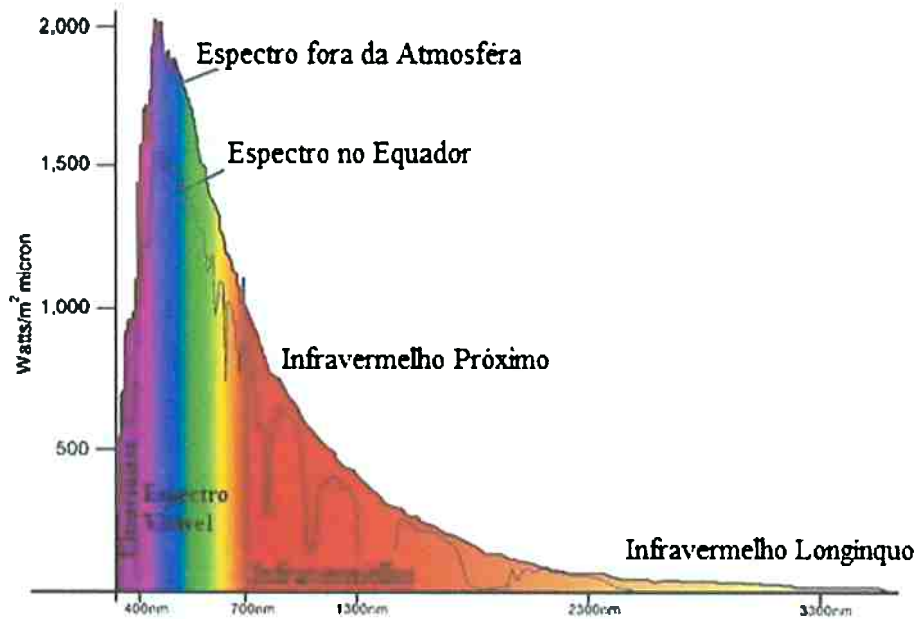


Figura 5: Espectro solar por comprimento de onda antes e depois de passar pela atmosfera. (BONELLI, 2013)

Para melhorar o desempenho da célula solar são utilizados corantes sensibilizadores, que podem aproveitar comprimentos de onda nas faixas do espectro visível e infravermelho, que não são aproveitadas pelo TiO_2 , como mostra a Figura 6.

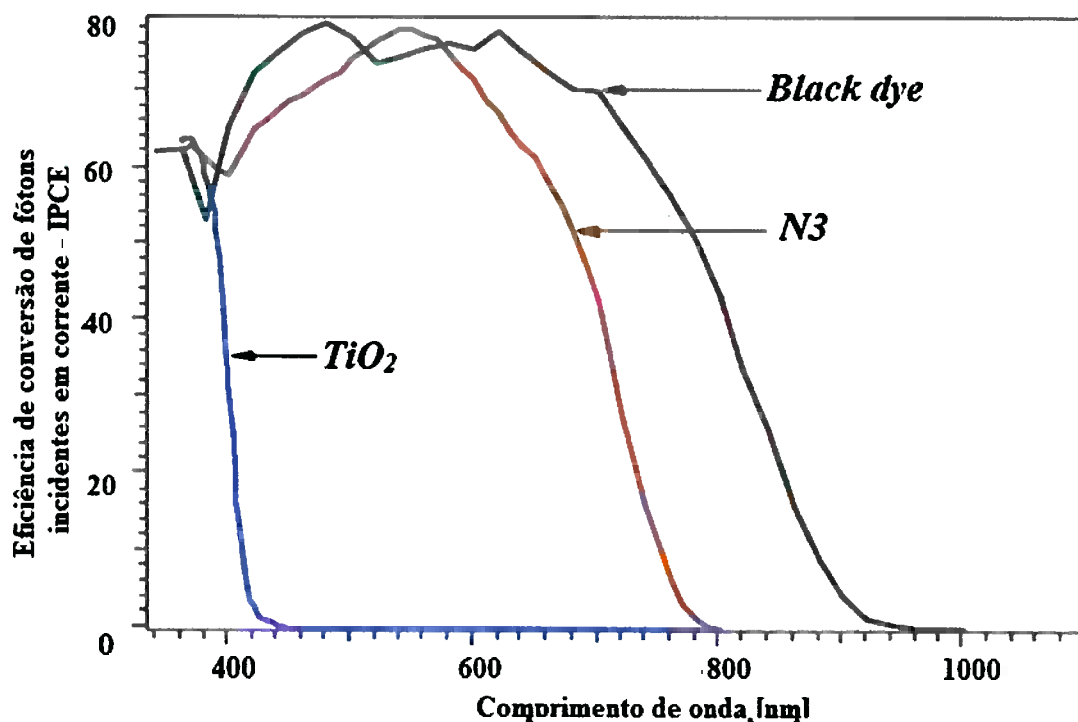
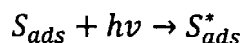


Figura 6: Eficiência de fotoconversão do TiO₂ puro e de dois corantes utilizados em DSCs: o N3 e o Black dye. (BONELLI, 2013)

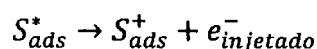
Diversos corantes foram produzidos e testados em DSCs, dos quais três classes se destacam: complexos polipiridinicos de metal de transição d⁶, porfirinas e compostos orgânicos. Os complexos de rutênio, pertencentes à classe dos metais de transição d⁶, vêm apresentando os melhores resultados até o momento.

O aproveitamento da luz pelo corante se dá por um fenômeno conhecido como efeito fotoelétrico, que consiste no seguinte: quando um fóton atinge um elétron do material, se a energia do fóton for maior que a função trabalho do material, este elétron é liberado do mesmo.

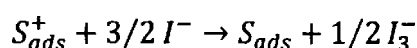
Após a ocorrência do efeito fotoelétrico, o elétron do corante é liberado e o corante fica no estado excitado. Então, o elétron é transferido para a banda de condução do TiO₂, depois transferido para um circuito externo. Após, esta carga segue para o contraeletrodo (cátodo da DSC) fechando o circuito. As reações a seguir, nas quais S_{ads} representa o corante adsorvido, mostram o mecanismo descrito:



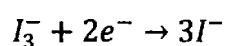
O fóton atinge o corante excitando-o.



O corante fotoexcitado injeta o elétron na banda de condução do TiO₂. O corante fica no estado oxidado.



O iodeto recupera o corante excitado, retornando-o ao seu estado fundamental e transformando-se em triiodeto, que depois irá completar o ciclo de transferência de elétrons no outro eletrodo.



A Figura 7 contém um diagrama explicitando o percurso do elétron na DSC e as várias reações que ocorrem, juntamente com as mudanças de níveis de energia a elas associadas. Observa-se no diagrama que, para o corante funcionar, duas condições são necessárias: a energia do HOMO, estado eletrônico natural do corante, deve estar abaixo do potencial do mediador redox para que este possa promover a redução do corante oxidado. E a outra condição é: a energia do nível eletrônico do corante excitado deve estar acima da energia da banda de condução do TiO₂ para que os elétrons possam ser transferidos para a mesma. (PARUSSULO, 2013)

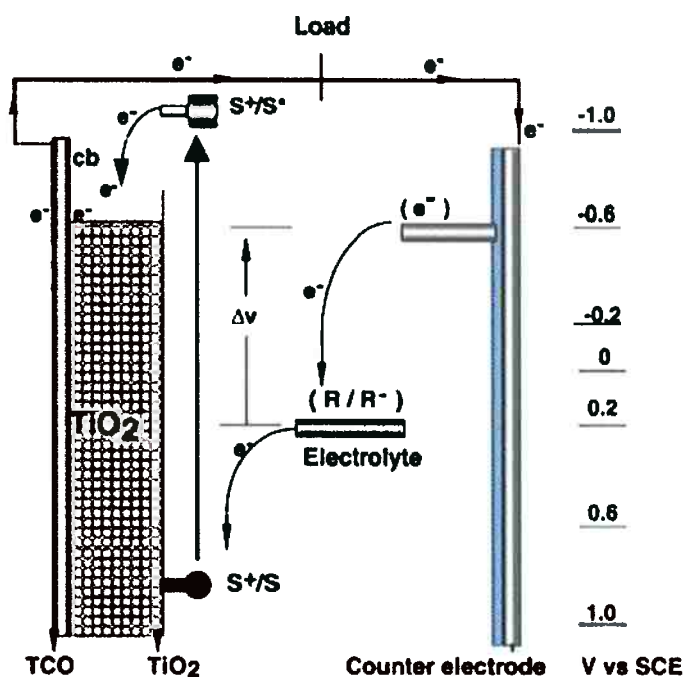


Figura 7: Princípios de operação e diagramas de nível de energia em DSCs. S representa o corante N_3 e R/R^+ representa o par redox I^-/I_3^- . (PARUSSULO, 2013)

Além das características básicas necessárias são desejáveis outras características para aumentar o desempenho das DSCs e sua durabilidade, tais como: forte adsorção no semicondutor; alta absorção de radiação na faixa em que o TiO_2 não absorve, ou seja, no visível e infravermelho próximo; longo tempo de vida do estado excitado; rápida injeção de elétrons na banda de condução do semicondutor; alta estabilidade fotoquímica e reversibilidade eletroquímica. (PARUSSULO, 2013)

A seguir, a Figura 8 mostra os processos que envolvem a transferência de elétrons e o tempo necessário para que ocorram quando uma DSC é iluminada. As setas em verde indicam processos necessários e favoráveis ao funcionamento da DSC, enquanto os processos em vermelho indicam mecanismos prejudiciais ao aproveitamento energético.

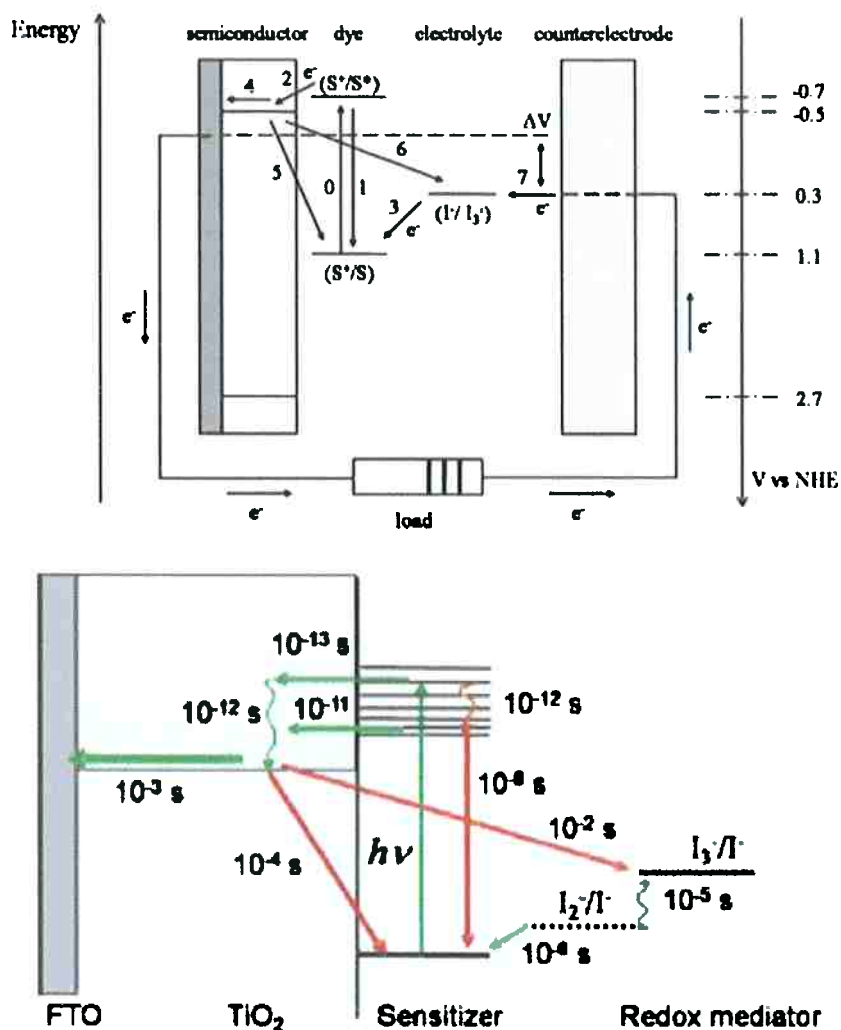


Figura 8: Mecanismos envolvendo a transferência de elétrons em DSCs: em cada etapa por nível de energia e tensão (acima) e tempo necessário para que ocorram (abaixo). Em verde, processos necessários e favoráveis ao funcionamento da célula solar e em vermelho os prejudiciais. (HAGFELDT et al., 2010)

Em primeiro lugar ocorre a excitação do corante, processo representado pelo número 1. No estado excitado o elétron pode ser transferido para a banda de condução do TiO_2 (etapa 2, velocidade 10^{-11} a 10^{-13} s) ou retornar ao estado fundamental através de decaimentos radioativos e não radioativos indesejáveis (etapa 5, velocidade 10^{-8} s). Observa-se que a etapa de transferência para a banda de condução é pelo menos 3 ordens de grandeza mais rápida, sendo portanto favorecida em relação à desativação do estado excitado.

Já na banda de condução, outros 3 processos podem ocorrer com o elétron: passar para o circuito externo (etapa 3, velocidade 10^{-3} s) no qual realizará trabalho,

recombinar com o corante oxidado (etapa 6, velocidade 10^{-4} s) ou recombinar com o mediador oxidado I_3^- (etapa 7, velocidade 10^{-2} s). Como se pode observar pela cor das setas, a etapa 3 é benéfica ao funcionamento da DSC, enquanto as etapas 6 e 7 são malélicas. Como a etapa 3 é uma ordem de grandeza mais rápida que a etapa 7, ela é favorecida. Entretanto, a etapa 6 é somente uma ordem de grandeza mais rápida que a etapa 3, o que em teoria provocaria um rendimento muito baixo da DSC, mas pode-se observar que a regeneração do corante oxidado I^- (etapa 4, velocidade 10^{-6} s) é duas ordens de grandeza mais rápida que a recombinação do elétron com o corante oxidado, portanto a etapa 6 torna-se praticamente desprezível, pois o corante é regenerado pelo mediador mais rapidamente do que pelo elétron na banda de condução. (PARUSSULO, 2013)

Como citado anteriormente o tempo em que o elétron permanece na banda de condução até chegar ao FTO é menor em NTs do que em NPs, ou seja, aumenta-se a velocidade da etapa 3, diminuindo mais ainda a ocorrência das etapas de recombinação 6 e 7, o que justifica sua utilização em DSCs.

3.2. Produção de NTs por anodização

3.2.1. Aspectos gerais do processo de anodização

A produção de NTs é feita por um processo chamado anodização ou oxidação anódica e é conduzida mergulhando uma placa de Ti em solução eletrolítica contendo: etilenoglicol, água DI e fluoreto de amônio (NH_4F). A placa de Ti é utilizada como eletrodo, no caso, o ânodo (polo positivo). O contraeletrodo utilizado é feito de platina, um metal inerte, que serve como cátodo (polo negativo). Em seguida aplica-se uma tensão elétrica durante determinado período de tempo. O processo de anodização nada mais é do que uma eletrólise, como na Figura 9 abaixo.

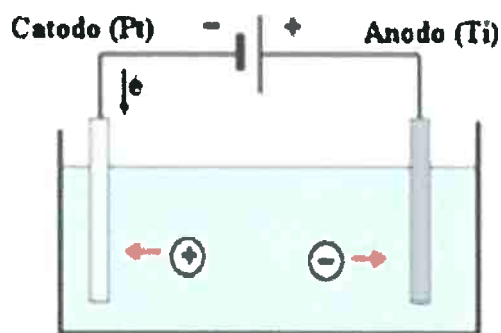
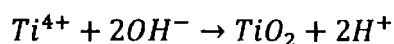


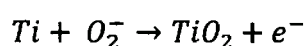
Figura 9: esquema de anodização do Ti indicando o cátodo, o ânodo e as cargas. (BONELLI, 2013)

Ao submeter o sistema à diferença de potencial ocorre oxidação do metal formando uma camada de óxido. A formação de óxido em sistemas de anodização pode ocorrer tanto na interface óxido/eletrólito, em que íons Ti^{4+} migram pela camada de óxido em direção ao eletrólito e reagem com OH^- ou O_2^- em solução, como na interface metal/óxido, em que as espécies OH^- ou O_2^- migram pela camada de óxido e reagem com o metal. Exemplos destas reações são representados:

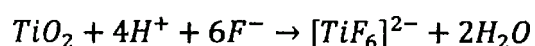
Reação química na interface óxido/eletrólito



Semi-reação de oxidação na interface metal/óxido



Ao mesmo tempo ocorre dissolução do óxido na interface óxido/eletrólito com auxílio do campo elétrico, pois o campo elétrico favorece a polarização da ligação Ti-O, enfraquecendo-a e permitindo que os íons F^- promovam a seguinte reação (BONELLI, 2013):



À camada de óxido formada entre o metal e o eletrólito dá-se o nome camada barreira. O crescimento de nanotubos devido à reação de íons pela camada barreira

é baseado numa versão modificada do regime de campo (elétrico) elevado ou *modified high field regime*, que pressupõe (REGONINI et al., 2013):

i) No caso de crescimento de poros ou tubos a reação predominante de formação de óxido ocorre na interface metal/óxido de modo que a reação na interface óxido/eletrólito é desprezível.

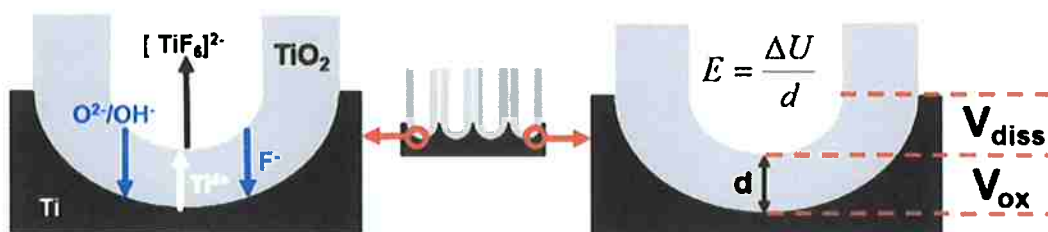
ii) A condutividade de filmes de óxidos tem componentes iônicas ($J_{\text{ânions}}$, $J_{\text{cátions}}$) e eletrônicas ($J_{\text{elétrons}}$) de modo que a densidade de corrente através do óxido é dada pela soma das componentes: $J = J_{\text{ânions}} + J_{\text{cátions}} + J_{\text{elétrons}}$

iii) A taxa determinante depende do movimento de íons no óxido. A densidade de corrente é dada pela expressão: $J = J_0 \cdot \exp(\beta E)$ em que J_0 e β são parâmetros dependentes da T e da natureza do metal e E é a intensidade do campo elétrico no óxido ($10^6 - 10^7$ V/cm).

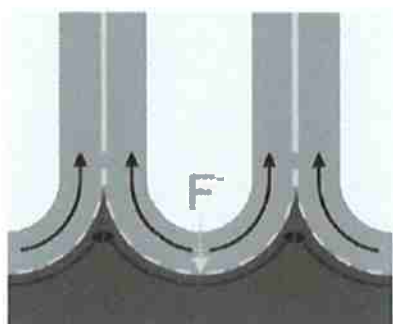
iv) E é calculado pela queda de potencial na camada de óxido de espessura d pela expressão: $E = \Delta U/d = (U - U_0)/d$ em que U é o potencial no eletrodo e U_0 é o potencial na banda plana.

Independentemente de quais são os íons envolvidos na reação predominante de formação de óxido, ocorre inicialmente (tempo próximo de zero) intensa oxidação do metal formando uma camada de óxido (neste período de tempo a taxa de dissolução do óxido é desprezível). Parte-se da oxidação de um metal cuja camada de óxido é muito fina, de modo que inicialmente a taxa de dissolução é desprezível em relação à de oxidação, pois a barreira ao fluxo de íons é muito fina. Tal camada funciona como uma resistência no sistema e o aumento desta camada é responsável pela diminuição brusca da corrente observada na curva $J \times t$, pois o fluxo de íons torna-se restrito na camada de óxido, atingindo um mínimo, cuja interpretação é a de formação de uma camada de óxido de espessura máxima. A seguir a densidade de corrente passa a aumentar até atingir um máximo. A interpretação para esta etapa é que o aumento de corrente se deve à nucleação de poros, que causam uma diminuição na resistência do filme, pois permitem maior mobilidade iônica. O ponto de mínimo indica, além disso, uma alteração no modo em que o óxido formado se movimenta. Antes deste ponto não há deslocamento de óxido vertical uma vez que o estresse mecânico não é tão intenso. Após este ponto, óxido viscoplástico é continuamente empurrado para cima para diminuir o stress na interface metal/óxido. Após atingir o ponto de máximo a densidade de corrente atinge um patamar constante

ou decai. Existem duas interpretações para este estágio. A primeira (*field assisted dissolution*) em que as taxas de formação e de dissolução de óxido se igualam, favorecendo a formação de uma camada barreira de espessura constante como indicado na Figura 10a. A segunda, apoiada pelo fluxo auxiliar (*flow assisted*) em que o óxido é empurrado para cima, mantendo a espessura da camada barreira constante e, portanto, a resistência constante como indicado na Figura 10b. Na opinião dos autores da referência (REGONINI et al., 2013) a segunda é a explicação mais provável. À camada de óxido formada entre o metal e o eletrólito dá-se o nome camada barreira



a) Field assisted dissolution: at stage III of i-t curve $V_{ox} \cong V_{diss}$



b) Flow model mechanism: forming oxide being pushed upwards

Figura 10: crescimento de nanotubos pelo modelo (a) field assisted dissolution e (b) flow assisted mechanism. (REGONINI et al., 2013)

Ressalta-se que muitas perguntas ainda permanecem sem respostas, sendo que vários modelos foram propostos para explicar como se dá a nucleação dos poros e mesmo o crescimento dos tubos. A seguir se abordará o crescimento dos nanotubos sob a perspectiva de (XIE; BLACKWOOD, 2010), que adotaram o modelo *field assisted dissolution* e estudaram os efeitos de diversos parâmetros de anodização na formação e crescimento dos nanotubos.

O processo de anodização do Ti consiste numa competição entre a taxa de dissolução química do TiO_2 (r_c), causada pela presença de fluoreto, e a taxa de

formação eletroquímica (r_e), que abrange a oxidação do Ti e a atuação do campo elétrico induzido, responsável pela dissolução do TiO_2 . As taxas mencionadas relacionam-se com os processos acima. (XIE; BLACKWOOD, 2010)

A razão entre a taxa de formação eletroquímica e a taxa de dissolução química (r_e/r_c), mais do que os valores propriamente ditos de r_e e de r_c , é determinante na iniciação de formação dos NTs, mas os valores propriamente ditos também são importantes, pois influenciam nas dimensões dos NTs formados. Se a razão for menor ou igual a 1, não são formados nanotubos. (XIE; BLACKWOOD, 2010) O valor 1 para esta razão indica que os processos de formação e de dissolução do TiO_2 estão em equilíbrio, não havendo mais formação de NTs (VAENAS et al., 2013), entretanto se a razão é superior a 50 forma-se somente uma compacta camada de óxido sobre a chapa de Ti. O limite superior foi estimado a partir de cálculos e observações experimentais. (XIE; BLACKWOOD, 2010)

Imagens feitas por microscopia eletrônica de varredura revelam um aspecto interessante da morfologia dos nanotubos. Eles apresentam aspecto cilíndrico na camada externa, com diâmetro total aproximadamente constante, mas a abertura interna tem forma cônica, começando por uma base fechada, que abre progressivamente em direção ao topo. Então as características mais determinantes nos nanotubos são o comprimento e o diâmetro externo, uma vez que o diâmetro interno varia ao longo da posição (XIE; BLACKWOOD, 2010). Albu atribuiu o formato cônico à corrosão química. Pode-se observar nas Figura 11 e Figura 12 os aspectos da morfologia dos NTs mencionados

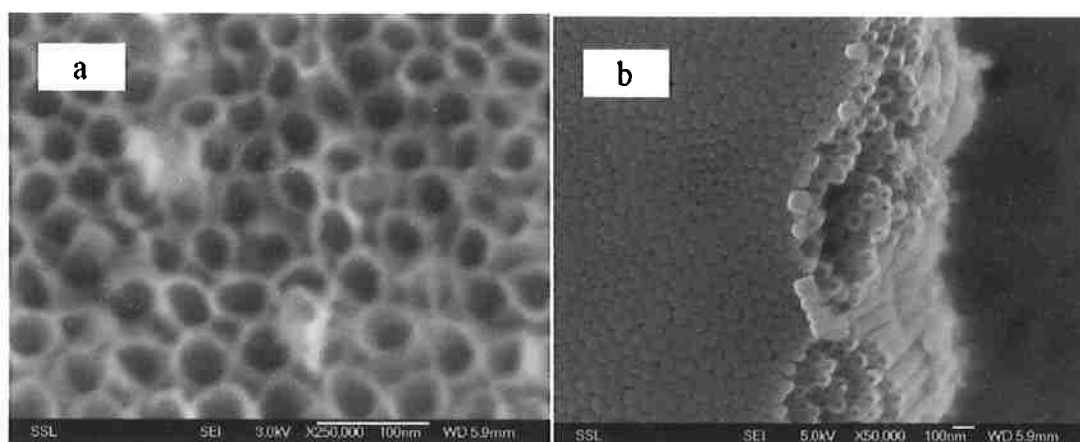


Figura 11: MEV de NTs de TiO_2 , revelando (a) topo aberto e (b) base fechada. (XIE; BLACKWOOD, 2010)

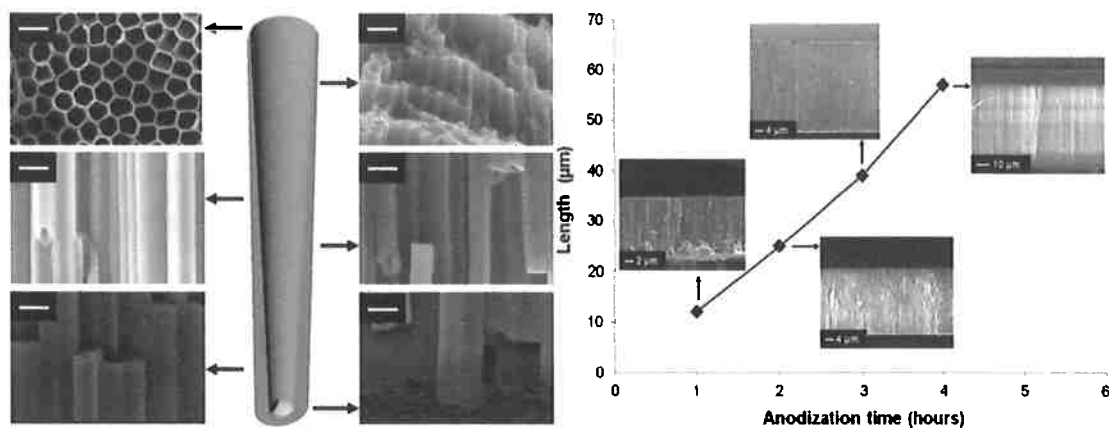


Figura 12: Montagem em 3D do formato de um nanotubo de TiO₂ apoiada por MEV em diferentes comprimentos. As barras de escala têm 200nm. Dependência do comprimento dos NTs formados em função do tempo de anodização. (LAMBERTI et al., 2013)

Um estudo sobre anodização revelou aspectos interessantes quanto às condições em que há ou não formação de nanotubos e sobre sua morfologia e consistiu em variar 3 aspectos envolvidos na reação, um por vez. Estes aspectos foram: concentração de NH₄F, temperatura e diferença de potencial (ΔV). (XIE; BLACKWOOD, 2010) As condições em que há formação ou não de NTs estão sumarizadas na Tabela 1.

Observando-se a Tabela 1 determinou-se outro critério prático para aferir se houve formação ou não de NTs. Junto com as imagens de microscopia realizadas concluiu-se que, se a razão entre a corrente final e a inicial (I_f/I_i) for menor que 0,35 forma-se apenas uma camada de óxido, se a razão for maior do que 0,9 ocorrem apenas perfurações aleatórias na camada de óxido e se o valor estiver entre estes dois limites há formação de NTs. (XIE; BLACKWOOD, 2010)

Tabela 1: Resultados do estudo de formação de NTs sob diferentes concentrações de NH₄F, temperaturas e diferenças de potencial executados por (XIE; BLACKWOOD, 2010). A letra Y indica formação de NTs nas condições especificadas, a letra N indica que não houve formação.

NH ₄ F Conc. (mol dm ⁻³)	T _{anod} (°C)	ΔV _{anod} (V)	t _{anod} (h)	i _{final} /i _{ini}	Nanotube formation
0.01	40	50	2	0.66	Y
0.02	40	50	2	0.68	Y
0.04	40	50	2	0.84	Y
0.09	40	50	2	0.86	Y
0.183	40	50	2	0.92	N
0.183	0	50	2	0.67	Y
0.183	20	50	2	0.70	Y
0.183	30	50	2	0.82	N
0.183	40	50	2	0.92	N
0.183	50	50	2	0.94	N
0.183	70	50	2	0.98	N
0.01	4	50	1	0.09	N
0.01	20	50	1	0.30	N
0.01	40	50	1	0.66	Y
0.01	50	50	1	0.78	Y
0.01	70	50	1	0.85	Y
0.183	40	30	2	0.98	N
0.183	40	50	2	0.92	N
0.183	40	60	2	0.94	N
0.183	40	70	2	0.94	N
0.183	40	110	2	0.96	N
0.01	40	30	1	0.50	Y
0.01	40	50	1	0.66	Y
0.01	40	70	1	0.65	Y
0.01	40	90	1	0.60	Y
0.01	40	110	1	0.75	Y

3.2.2. Impacto da concentração de NH₄F nos NTs produzidos por anodização

O primeiro fator estudado por (XIE; BLACKWOOD, 2010) foi a composição da mistura, mais especificamente a quantidade de NH₄F colocada na solução. O aumento da [NH₄F] aumenta o valor de r_c, ou seja, favorece o aumento da taxa de dissolução química do TiO₂, que é promovida pela presença de F⁻. O aumento da [NH₄F] tende a diminuir ou não modificar o valor de r_e, pois a presença desta espécie não tem relação com a equação de formação de TiO₂. Logo, a razão r_e/r_c irá diminuir ao se adicionar fluoreto.

As condições impostas à anodização foram: temperatura de 40°C, tensão de 50V por 2h e curva de potencial aplicada com rampa de inclinação de 0,25V/s até atingir a tensão final. As soluções utilizadas consistiam de etilenoglicol + 2% em

volume de água e diferentes concentrações variando de 0,01 a 0,183 mol/L. Construiu-se as curvas J x t dos processos de anodização, que estão a seguir.

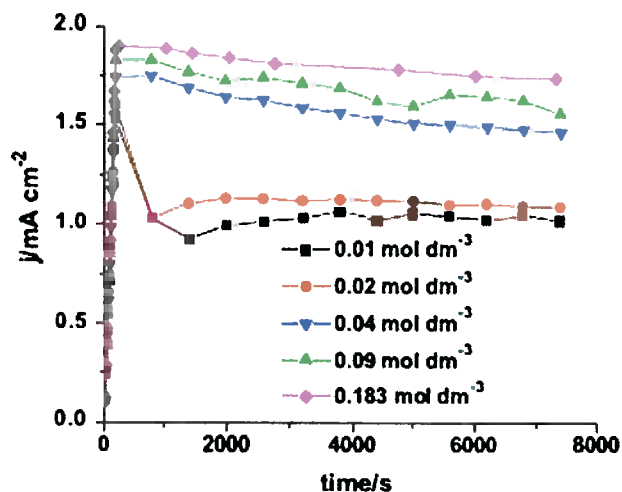


Figura 13: Curva J x t do processo de anodização para diferentes $[\text{NH}_4\text{F}]$. (XIE; BLACKWOOD, 2010)

Observa-se duas regiões distintas no gráfico da Figura 13. A primeira, com concentrações de fluoreto menores ou iguais a 0,02 mol/L apresenta queda brusca de corrente no início do processo, seguida de crescimento suave por vários minutos, até atingir a estabilidade. A queda inicial deve-se à formação de uma camada de óxido sobre a chapa de Ti e o posterior crescimento deve-se à corrosão do óxido pelo fluoreto. (XIE; BLACKWOOD, 2010) A segunda região presente no gráfico, com concentrações acima de 0,04 mol/L, apresenta corrente constante pelos primeiros 10 minutos, seguida de queda suave pelo resto do período.

A partir de imagens de MEV relacionou-se a concentração de fluoreto com as dimensões dos NTs formados e o resultado é mostrado a seguir.

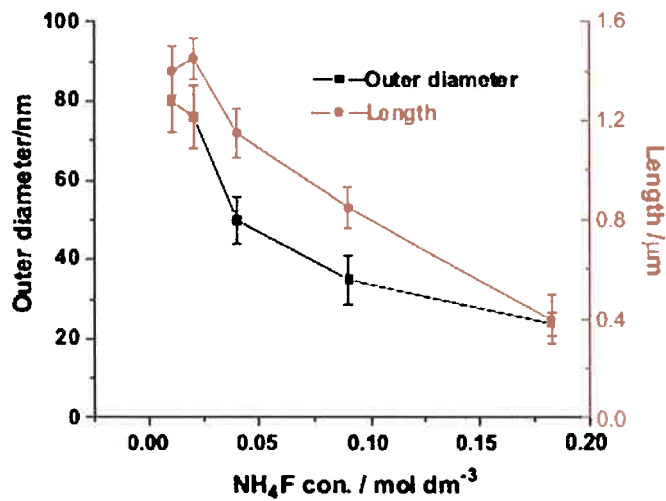


Figura 14: Relação entre a concentração de fluoreto com o diâmetro externo e o comprimento dos NTs obtidos por (XIE; BLACKWOOD, 2010).

Do gráfico conclui-se que, com o aumento da $[NH_4F]$ o diâmetro externo diminui, assim como o comprimento.

Definiu-se no estudo realizado pela referência (XIE; BLACKWOOD, 2010) a solução com concentração de fluoreto igual a 0,01 mol/L como sendo *low F⁻* e a solução com concentração 0,183 mol/L como sendo *high F⁻*.

3.2.3. Impacto da temperatura nos NTs produzidos por anodização

Para estudar o efeito da temperatura na formação de NTs foram utilizadas as soluções *low F⁻* e *high F⁻*. Ambas sob tensão de 50V por 2h.

Observa-se na Tabela 1, que em ambas as soluções a razão l_t/l_i aumenta com o aumento da temperatura, logo a razão r_e/r_c diminui. Sabendo-se que o aumento da temperatura gera aumento no r_c e que o impacto da temperatura é maior neste do que em r_e , entende-se o porquê de a razão diminuir. O efeito da temperatura na morfologia dos NTs é mostrado na Figura 15 para as duas soluções estudadas.

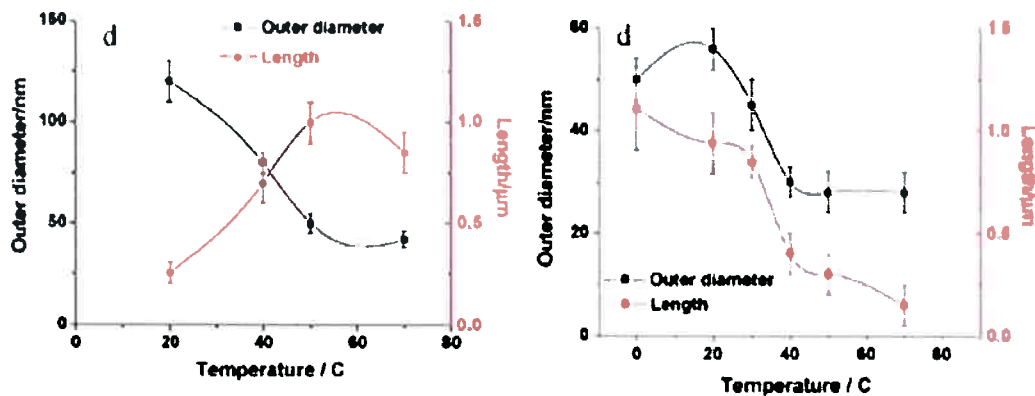


Figura 15: Diâmetro externo e comprimento dos NTs em função da temperatura nos casos *low F* (à esquerda) e *high F* (à direita). Em *high F* não há formação de NTs acima de 30°C. (XIE; BLACKWOOD, 2010)

Observou-se que, para *low F*, as curvas $J \times t$ mantêm a forma (XIE; BLACKWOOD, 2010), sempre apresentando um mínimo e, portanto, há formação de camada de óxido sobre o Ti (as curvas não foram apresentadas no artigo, logo não estão apresentadas no presente trabalho).

A partir do gráfico da esquerda na Figura 15, conclui-se que com aumento da temperatura o comprimento dos NTs aumenta até 50°C e depois permanece constante, já o diâmetro externo diminui. Ainda neste caso, para temperaturas menores ou iguais a 20°C a razão entre as correntes foi menor que 0,35 e não houve formação de NTs.

No caso de *high F* as curvas $J \times t$ também mantiveram a forma (XIE; BLACKWOOD, 2010), indicando que não há formação da camada de óxido sobre o Ti (as curvas não foram apresentadas no artigo, logo estão apresentadas no presente trabalho).

Quanto à morfologia, tanto o diâmetro externo quanto o comprimento diminuem com aumento da temperatura e acima de 30°C não se observa formação de NTs de acordo com a Figura 15.

3.2.4. Impacto da diferença de potencial nos NTs produzidos por anodização

A última variável envolvida no estudo de (XIE; BLACKWOOD, 2010) foi a diferença de potencial aplicada. As condições do experimento foram: uso das soluções *low F*- e *high F*-, com tempos de anodização 1h e 2h respectivamente.

O aumento da diferença de potencial (ΔV) não muda o valor de r_c , mas aumenta o valor de r_e , pois está relacionado à formação de íons Ti^{4+} , que serão utilizados na produção de óxido. O processo de crescimento de NTs é limitado pelo transporte de massa. (XIE; BLACKWOOD, 2010) Como se pode observar na tabela, houve formação de NTs em todas as diferenças de potencial para a solução *low F*- e o impacto do aumento desta variável foi um crescimento linear com relação ao diâmetro externo e comprimento como mostra a Figura 16. Entretanto, para a solução *high F*- não houve formação de NTs em nenhuma das circunstâncias estudadas.

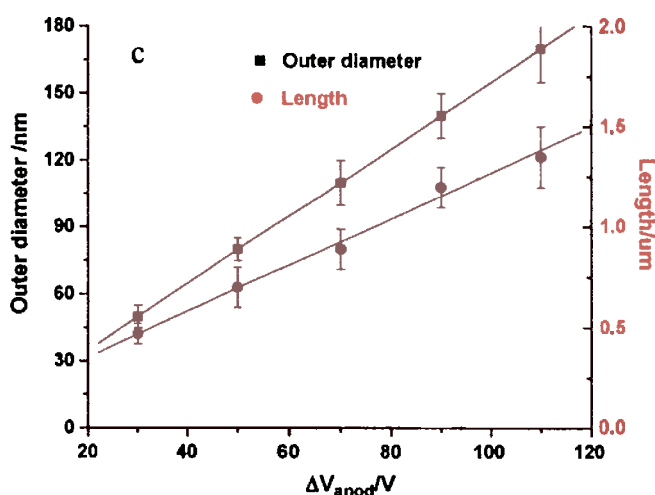


Figura 16: Relação entre a tensão de anodização com o comprimento e diâmetro externo dos NTs em solução *low F*-. Todas as anodizações foram realizadas por 1h. (XIE; BLACKWOOD, 2010)

Conclui-se então, que a diferença de potencial não apresenta papel determinante no que consta a formação ou não de NTs, mas influência nas dimensões dos NTs obtidos.

A partir deste estudo é importante notar que: a $[NH_4F]$ e a temperatura tem maior impacto em r_c do que em r_e ; eletrólitos contendo baixas concentrações de fluoreto são bons para iniciar a formação de NTs, entretanto pode-se formar uma camada contínua de óxido sobre os mesmos e que altas temperaturas não são

benéficas para iniciar a formação de NTs, mas auxiliam no aumento da taxa de crescimento. (XIE; BLACKWOOD, 2010)

3.2.5. Fórmulas e modelos envolvendo produção de NTs por anodização

A seguir são apresentadas as equações para as taxas envolvidas na oxidação anódica. A equação 1 para r_c de acordo com (XIE; BLACKWOOD, 2010) é:

Equação 1
$$r_c = A \cdot [F^-] \cdot e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)}$$

Na equação 1, assumiu-se que a taxa de dissolução química do TiO_2 pelos íons fluoreto apresenta dependência linear em relação à concentração de tal íon e dependência exponencial da temperatura, de acordo com a fórmula de Arrhenius. Na equação, A é o fator pré-exponencial; $[F^-]$ é a concentração molar de fluoreto; E_a é a energia de ativação em J/mol; R é a constante dos gases, que vale 8,31J/mol.K e T é a temperatura em K.

A Equação 2 para r_e de acordo com (XIE; BLACKWOOD, 2010) é:

Equação 2
$$r_e = D_T \cdot [F^-]^n$$

A Equação 2 fornece o valor da taxa de formação eletroquímica (r_e), que abrange a oxidação do Ti e a atuação do campo elétrico induzido, responsável pela corrosão do TiO_2 . D_T é o coeficiente de difusão em uma temperatura T; $[F^-]$ é a concentração molar de fluoreto e n é uma constante. Sabe-se que o impacto da $[F^-]$ é maior em r_c do que em r_e , portanto n tem um valor menor do que 1.

O coeficiente de difusão (D_T) de um íon num solvente, por sua vez, é linearmente dependente da temperatura de acordo com a equação de Einstein-Stokes (Equação 3):

Equação 3
$$D_T = \frac{T \cdot \mu_T}{298 \cdot \mu_0} \cdot D_0$$

Na Equação 3, T é a temperatura; μ_T e μ_0 são as viscosidades dinâmicas do solvente na temperatura de anodização e a 298K, respectivamente; D_0 é o coeficiente de difusão a 298K, que vale $1,3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$. (XIE; BLACKWOOD, 2010)

Para íons fluoreto em soluções eletrolíticas aquosas, o gráfico de D_T por T tem inclinação 3. (XIE; BLACKWOOD, 2010) Unindo esta informação à equação 3 e substituindo na equação 2 obtem-se a Equação 4:

Equação 4
$$r_e = \frac{3 \cdot T \cdot D_0}{298} \cdot [F^-]^n$$

Os seguintes valores foram escolhidos para as constantes mencionadas: $A=10^6$; $E_a = 5,3 \cdot 10^4 \text{ J/mol}$ e $n = 0,2$. Tais valores foram escolhidos de modo que as condições experimentais em que os NTs começaram a ser formados correspondam a uma razão de r_e/r_c próximo de 1,4. Nota-se ainda que os valores escolhidos apresentam magnitudes razoáveis considerando seus significados físicos. (XIE; BLACKWOOD, 2010)

A partir das equações obtidas para r_e , r_c e considerando os valores das constantes escolhidos apresenta-se o gráfico da Figura 17 (XIE; BLACKWOOD, 2010), que relaciona o valor da razão r_e/r_c em função da temperatura para 3 concentrações diferentes de fluoreto.

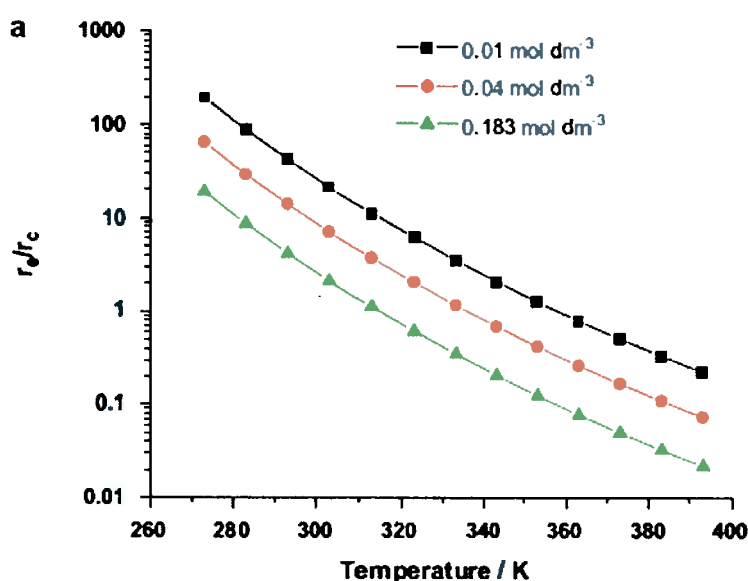


Figura 17: Relação entre a razão r_e/r_c e a temperatura para 3 concentrações diferentes de fluoreto, incluindo *low F* e *high F*.(XIE; BLACKWOOD, 2010)

A simulação também é útil para estimar condições ótimas para o crescimento de NTs. Na Figura 18 se observa que há um ponto de crescimento ótimo para a temperatura de anodização igual a 60°C considerando solução eletrolítica *low F*. Além disso observa-se um ponto de crescimento ótimo em concentrações de $[\text{NH}_4\text{F}]$ próximas de 0,025 mol/L considerando temperatura de 40°C.

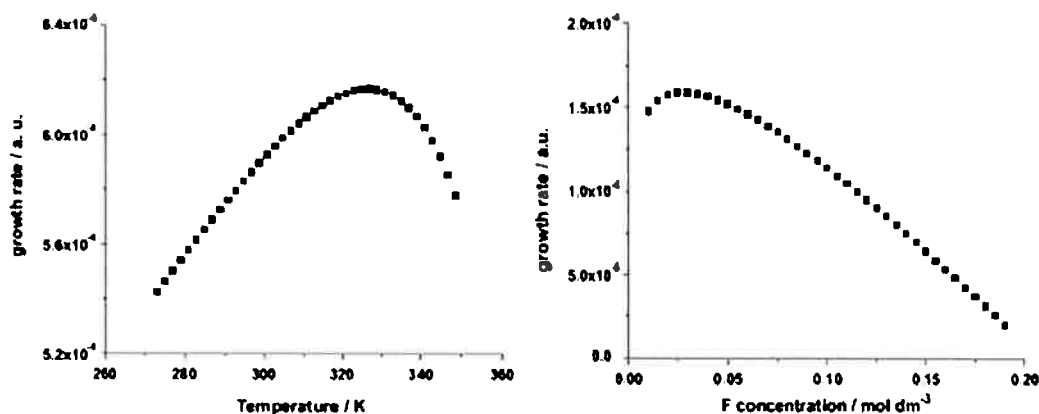


Figura 18: Realção da taxa de crescimento de nanotubos com a temperatura do eletrólito (*low F*) e com a concentração de fluoreto para o eletrólito a 40°C. (XIE; BLACKWOOD, 2010)

3.3. Técnicas de separação nanofilme/substrato

Após o processo de anodização, o filme de nanotubos encontra-se aderido ao substrato metálico de Ti. Em todas as aplicações estudadas é necessária uma transferência do filme para um substrato adequado. Na literatura são abordadas diversas técnicas com o objetivo de separar a camada de NTs do substrato de Ti. A seguir serão abordados os princípios de separação mais utilizados (delaminação mecânica, regulação de parâmetros físicos, separação química e dissolução seletiva ou corrosão por plasma indutivamente acoplado) e as principais técnicas envolvidas.

3.3.1. Delaminação mecânica

O princípio de delaminação mecânica pode ser realizado através de duas técnicas: evaporação de solvente e vibração ultrassônica. A Figura 19 apresenta algumas especificações gerais deste tipo de separação.

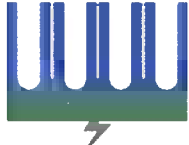

Metodologia	Esquema	Mecanismo	Exemplo	Comentários
Delaminação Mecânica	 Um diagrama esquemático que mostra uma base verde com cinco colunas verticais azuis representando nanotubos. Uma seta verde aponta para cima entre as colunas, indicando a aplicação de uma força mecânica para separar a camada superior.	Separação Mecânica	 Uma fotografia que mostra uma placa amarela sendo dobrada, demonstrando o processo de separação da camada de nanotubos do substrato de titânio.	NTs fechados

Figura 19: Separação da camada de NTs do substrato de Ti pelo princípio da delaminação mecânica.
Figura adaptada de (LIU et al., 2012).

3.3.1.1. Técnica da evaporação de solvente

Como pode ser observado na Figura 19 existem regiões de descontinuidade entre os NTs. A técnica da evaporação de solvente visa aproveitar esta característica morfológica como um meio de destacar a camada de NTs do substrato. A técnica consiste em mergulhar o sistema em água DI (tensão superficial de 71,97dyn/cm a 25°C e 1atm) e metanol (tensão superficial de 22,6dyn/cm a 20°C e 1atm) de modo que possam fluir por estas regiões e remover os íons presentes, provenientes do processo de anodização. A evaporação progressiva e lenta do solvente, em temperatura ambiente, com auxílio da tensão superficial, permite a entrada de ar sob a camada de NTs por esta região interporosa provocando o destacamento da camada de NTs [21]. Também é possível realizar o mesmo procedimento utilizando etanol, cuja tensão superficial é de 22,27dyn/cm a 20°C e 1atm ao invés de metanol. (LAMBERTI et al., 2013)

Muitas vezes o sistema é colocado em ultrassom de baixa intensidade para remover os detritos sobre as aberturas dos NTs.(LIU et al., 2012) Um suave dobramento da placa de Ti também facilita o destaque da membrana.(WANG; LIN, 2008) A membrana é plana quando está molhada e curva-se ao secar em ar, causando trincas e fraturas. Acredita-se que o encurvamento é causado pelas forças de tensão superficial e gradientes de tensão. Para prevenir o encurvamento promove-se uma secagem em ponto supercrítico. (PAULOSE et al., 2007)

3.3.1.2. Técnica da vibração ultrassônica

A técnica de vibração ultrassônica é baseada em efeitos não lineares provenientes da agitação de líquidos. Tais efeitos provocam a formação de cavidades,

erosão de superfícies e formação de microjatos devido à pulsação das cavidades. Durante a vibração, cavidades em colapso ou acúmulo de microjatos produzem pulsos de alta pressão, o que induz tensão na superfície sólida. (LIU et al., 2012)

A tensão primária na interface TiO_2/Ti existe devido a diferença de composição e estrutura cristalina dessas fases. A tensão secundária é causada pela diferença de resposta de cada fase perante as vibrações ultrassônicas, isto é, elas não vibram em sintonia. (LIU et al., 2012)

Diversos parâmetros são importantes para se compreender as fontes de tensão durante a agitação ultrassônica, entre eles estão: frequência, temperatura, pressão de vapor e tensão superficial.

Vale ressaltar que dois dos citados apresentam destaque, sendo eles: tensão superficial e tensão de vapor, que são definidos pela razão de água/solvente orgânico. No caso do sistema água e etanol, a primeira possui tensão superficial de $71,97 \text{ dyn/cm}$ (a 1 atm. e 25°C) e pressão de vapor $3,2 \text{ kPa}$ (a 25°C), enquanto o último possui tensão superficial de $(22,27 \text{ dyn/cm}$ a 20°C e 1 atm) e pressão de vapor 8 kPa (a 26°C). Além disso, adicionar água ao etanol provoca aumento da tensão superficial e acidez, o que favorece o desgaste da membrana de TiO_2 . Para uma solução contendo 95% em volume de etanol é possível destacar a membrana de NTs com um desgaste menor em relação ao mesmo procedimento utilizando-se uma solução com 1:4 de razão água/etanol.

Pode-se destacar a membrana de NTs utilizando uma solução contendo 5% em massa de NH_4F e 1M de H_2SO_4 com 15 minutos em ultrassom, neste caso a membrana de NTs apresenta base aberta. (LIU et al., 2012)

3.3.2. Regulagem de parâmetros físicos

O princípio da regulagem de parâmetros físicos pode ser realizado através do controle de 3 parâmetros: voltagem, temperatura e composição da solução eletrolítica. A Figura 20 apresenta algumas especificações gerais deste tipo de separação.



Metodologia	Esquema	Mecanismo	Exemplo	Comentários
Regulagem de parâmetros físicos		Extração eletroquímica		NTs abertos

Figura 20: Separação da camada de NTs do substrato de Ti pelo princípio da regulagem de parâmetros físicos. Figura adaptada de (LIU et al., 2012).

3.3.2.1. Controle de voltagem

O aumento ou redução da voltagem ao fim da anodização reduz a adesão dos NTs de TiO₂ no substrato e ao mesmo tempo gera nanotubos de base aberta. (LIU et al., 2012) Isso deve-se à acidificação local e produção de gás no momento de transição da voltagem. (LIU et al., 2012) exemplificam este método considerando uma anodização em NH₄F e etilenoglicol a 100V de tensão por 2-3h. Ao fim desse processo deve-se ajustar a voltagem para 10V por 0,5-1min. Os nanotubos serão soltos durante ultrassom em metanol.

3.3.2.2. Controle de temperatura

O processo consiste em três etapas de anodização. Uma anodização inicial à baixa temperatura (10°C) seguida de ultrassom em água para remover a película de NTs e expor o padrão dos NTs deixados na chapa de Ti. A seguir realiza-se nova anodização na mesma temperatura (10°C), após a mesma é realizado um tratamento térmico para promover a cristalização do TiO₂. A seguir é realizada uma nova anodização sob temperatura mais elevada (30-50°C), nesta fase a película de NTs é solta. O processo é ilustrado na Figura 21. (LIU et al., 2012)

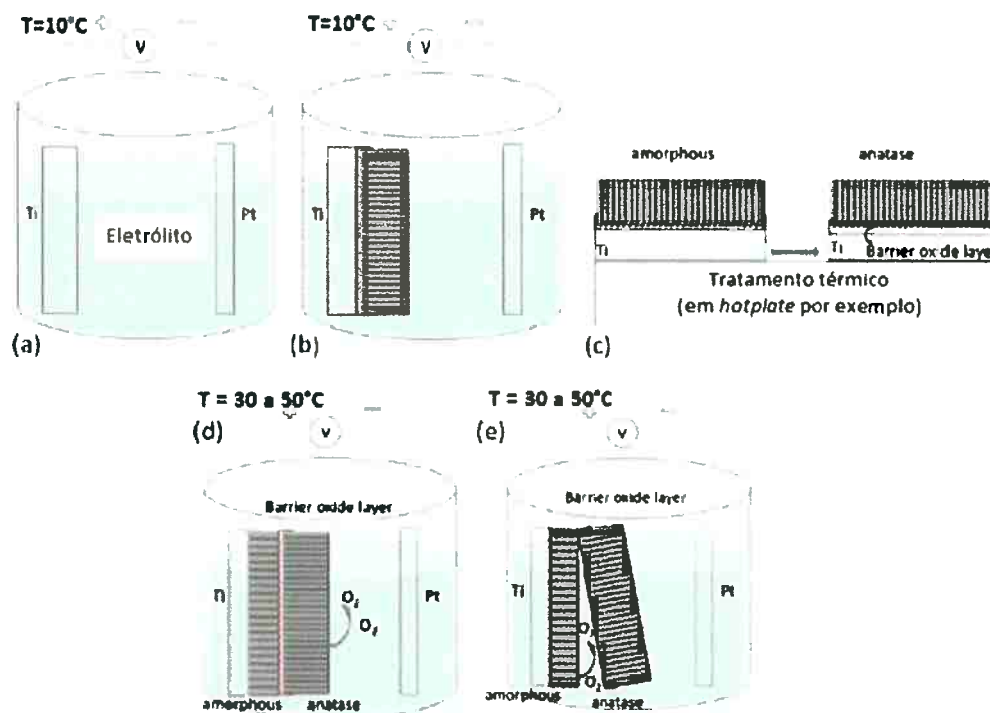


Figura 21: (a) Primeira e (b) Segunda anodização, (c) tratamento térmico para promover a cristalização do TiO_2 , (d) terceira anodização (e) destaque dos nanotubos. Figura adaptada de (LI; XIE; ADAMS, 2012).

O Mecanismo de destaque pode ser explicado considerando-se as diferentes estabilidades mecânicas dos nanotubos tratados termicamente e os que estão sendo produzidos na terceira anodização, além disso, outro fator determinante na separação é a corrosão seletiva que ocorre na última etapa do processo. Após tratamento térmico, os nanotubos formados apresentam estrutura cristalina anatase, enquanto os nanotubos que estão crescendo na anodização são amorfos e altamente porosos, por isso é de se esperar que a camada superior de NTs (tratada termicamente) apresente maior resistência à corrosão em relação à camada amorfa.

A utilização de temperaturas superiores durante a terceira anodização é essencial para reduzir a viscosidade da solução eletrolítica e aumentar a densidade de corrente, fatores estes que elevam a dissolução química. Uma vez que a menor viscosidade facilita o fluxo das espécies iônicas, aumentando tanto a formação de óxido, e, portanto, a densidade de corrente, quanto a dissolução do mesmo pelo F^- . Além de facilitar o fluxo das espécies iônicas, aumento da temperatura aumenta a taxa de dissolução química do óxido por aumentar a velocidade da reação.

3.3.2.3. Controle da composição da solução eletrolítica

Neste procedimento são realizadas duas anodizações consecutivas, a diferença é que para a segunda anodização adiciona-se molibdato de sódio a 0,1M na solução eletrolítica. Esta modificação provoca uma alteração na taxa de corrosão, provocando a formação de duas camadas de óxido distintas. (LIU et al., 2012)

3.3.3. Separação química

O princípio da separação química pode ser realizado através de duas técnicas: dissolução química e separação química assistida. A Figura 21 apresenta algumas especificações gerais deste tipo de separação.



Metodologia	Esquema	Mecanismo	Exemplo	Comentários
Separação química		Dissolução química ou Separação assistida		NTs fechados

Figura 22: Separação da camada de NTs do substrato de Ti pelo princípio da separação química. Figura adaptada de (LIU et al., 2012).

3.3.3.1. Técnica da separação química

A técnica de separação química consiste em mergulhar o sistema Ti/TiO₂ em solução de Br₂ e metanol com atmosfera de N₂ por um período de 12h. Consequentemente a membrana de NTs solta-se do substrato e flutua na solução corrosiva. Após, mergulha-se a membrana obtida em solução de metanol e água para retirar o Br₂ presente. Vale ressaltar que esta técnica possui longo tempo de processamento e utiliza solução tóxica de metanol contendo brometo. (LIU et al., 2012)

É possível abrir a base dos nanotubos posicionando-os com a base fechada para baixo sobre HF 48% após isso mergulha-se os NTs em água DI para remover o HF presente. (LIU et al., 2012)

3.3.3.2. Separação química assistida.

Esta técnica consiste em mergulhar o sistema TiO_2/Ti em solução contendo 33% em volume de H_2O_2 por algumas dezenas de segundos, até que a membrana de NTs soltasse do substrato. (LIU et al., 2012)

É possível abrir a base dos NTs com auxílio de ácido etanodióico. Para realizar esta técnica é necessário cobrir o topo da película de NTs com uma película protetora para preservar a abertura organizada dos NTs. A película preparada deve, então, ser mergulhada em solução contendo 0,5% de ácido etanodióico (oxálico) a $40^\circ C$. Assim, o dióxido de titânio em contato com o ácido é corroído formando um oxalato de titânio complexo. Após a base ser aberta basta retirar a película protetora. (LIU et al., 2012)

3.3.4. Dissolução seletiva ou corrosão por plasma indutivamente acoplado

O princípio da separação química pode ser realizado através de duas técnicas: dissolução seletiva e corrosão por plasma indutivamente acoplado (também chamado de ICP, *inductively coupled plasma*). A Figura 22 apresenta algumas especificações gerais deste tipo de separação.



Metodologia	Esquema	Mecanismo	Exemplo	Comentários
Dissolução seletiva ou corrosão por plasma indutivamente acoplado		Dissolução seletiva ou Corrosão física		NTs abertos

Figura 23: Separação da camada de NTs do substrato de Ti pelo princípio da dissolução seletiva ou corrosão por ICP. Figura adaptada de (LIU et al., 2012).

3.3.4.1. Dissolução seletiva

Esta técnica consiste em anodizar uma chapa dupla de Ti/Al . A anodização inicial deve ser feita na face de Ti , formando os NTs de TiO_2 e o processo deve continuar até consumir todo o Ti . Após isso, a anodização continuará no alumínio, formando poros de alumina. Então o sistema é imerso em etanol e seco em ar, para remover a solução eletrolítica. Por fim o alumínio e a alumina são removidos

utilizando-se um ácido corrosivo. É válido ressaltar que NTs produzidos por esta metodologia possuirão base aberta. (LIU et al., 2012)

3.3.4.2. Corrosão por ICP (*inductive Coupled Plasma*)

Nesta técnica, íons de alta energia provenientes do plasma atacam o material provocando a formação de compostos voláteis que serão expulsos do plasma. Assim, a base fechada dos NTs é removida seletivamente, gerando NTs abertos. Para corrosão dos NTs os parâmetros envolvidos são He 20 sccm (centímetros cúbicos padrão por minuto), Cl₂ 10 sccm, BCl₃ 40 sccm, e pressão base de 0,8-0,9 Pa. Após 10min de corrosão os NTs gerados possuirão base aberta. (LIU et al., 2012)

3.4. Tratamento térmico, fases cristalinas do TiO₂ e aplicações em DSCs

Em seguida deve-se proceder a um tratamento térmico da película de NTs para transformar o óxido de titânio amorfo em anatase, além disso, esse tratamento térmico elimina impurezas orgânicas dos NTs. O tratamento térmico é feito a 600°C por 3h. (MOR et al., 2006)

Existem duas fases principais no arranjo cristalino do TiO₂: anatase e rutilo. As células unitárias de ambas são compostas por octaedros distorcidos, formados por um átomo de Ti hexacoordenado com 6 átomos de O. Em termos de classificação, pertencem ao sistema tetraédrico. A fase anatase é obtida a partir de 300°C e apresenta as seguintes distâncias entre as ligações: a = b = 4,584 Å e c = 2,953 Å. Já a fase rutilo, obtida a partir de 500°C, apresenta as seguintes especificações: a = b = 3,782 Å e c = 9,502 Å. Numa visão tridimensional tanto a anatase quanto o rutilo podem ser descritas pela mesma figura, duas pirâmides com bases quadradas unidas, mas o quadrado fase anatase teria uma área maior e menor distância do topo da pirâmide em relação à fase rutilo. Figura 24 contém as estruturas cristalinas das duas fases citadas.

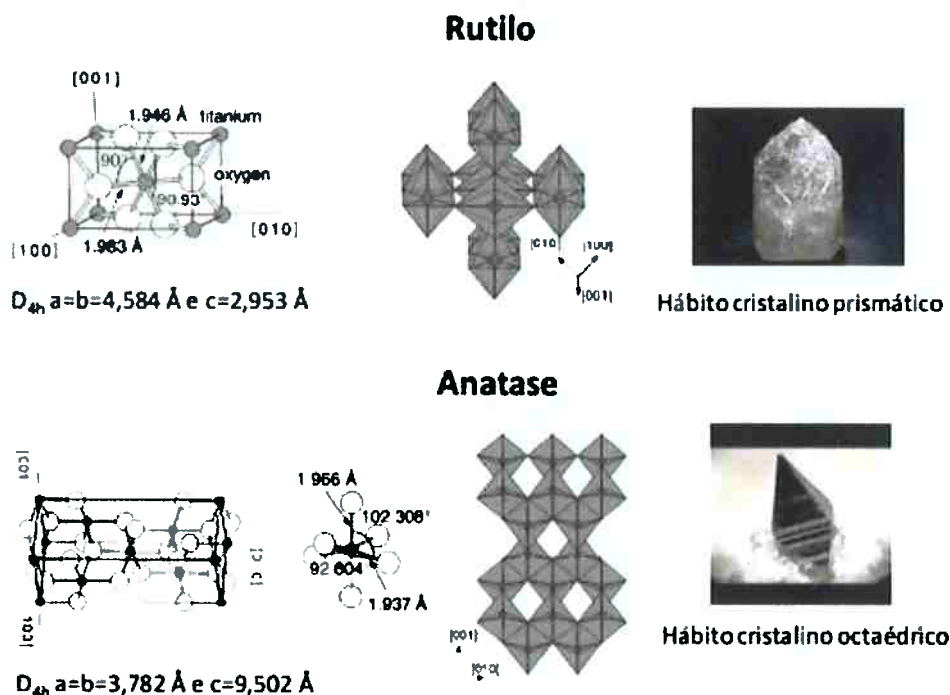


Figura 24: fases cristalinas do TiO₂: rutilo (acima) e anatase (abaixo). (PARUSSULO, 2013)

Utiliza-se, na produção de células solares, a fase anatase em maior escala devido ao maior *bandgap* (KAY; GRÄTZEL, 1996) e maior eficiência no transporte de elétrons (FRANK; KOPIDAKIS; LAGEMAAT, 2004), apesar de o rutilo promover um espalhamento de luz superior. No entanto a fase rutilo pode ser otimizada para conseguir resultados semelhantes ou melhores do que os obtidos com a fase anatase. (PARK; VAN DE LAGEMAAT; FRANK, 2000) Ainda é possível, construir células solares com adição de uma porcentagem de rutilo, de modo a trazer benefícios à célula solar. (LI et al., 2009) Recentemente uma DSC contendo 80% da fase anatase e 20% de fase rutilo obteve 10,1% de rendimento. (YAMAMOTO et al., 2011)

Existe uma grande quantidade de artigos científicos sobre tratamentos térmicos de NTs de TiO₂ entretanto não se chegou a um consenso sobre o tratamento térmico ideal para os nanotubos, uma vez que um par temperatura/tempo muito intenso pode degradar os nanotubos e desidratá-los, mas se for um tratamento muito brando existe a possibilidade de os NTs não cristalizarem adequadamente, o que desfavorece a condução eletrônica eficiente.

O tratamento mais utilizado é 450°C por 45 minutos ou 1h. Entretanto já se verificou que tal tratamento pode provocar rachaduras e degradar os NTs. Logo, é necessário estudar um par temperatura/tempo mais adequado, de forma a preservar os NTs e diminuir a desidratação.

3.5. Critérios de análise do desempenho de DSCs

O desempenho de DSCs é estudado por diversas metodologias, entre elas, o IPCE (*incident photon to current efficiency*) e a análise da curva I-V.

O IPCE, também conhecido como espectro fotoação é a medida da corrente gerada a partir da irradiação da célula solar com um comprimento de onda específico. O valor do IPCE (Equação 5) é dado pelo número de fótons incidentes em função do comprimento de onda de excitação. O IPCE depende da eficiência da absorção de luz pelo corante (*light harvesting efficiency*, LHE), do rendimento quântico de injeção (φ_{inj}), regeneração do corante (φ_{reg}) e da eficiência de coleta de elétrons pelo eletrodo (η_{cc}).

Equação 5

$$IPCE = LHE(\lambda) \cdot \varphi_{inj}(\lambda) \cdot \varphi_{reg}(\lambda) \cdot \eta_{cc}(\lambda)$$

Na equação 5, $LHE = 1 - 10^{-A}$, sendo A a absorvância do filme, que depende das propriedades do corante adsorvido. Para se obter o maior IPCE possível, deseja-se a maior absorvância possível, isto é, o valor próximo possível da unidade, logo A deve ter o maior valor possível. Em termos práticos, deseja-se um corante que absorva uma ampla faixa do espectro, incluindo as frequências mais baixas. O IPCE de DSCs utilizando o corante N3 é de 80%. (BIGNOZZI; ARGAZZI; KLEVERLAAN, 2000)

O rendimento quântico de injeção (φ_{inj}) depende do tempo de vida do corante no estado excitado e da velocidade de injeção do elétron na banda de condução do TiO_2 pelo corante, como indica a equação 6:

Equação 6

$$\varphi_{inj}(\lambda) = \frac{K_{inj}}{(K_{inj} + K_r + K_{nr})}$$

Em que K_{inj} é a constante de velocidade de transferência do elétron do corante para o TiO_2 , K_r e K_{nr} são as velocidades de decaimento radioativo e não radioativo, respectivamente.

A eficiência quântica de regeneração do corante (φ_{reg}) depende fundamentalmente da velocidade de regeneração do corante pelo mediador

A eficiência de coleta de elétrons depende da estrutura e morfologia do TiO_2 e do seu contato com o óxido condutor (η_{cc}).

Outro método, já citado, para o estudo das DSCs é a análise da curva I-V. Para construir esta curva, submete-se a célula solar à iluminação de um equipamento que simula a emissão solar (espectro AM 1.5), aplica-se um potencial externo contrário ao fotopotencial e mede-se a corrente. A partir desta curva, pode-se obter a eficiência global de conversão da energia irradiada em eletricidade a partir da Equação 7.

Equação 7

$$\eta = \frac{P_{out}}{P_{in}} = \frac{J_{sc} \cdot V_{oc} \cdot FF}{I_0}$$

Em que P_{in} é a potência irradiada, P_{out} é a potência máxima da DSC, J_{sc} (a sigla "SC" é de *short circuit*, que significa curto circuito) é a densidade de corrente de curto circuito, ou seja, o valor da corrente dividido pela área da célula solar quando a

diferença de potencial tende à zero, V_{oc} (a sigla "OC" é de *open circuit*) é a diferença de potencial em circuito aberto, isto é, a voltagem quando a corrente é zero, FF é *fill factor* ou fator de preenchimento e I_0 é o fluxo de elétrons irradiados (100mW/cm², para AM 1.5).

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O presente trabalho foi desenvolvido em uma colaboração entre um departamento e dois laboratórios da USP: o Departamento de Metalurgia e Materiais da Escola Politécnica (PMT), o LME (Laboratório de Microeletrônica) localizado no prédio da engenharia elétrica da Escola Politécnica e o LQSN (Laboratório de Química Supramolecular) localizado no Instituto de Química. Os grupos prestaram grande apoio à pesquisa, tanto em discussões, quanto em auxílio na parte prática. As iniciativas de trabalho em conjunto na área de nanotecnologia principalmente entre grupos da USP, mas também com grupos de fora vem sendo muito apoiada pelo NAP-NN (Núcleo de Apoio à Pesquisa em Nanotecnologia e Nanociências), grupo criado na USP para promover a cooperação em pesquisas envolvendo a nanotecnologia. O NAP-NN conta com reuniões frequentes envolvendo professores que coordenam pesquisa na área nano e workshops semestrais envolvendo alunos de iniciação científica, mestrandos, doutorandos, pesquisadores, professores e é aberta a qualquer pessoa que queira participar, da USP ou de fora.

Serão apresentadas a seguir todas as etapas para a produção de nanotubos (NTs) de TiO_2 por anodização a fim de compreender melhor a formação e crescimento destes óxidos.

4.1. Polimento, limpeza e proteção com apiezon

Antes de produzir os NTs por anodização é necessária a realização de polimento da placa de Ti na qual serão crescidos os tubos. Tal procedimento é necessário para limpar a placa de Ti e aplainar as irregularidades superficiais (invisíveis a olho nu). O polimento se dá por ataque químico, mergulhando a placa de Ti em uma solução contendo 3 ácidos: nítrico (HNO_3), acético (CH_3COOH) e fluorídrico (HF) e a proporção utilizada foi de 3:1:1 respectivamente. A placa de Ti deve ser deixada imersa na solução por pelo menos 2 minutos para garantir a retirada de uma camada espessa o suficiente que compreenda todas as impurezas. Então as placas são imersas em água deionizada (DI) para diluir o ácido do polimento restante e a placa é seca por jato de N_2 . Após esta limpeza, define-se a área em que serão produzidos os NTs. Isto é feito aplicando um filme protetor sobre a placa de Ti nos

locais em que não se deseja a presença de NTs. Este filme é feito utilizando uma substância chamada *Apiezon*. O *Apiezon* apresenta a forma de um sólido preto reluzente. É necessário liquefazê-lo para que ele seja utilizado como tinta, a fim de produzir uma máscara protetora para o processo de oxidação anódica. Misturam-se algumas gotas de *Xilol* ao *Apiezon* formando uma solução líquida de alta viscosidade. Com o auxílio de um pincel, pinta-se uma máscara nos locais onde não se deseja a presença de nanotubos. Após algum tempo o *Apiezon* seca, formando o filme protetor.

4.2. Preparação do eletrólito

Para a produção dos NTs utilizou-se uma solução de etilenoglicol + 2,56% em volume de água DI e 0,146 mol de fluoreto de amônio por litro de solução. Uma vez que o fluoreto de amônio não dissolve em etilenoglicol é necessário dissolvê-lo na água. Para agilizar a dissolução agitou-se fisicamente e com auxílio de ultrassom até que os cristais não fossem mais observáveis na solução aquosa. Adiciona-se então a solução aquosa no etilenoglicol a solução é mantida sob agitação para homogeneização

4.3. Anodização

Procede-se à anodização sob tensão constante de 80 V e temperatura de 25°C. O controle da temperatura é feito por banho maria. Como o objetivo deste trabalho foi melhor compreender a formação dos nanotubos, tanto nos estágios iniciais de formação quanto em estágios mais avançados de crescimento dos nanotubos. Realizou-se dois experimentos:

- 1) Para compreender os estágios iniciais de formação, 5 amostras foram produzidas com tempos curtos de anodização em eletrólito novo. Os tempos de processo foram (A) 2.75 s, (B) 4.5 s, (C) 10.5 s, (D) 21.5 s e (E) 120 s e correspondem às etapas mostradas na Figura 25.

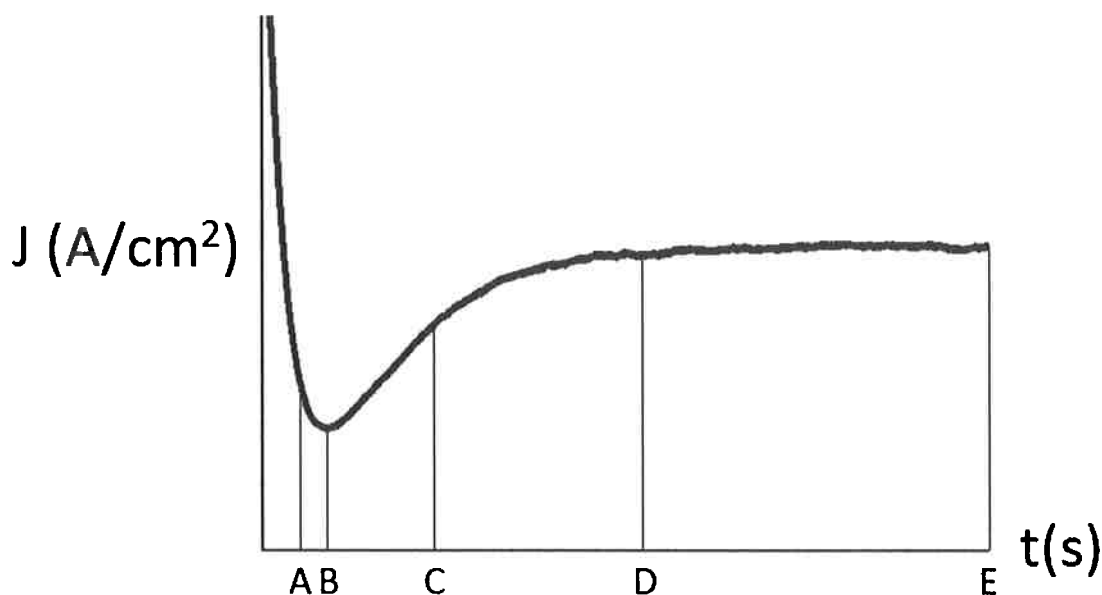


Figura 25: Curva $J \times t$ típica de um processo de anodização utilizado para produzir NTs. Estão indicados os tempos (A) 2.75 s, (B) 4.5 s, (C) 10.5 s, (D) 21.5 s e (E) 120 s nos quais a anodização foi interrompida.

- 2) Para compreender o estágio mais avançado produziu-se uma amostra com 25 minutos de anodização em eletrólito envelhecido. Além disso realizou-se um procedimento adicional para abertura da base dos NTs produzidos nesta amostra.

4.4. Abertura da base

Este procedimento foi realizado somente para o experimento 2. Após a anodização por 25 minutos aqueceu-se o filme de óxido, ainda aderido ao substrato de Ti, a 250 °C durante 2h conferindo estabilidade física e química. Anodizou-se novamente nas mesmas condições experimentais durante 7 minutos. A seguir, mergulhou-se a placa numa solução aquosa contendo 33% em massa de H_2O_2 por 1 h. Este procedimento promove o destacamento da camada de nanotubos de TiO_2 por volta de 5 minutos após a imersão. Durante o resto do tempo ocorre corrosão seletiva da região dos nanotubos de TiO_2 formada após o aquecimento. (CHOI et al., 2012)

4.5. Caracterização por MEV

Todas as amostras foram caracterizadas por MEV. No caso das imagens de topo a caracterização se deu sobre o substrato. No caso da vista lateral raspou-se o filme aderido ao substrato com uma lâmina afiada e caracterizou-se os pedaços alinhados perpendicularmente ao substrato. Por fim na caracterização da base raspou-se novamente o filme aderido ao substrato com uma lâmina afiada, destacou-se os pedaços com uma fita de carbono condutora e observou-se os pedaços invertidos em relação à vista de topo.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Esta sessão do trabalho será dividida em duas. Em primeiro lugar serão apresentados os resultados referentes ao experimento 1, que são os MEVs das 5 amostras. Em seguida será apresentada a discussão destes resultados, que incluirá comparações com resultados da literatura e por fim um modelo matemático autoral será proposto. Em seguida serão apresentados os resultados referentes ao experimento 2 e a discussão referente a ele.

5.1. Resultados do experimento 1 - MEV

As 5 amostras de NTs produzidas por anodização foram caracterizadas no MEV como mostram as figuras 26 (topo) e 27 (base). As imagens de topo foram obtidas com os NTs sobre o substrato de Ti. Já para as imagens da base utilizou-se fita condutora de carbono para destacar o filme de NTs de TiO₂ do substrato de Ti (em algumas amostras foi necessário realizar um risco com lâmina para destacar o filme do substrato).

A Figura 26-A a 26-E mostra a evolução do topo dos NTs com o tempo de anodização. Os poros observados funcionam como vias preferenciais para a passagem de eletrólito. Para tempos maiores de anodização o diâmetro dos poros aumenta. Nota-se ainda a formação preferencial de poros nos contornos de grão na Figura 26-D. É possível observar nas Figuras 26-C a 26-E (mais facilmente na 26-E), que existem poros profundos (pretos) e poros mais superficiais (cinza escuro). Por fim, é possível observar nas Figura 26-A e especialmente na 26-C uma aparente rugosidade superficial em torno dos poros (em brancos).

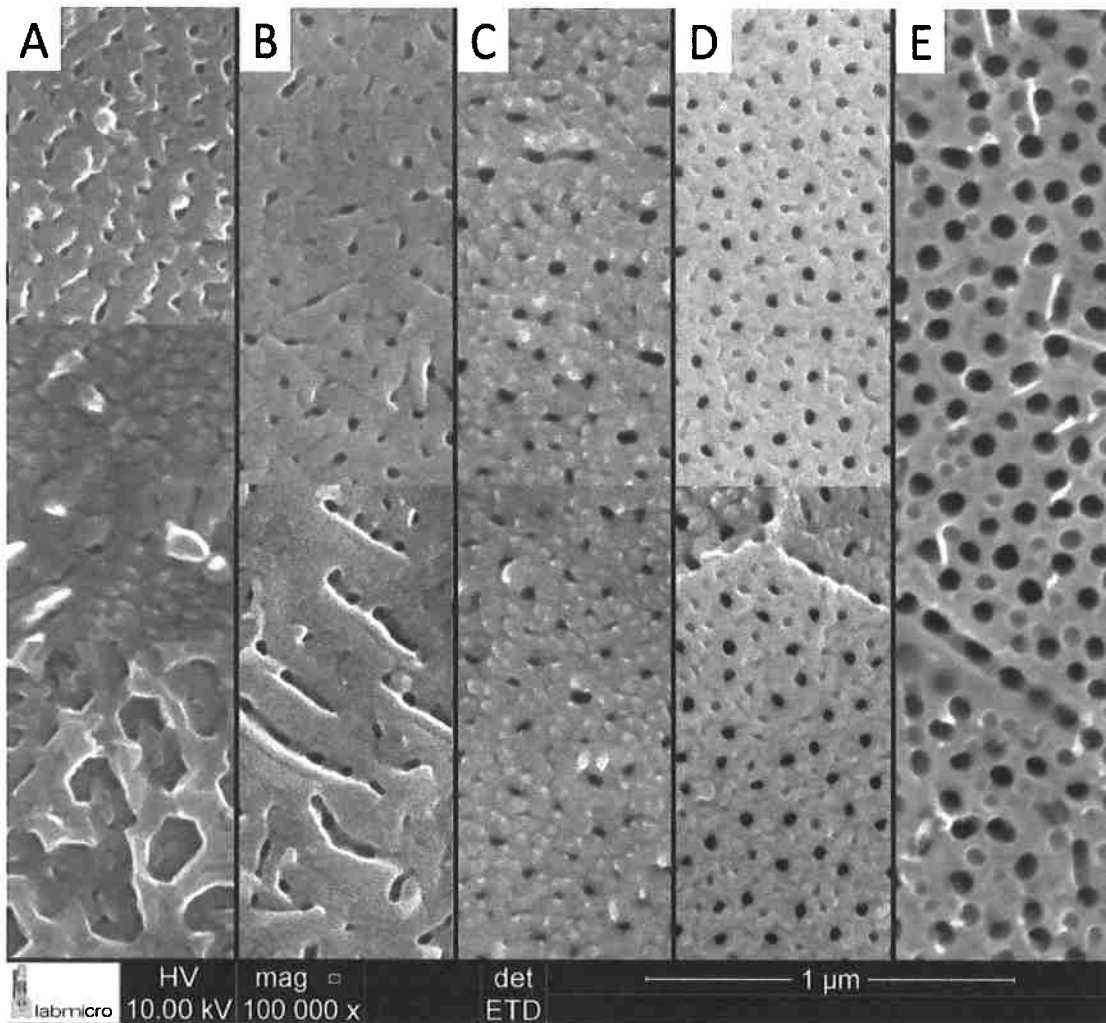


Figura 26: MEV do topo dos NTs com (A) 2.75 s, (B) 4.5 s, (C) 10.5 s, (D) 21.5 s e (E) 120 s de anodização.

A Figura 27-A a 27-E mostra a evolução da base (e, portanto, do diâmetro externo) dos NTs com o tempo e mostra que mesmo antes do ponto de mínimo da curva $J \times t$ os contornos que definem cada nanotubo já existem (Figura 27-A). Nota-se uma clara distinção entre as imagens obtidas para tempos de anodização superiores a 21,5 s (Figuras 27-D e 27-E, pertencentes à região do platô da curva $J \times t$) e as imagens obtidas para tempos de anodização inferiores a 10,5 s (Figuras 27-A a 27-C). Nota-se que a regularidade da rede é mais evidente para os tempos de anodização maiores (Figuras 27-D e 27-E), mesmo estando longe de ser um arranjo hexagonal ideal. Nota-se nas Figuras 27-A a 27-C, mais evidente na Figura 27-C, uma aparente supressão de nanotubos de diâmetros menores pelos seus vizinhos. A Figura 27-B, foi especificamente mais difícil de obter do que as outras, apresentando contornos menos definidos e um aspecto borrado.

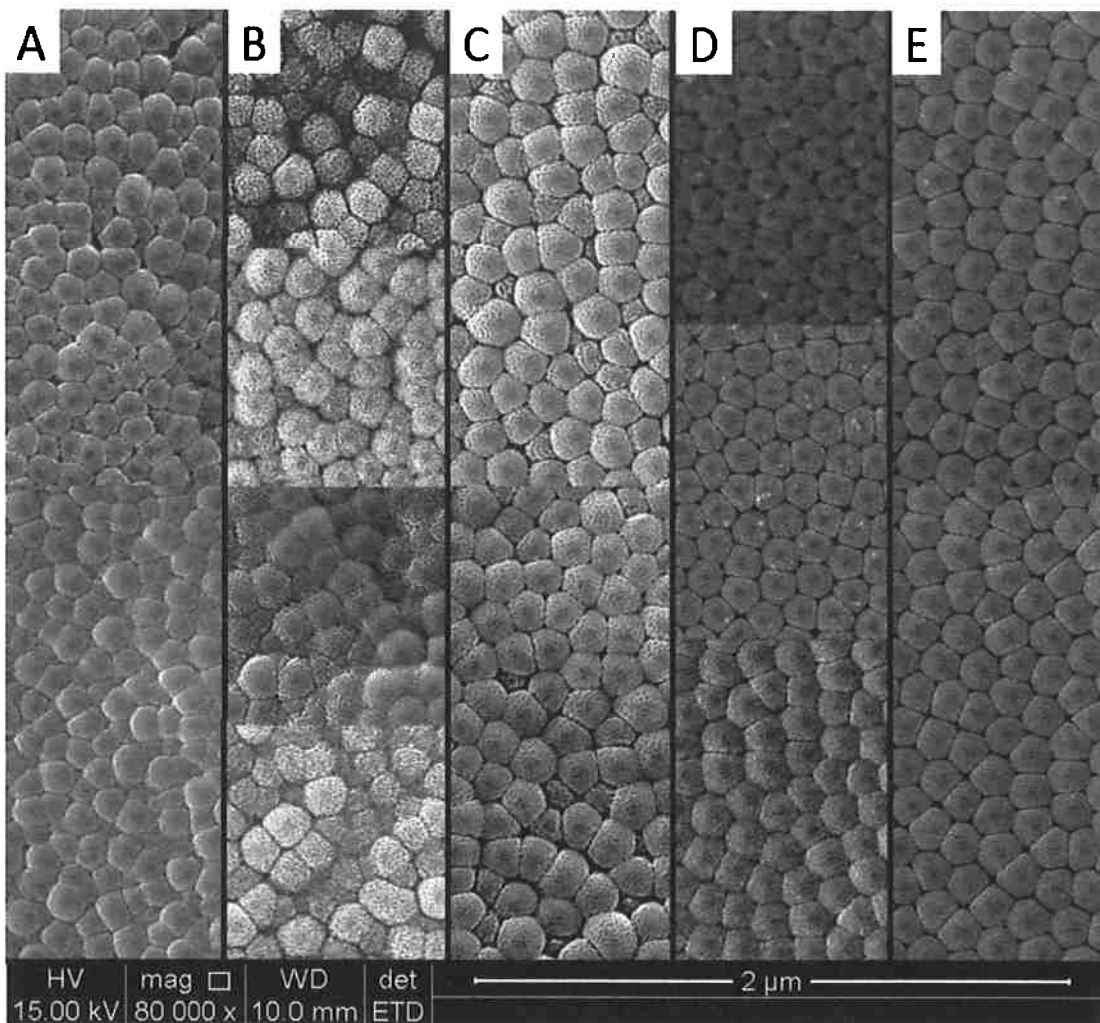
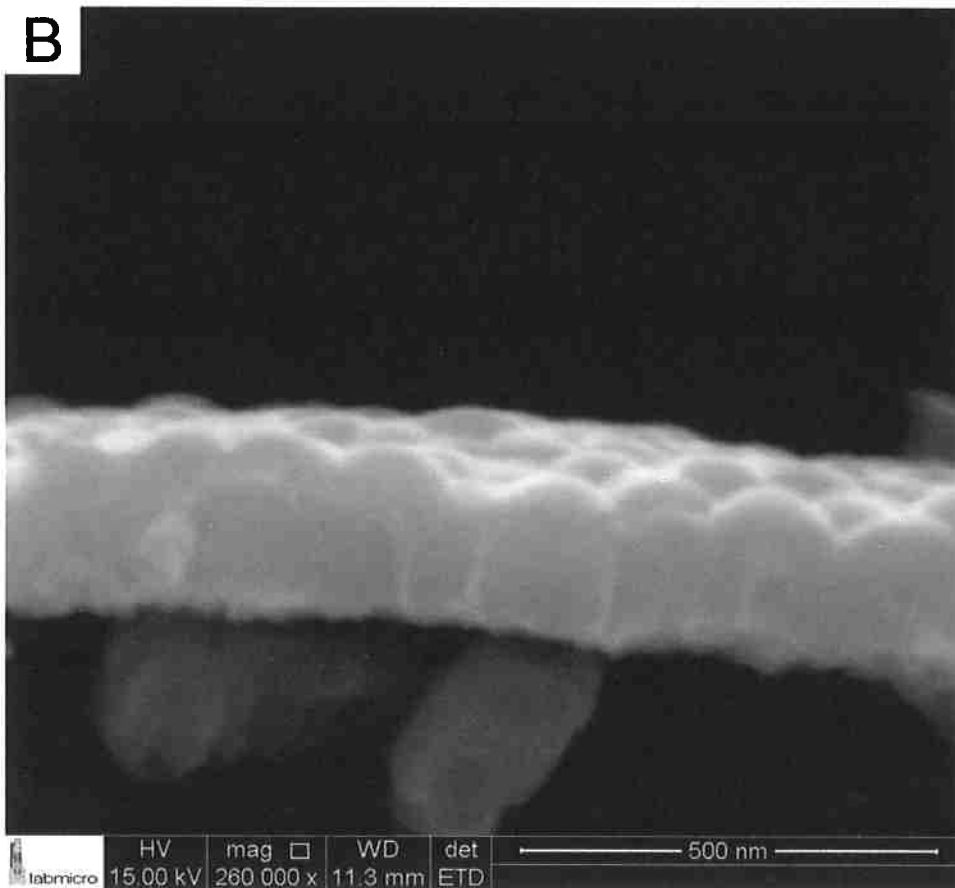
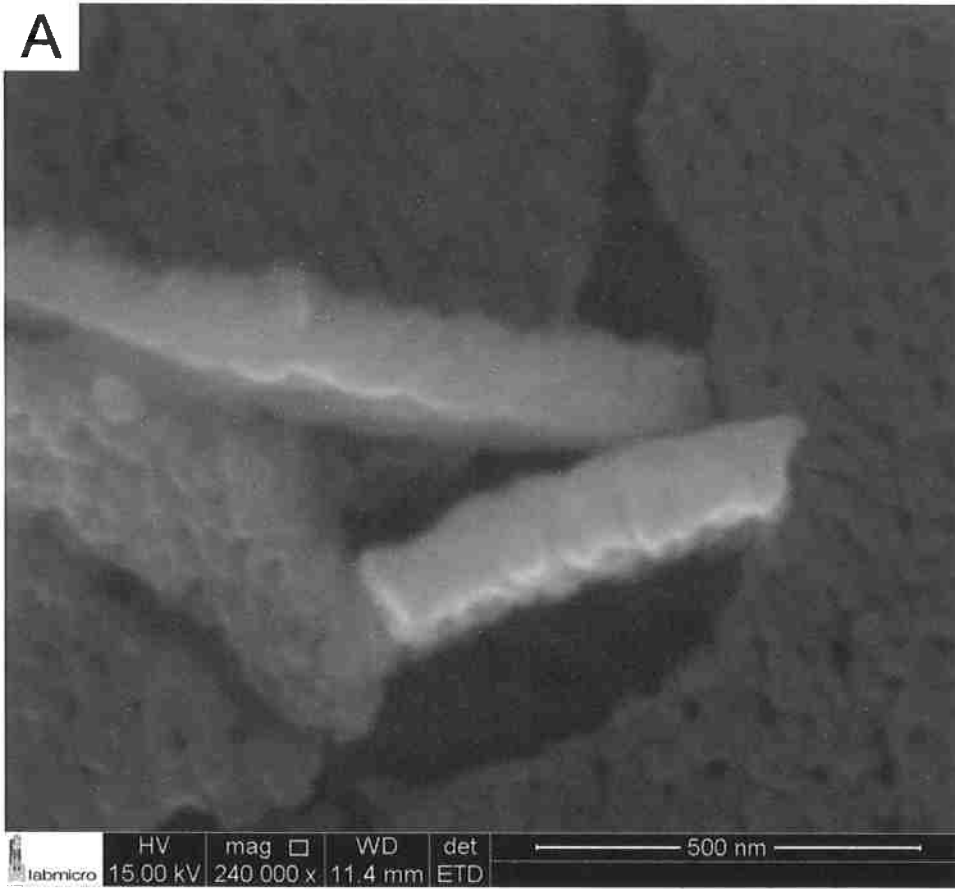
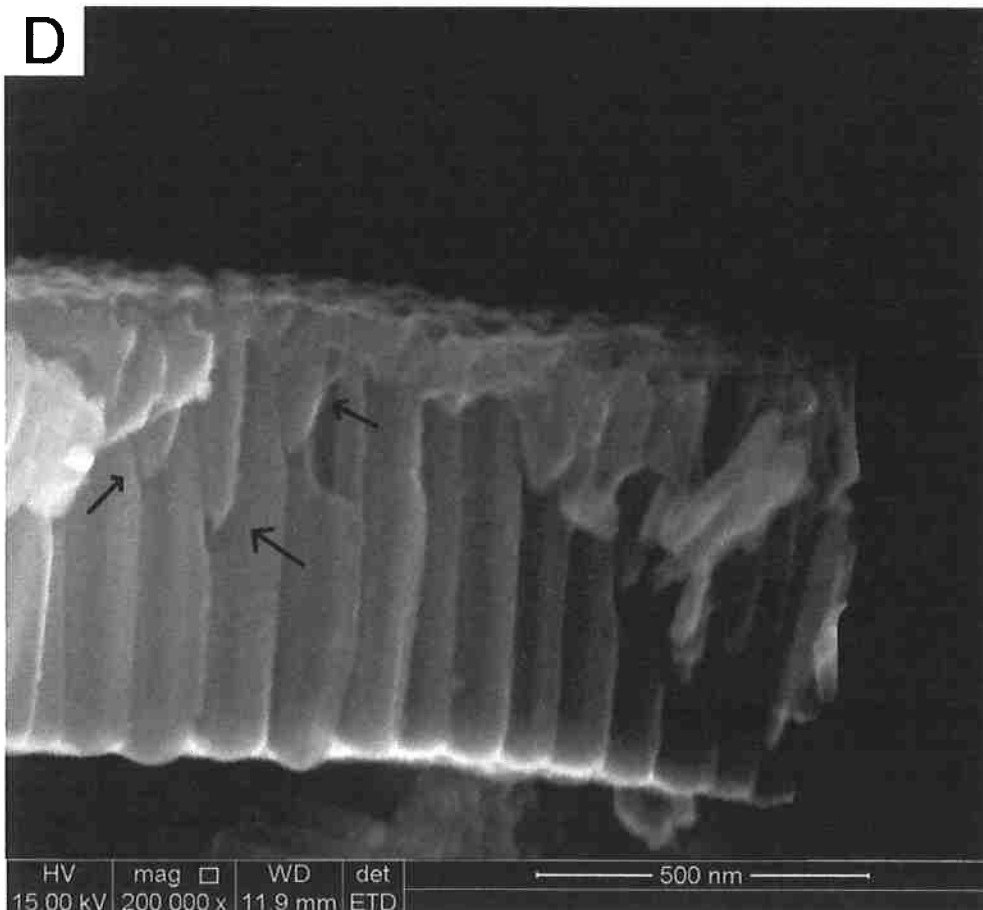
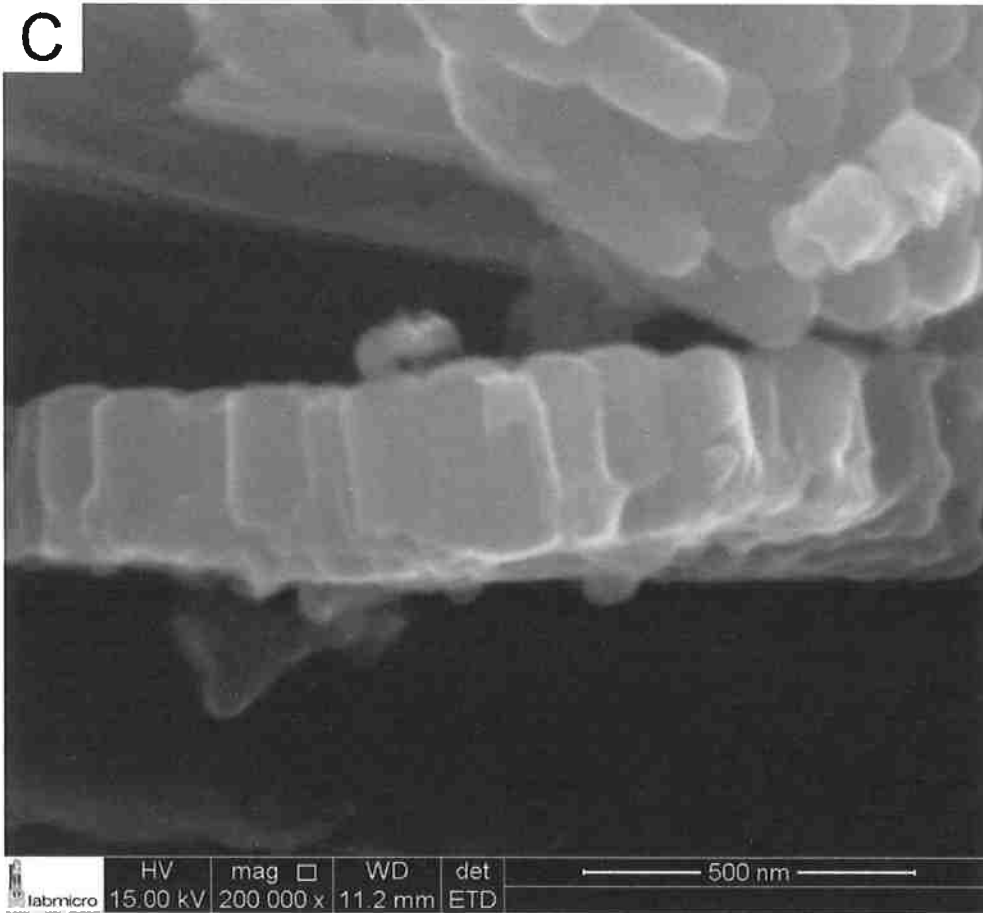


Figura 27: MEV do topo dos NTs com (A) 2.75 s, (B) 4.5 s, (C) 10.5 s, (D) 21.5 s e (E) 120 s de anodização.

A Figura 28 contém as vistas laterais obtidas para todas as amostras. É possível observar que o comprimento aumenta com o tempo de anodização. A ocorrência do mecanismo de supressão de NTs foi confirmada por MEV (vista lateral) dos NTs como mostra a Figura 28-D. São visíveis 3 NTs, indicados por setas, sendo suprimidos pelos vizinhos, um dos quais aparentemente teve sua base aberta no processo, enquanto os outros dois mantiveram a base fechada. Verifica-se que de fato ocorreu uma supressão destes nanotubos e não uma quebra devido à inclinação da parede dos nanotubos vizinhos antes e depois do fim do processo de supressão. Nota-se ainda que tal processo ocorre rapidamente.





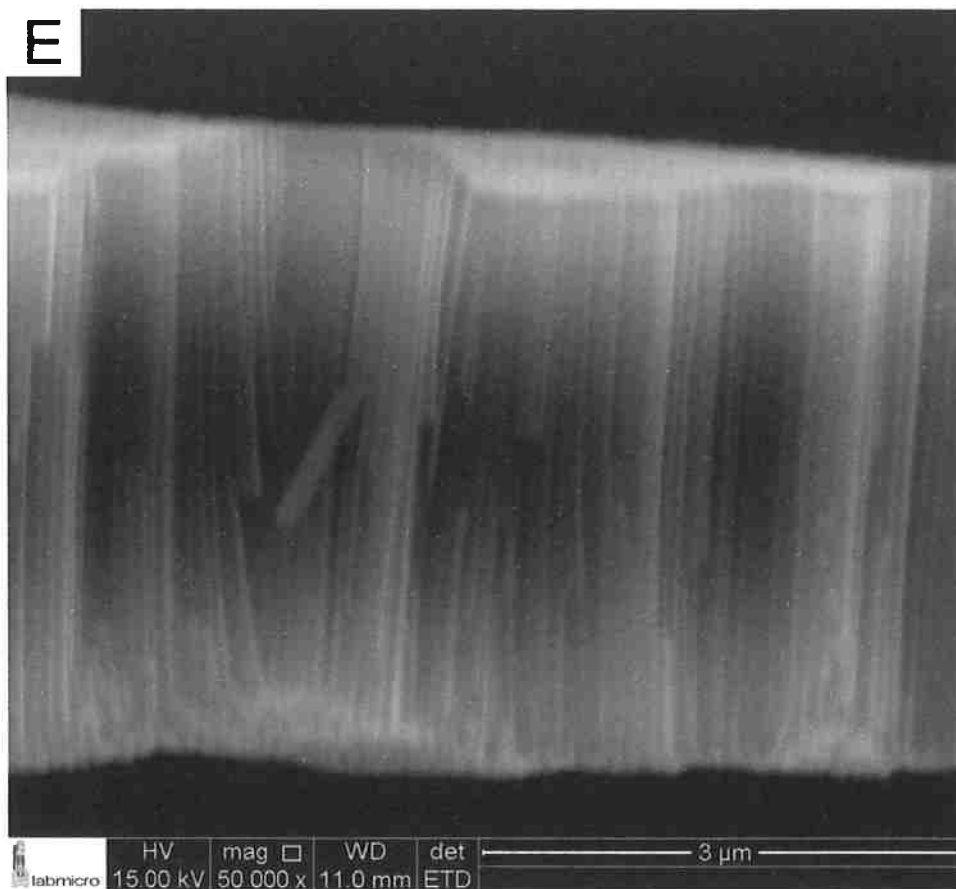


Figura 28: MEV em vista lateral com (A) 2.75 s, (B) 4.5 s, (C) 10.5 s, (D) 21.5 s e (E) 120 s de anodização. Em (D) 3 NTs, indicado por setas são descontinuados.

5.2. Discussão dos resultados do experimento 1

Como foi possível observar pela sequência de imagens contidas na Figura 26, o diâmetro interno dos poros cresce com o tempo de anodização. Este é o comportamento esperado e amplamente abordado na literatura. (LAMBERTI et al., 2013) Isto ocorre pois o processo de dissolução do óxido independe do fluxo de elétrons, não constituindo uma reação eletroquímica, de modo que quanto maior o tempo de contato entre o óxido e o eletrólito, maior será o diâmetro interno. (LAMBERTI et al., 2013)

É possível observar na Figura 26-D, que a nucleação de poros ocorre preferencialmente nos contornos de grão do Ti. É possível que tal nucleação preferencial cause desvios na organização da rede de nanotubos. A região dos contornos de grão é mais desordenada e costuma concentrar impurezas e defeitos,

por isso, em geral, apresenta maior reatividade e tende a estar associada a cinéticas de reação mais rápidas, sendo esta a causa da nucleação preferencial.

Outro aspecto revelado pela sequência de imagens que constituem a Figura 26 (preto). É provável que isto se deva à nucleação não efetiva de poros, isto é, os poros mais claros não foram capazes de gerar tubos. Conforme o crescimento dos NTS prossegue, os poros que geraram tubos se tornam mais profundos em relação à superfície, gerando os círculos pretos, enquanto os poros mais superficiais deixaram de ser vias preferenciais para o fluxo de corrente e ficam expostos ao eletrólito em solução e, portanto, o TiO_2 em contato com o eletrólito está sujeito a dissolução química. A dissolução ocorre em toda a superfície de contato óxido/eletrólito aumentando assim o diâmetro de todos os poros, inclusive dos que não geraram NTS. O aumento do diâmetro dos poros superficiais (cinza escuro) não é acompanhado de aprofundamento intenso do mesmo, de modo que os elétrons (utilizados para gerar as imagens de MEV) podem interagir com o fundo do poro e serem coletados para gerar a imagem. Como os poros são bastante estreitos e rasos nas amostras A e B não é possível diferenciar poros mais profundos dos mais superficiais. Por outro lado, é mais fácil observar o interior dos poros mais superficiais nas amostras anodizadas por mais tempo. A presença de muitos poros superficiais indica que muitos dos poros gerados no início do processo não se tornam efetivamente tubos. Observe-se ainda nas Figuras 27-A e 27-B a existência de poros e que, apesar de o diâmetro aumentar de A para B a densidade de corrente diminui. Tal constatação não faria sentido considerando somente a interpretação tradicional da curva $j \times t$. É possível que o diâmetro dos poros aumente, mas a corrente diminua, se o processo de auto-organização for levado em conta, uma vez que há poros que deixarão de ser vias preferenciais para a passagem de corrente. A presença de muitos poros superficiais indica que muitos dos poros gerados no início do processo não se tornam efetivamente tubos.

Por fim, é possível que a aparente rugosidade (pontos brancos em torno dos poros) observada nas Figuras 26-A, e especialmente na Figura 26-C, deva-se à presença de óxido relacionado ao processo de nucleação como observado em maior detalhe por microscopia eletrônica de transmissão por (BARON-WIECHE et al., 2010). Se de fato estas estruturas forem correspondentes é bastante lógico que apareçam

nas imagens de MEV em um tom mais claro (próximo de branco) pois estão acima da superfície (cinza). Isto ocorre pois o TiO_2 não é condutor, então há acúmulo de carga elétrica em superfícies mais expostas, gerando aumento de brilho.

A sequência de imagens contidas na Figura 27 evidenciam uma clara distinção entre a organização da rede de nanotubos das amostras D e E em relação às amostras A a C. Observou-se que para os tempos de anodização maiores a organização da rede é maior. Estes resultados indicam que nos estágios iniciais da curva $I \times t$ (amostras A a C) a auto-organização é intensa e as imagens obtidas dão indícios de que isso de fato acontece. Se na vista superior (Figura 26) a existência dos poros mais superficiais indica que nem todos os poros são efetivos, a transformação destas estruturas ao longo do tempo fica ainda mais evidente observando-se a base do arranjo. Nota-se nanotubos de diâmetros muito inferiores aos da média sendo suprimidos pelos seus vizinhos.

Em relação à dificuldade em obter a Figura 27-B, é possível que o aspecto mais borrado e os contornos menos definidos tenham relação com a diferença de comprimento entre os nanotubos. Uma vez que a base dos mesmos não se encontra no mesmo plano, há diferença de contraste e uma interação mais complexa dos elétrons com os contornos que definem cada nanotubo, gerando o efeito borrado e os contornos menos definidos.

A sequência de imagens contidas na Figura 28 mostra que o comprimento dos NTs aumenta com o tempo de anodização. Segundo (LAMBERTI et al., 2013; MOR et al., 2006; REGONINI et al., 2013) o comprimento apresenta dependência linear com o tempo de anodização. Medidas de comprimento com base nas imagens foram realizadas para cada amostra, obtendo assim a média e desvio padrão. Com estes valores realizou-se um fit linear como mostra a Figura 29. Com base neste fit verifica-se que a tendência linear adotada é adequada ($r^2 = 0,9777$). O coeficiente angular da reta representa a taxa de crescimento que neste caso foi de 28 ± 2 nm/s e o coeficiente linear foi de 1 ± 24 nm. O erro envolvido no valor do coeficiente linear é considerável, no entanto o comprimento para $t = 0$, ou seja, antes do processo de anodização é bastante próximo de zero.

Parte-se da oxidação de um metal, no caso Ti, que contém uma camada passivadora de óxido muito fina, de modo que inicialmente a taxa de dissolução de óxido é desprezível em relação a de oxidação, pois a barreira ao fluxo de ions é muito fina. O óxido entre o metal e o eletrólito (camada barreira) funciona como uma resistência no sistema e o aumento da espessura desta camada é responsável pela diminuição brusca da corrente observada na curva $J \times t$, atingindo um mínimo.

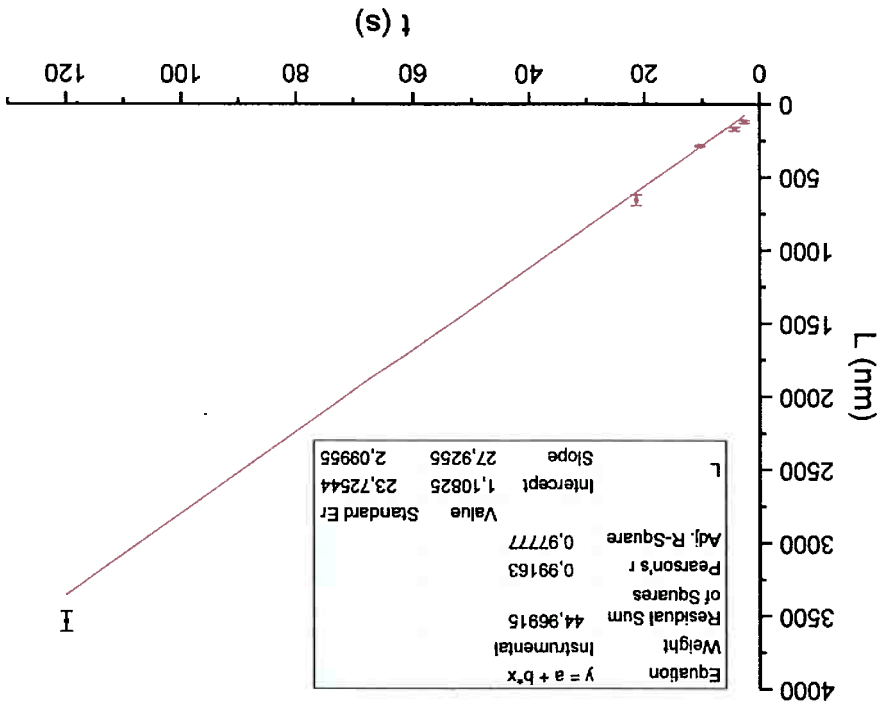
l)

a Figura 30:

A Figura 30 é uma curva $J \times t$ típica de um processo de anodização. Ela consiste em uma queda brusca de densidade de corrente até um ponto de mínimo a partir do qual a densidade de corrente passa a aumentar até atingir um patamar constante. A interpretação tradicional implica na separação desta curva em 3 etapas como mostra

5.3. Interpretação tradicional da curva $J \times t$

Figura 29: Comprimento dos nanotubos em função do tempo de anodização em eletrólito de etilenoglicol + 2,56% em volume de água DI e 0,146 mol de fluoreto de amônio por litro de solução sob tensão de 80 V e temperatura de 25°C.



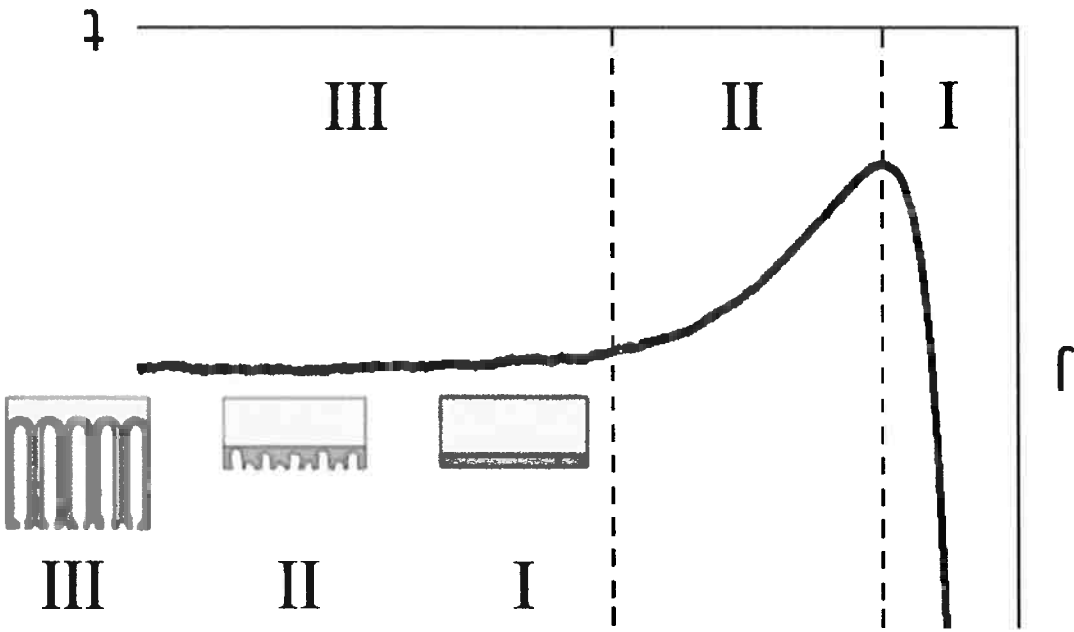
de corrente diminui.

- Da amostra A para B o diâmetro interno dos poros aumenta, mas a densidade
- Os poros já são evidentes antes do ponto de mínimo (Figura 29-A).

contradizem esta explicação, entre eles cita-se:

Apesar de ser uma explicação lógica alguns resultados experimentais obtidos

Figura 30: Curva $J \times t$ típica de um processo de produção de NTs por anodização, separada em 3 etapas de acordo com a interpretação tradicional: (i) espessamento da camada de óxido, (ii) formação e crescimento dos poros e (iii) manutenção do crescimento dos NTs e da camada barreira.



- (ii) A densidade de corrente passa a aumentar até atingir um máximo. Segundo a interpretação tradicional, o aumento de corrente deve-se a nucleação e crescimento de poros, que funcionam como vias preferenciais para o fluxo de eletrólito. (REGONINI et al., 2013)
 - (iii) Após atingir o ponto de máximo a densidade de corrente atinge um patamar constante ou decal. Nesta etapa os NTs crescem de modo que a densidade de corrente resultante mantém o crescimento vertical e manutenção da espessura da camada barreira. (REGONINI et al., 2013)
- ponto de mínimo indicaria, portanto, a formação de uma camada de

Em vista da importância dos períodos iniciais na auto-organização dos NTs e do perfil da curva $J \times t$ neste período é possível que o próprio perfil esteja relacionado com o mecanismo de auto-organização. Em resumo, a auto-organização pode ser definida como aumento e diminuição de área dos NTs e deslocamento lateral do eixo de crescimento dos mesmos. Se a densidade de corrente total é dada pela soma das correntes passando por cada nanotubo dividida pela área exposta ao eletrólito, então é possível que a alteração no diâmetro e morfologia possa provocar alterações significativas na corrente que passa por cada NT e, portanto, na curva $J \times t$. Assim um novo modelo baseado em 3 etapas será proposto para explicar o formato da curva com base nas evidências apresentadas. O modelo proposto conta com uma divisão de etapas ilustrada pela Figura 31.

5.4. Interpretação alternativa da curva $J \times t$

Em face destas contradições em relação à interpretação tradicional da curva $J \times t$ será proposta uma versão autoral alternativa.

Considerando a Figura 28-A estimou-se, assumindo algumas hipóteses a razão entre a corrente que se deve ao fluxo de ions pela camada barreira e pelo filme (região entre poros, em que a camada de óxido entre o eletrólito e o metal-base é mais espessa). Um valor alto desta razão pode ser interpretado como um indicativo de crescimento tubular, uma vez que o fluxo de espécies iônicas ocorreria preferencialmente pelo poro e não pelo filme. Com base nesta estimativa, discutida no APÊNDICE A, a razão é próxima de 9, de fato indicando que mesmo antes do ponto de mínimo o crescimento é tubular.

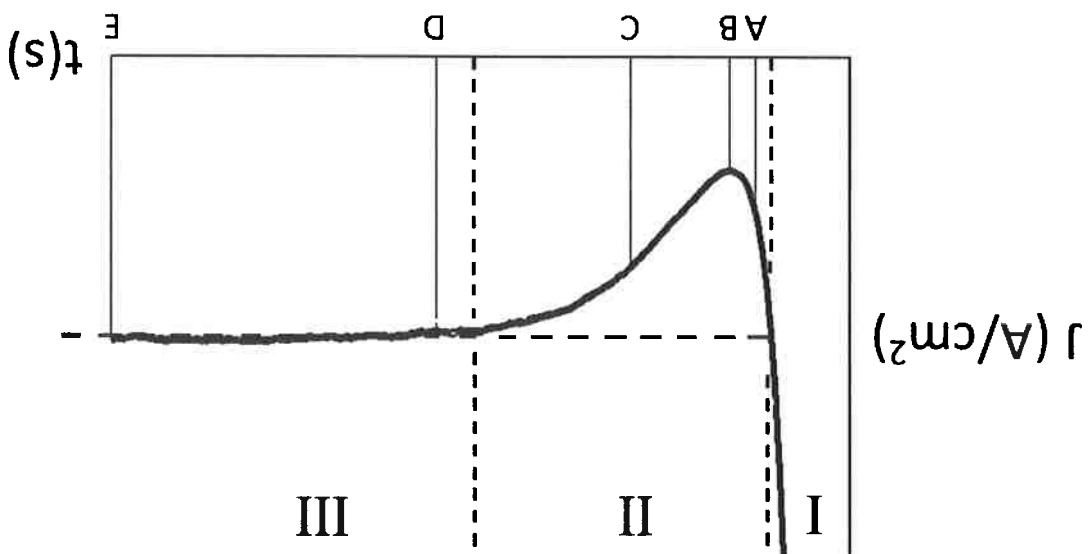
Em face destas contradições em relação à interpretação tradicional da curva $J \times t$ será proposta uma versão autoral alternativa.

Além dos resultados que contradizem a interpretação tradicional, ela não leva em conta um aspecto importante revelado a partir das análises das Figuras 26, 27 e 28: é possível que o comportamento complexo da densidade de corrente ao longo do tempo esteja relacionado com o processo de intensa auto-organização. Uma vez que há nanotubos que são suprimidos pelos seus vizinhos, a corrente relativa ao fluxo de ions pela camada barreira dos mesmos deixa de existir e a dos vizinhos que o suprimiram aumenta. Este processo poderia implicar em alteração significativa da densidade de corrente considerando que ocorre de modo intensivo nos estágios iniciais.

Para estimar os limites de cada etapa de forma lógica e alinhada com os resultados obtidos algumas considerações serão adotadas. Na etapa III, em que a rede é mais organizada, isto é, a auto-organização não ocorre de maneira intensa, a corrente que passa por cada NT seria responsável somente pela manutenção da formação de óxido para formar a camada barreira e crescimento vertical dos NTs. A etapa III pode ser facilmente delimitada em relação à etapa II pois o platô é evidente em comparação com o comportamento mais complexo observado na curva $J \times t$ em tempos inferiores. Assumindo que a tendência observada na etapa III seja válida na

que não se tornará efetivamente NTs de comprimento considerável).
 Vias preferenciais para a condução de eletrólito até a camada barreira, incluindo os são gerados os núcleos de crescimento dos NTs (todos os poros que servirão como desta camada aumenta e a dissolução localizada de óxido torna-se mais significativa é responsável pela diminuição brusca da corrente. Entretanto, conforme a espessura funciona como uma resistência no sistema e o aumento de espessura desta camada em relação a de oxidação, pois a barreira ao fluxo de íons é pequena. Tal camada (camada passivadora), de modo que inicialmente a taxa de dissolução é desprezível ideia de que se parte da oxidação de um metal cuja camada de óxido é muito fina Em relação à interpretação tradicional (REGONINI et al., 2013) mantém-se a

Figura 31: Curva $J \times t$ típica de um processo de anodização dividida em 3 etapas diferentes da interpretação tradicional. Estão indicados os tempos (A) 2,75 s, (B) 4,5 s, (C) 10,5 s, (D) 21,5 s e (E) 120 s em que o processo de anodização foi interrompido.



5.5. Modelamento matemático

Subtraindo III de I tem-se resultado negativos. Uma vez que I^- e I^+ são sempre negativo e positivo, respectivamente, tem-se $||I^-| > I^+|$.

$$\text{Equação 8} \quad I = I^{III} + I^- + I^+$$

Para o caso em que a etapa III é um patamar constante a corrente hipotética definida para a etapa II será uma constante III. A corrente negativa, relacionada à redução de área em comparação com a situação hipotética será denominada I^- e a corrente positiva devida ao aumento de área, em relação à situação hipotética, será denominada I^+ , de modo que a corrente medida I será dada por:

Para a etapa II haverá um déficit de corrente em relação ao caso hipotético, ou seja, uma corrente negativa. Se considerarmos que a corrente medida é a soma das correntes passando por cada nanotubo, a redução de área de um nanotubo deve causar uma redução de corrente passando pelo mesmo, em relação ao caso hipotético descrito acima. Tal redução de área, novamente em relação ao caso hipotético, seria interpretado como uma corrente negativa de forma que o oposto também é válido. Para que a soma das correntes seja negativa é necessário que a redução de corrente causada pela redução de área tenha impacto superior ao aumento decorrente do crescimento dos nanotubos vizinhos.

Considerando-se a prolongação da tendência observada em III como válida para a etapa II haverá um déficit de corrente em relação ao caso hipotético, ou seja, encontra plenamente desenvolvida no início da etapa II.

Além disso, ao realizar este prolongamento utilizando uma constante significativa (nucleação) e II (intensa auto-organização):

os dados obtidos no processo de anodização, delimitando assim as etapas I prolongando a tendência observada na etapa III da Figura 30 (patamar constante) com poros é cessada ao tempo em que ocorre a intersecção da curva obtida organização dos NTS. Assume-se também que o tempo em que a formação de novos etapa II, o desvio em relação ao patamar constante se deve somente à intensa auto-

acordo com as Equações 9 e 10, respectivamente:

Levando em consideração os pontos discutidos acima, modelou-se I^+ e I^- de

$$\frac{dI^+}{dt} = \frac{dI^-}{dt}$$

e t_{II}^+ (o ponto de fim da etapa II), de modo que:

há um ponto de inflexão para $t = t_{inf}$ na curva, que ocorre entre t_0 (o ponto de mínimo)

- Observe-se, ainda, pelo conjunto de pontos obtidos após subtrair I_{III} de I , que

$$\frac{dI^+}{dt} = \frac{dI^-}{dt}$$

Ainda, para $t = t_0$:

que neste tempo a diferença entre o crescimento e a diminuição de área é máxima.

- No ponto de mínimo ($t = t_0$) há a maior diferença entre I^+ e I^- , isto significa

mínima corrente relacionada ao crescimento e diminuição dos NTS.

organização. Desta forma, para este tempo, I^+ e I^- devem ser mínimos. Indicando

- Analogamente, o fim da etapa II foi considerado como o ponto de maior

relacionada à diminuição, de modo que $I^+(t_{II}^+) = |I^-(t_{II}^+)|$.

ponto ($t = t_{II}^+$), a corrente relacionada ao crescimento deve ser igual à corrente

corrente relacionada ao crescimento e diminuição de área dos NTS. Além disso, neste

desorganização. Assim, neste tempo I^+ e I^- devem ser máximos, indicando máxima

- Considerou-se o início da etapa II como o instante de máxima

se I_{III} de I (dados coletados do processo de anodização).

tendência deixa de corresponder à curva J x t marca o fim. Definida a curva I_{III} , subtrai-

interceptação marca o início da validade do modelo e o ponto em que a tangente desta

tendência observada na etapa III até que esta intercepte a curva J x t . O ponto de

- Para definir os limites em que este modelo será válido deve-se prolongar a

da curva J x t e a análise das imagens obtidas:

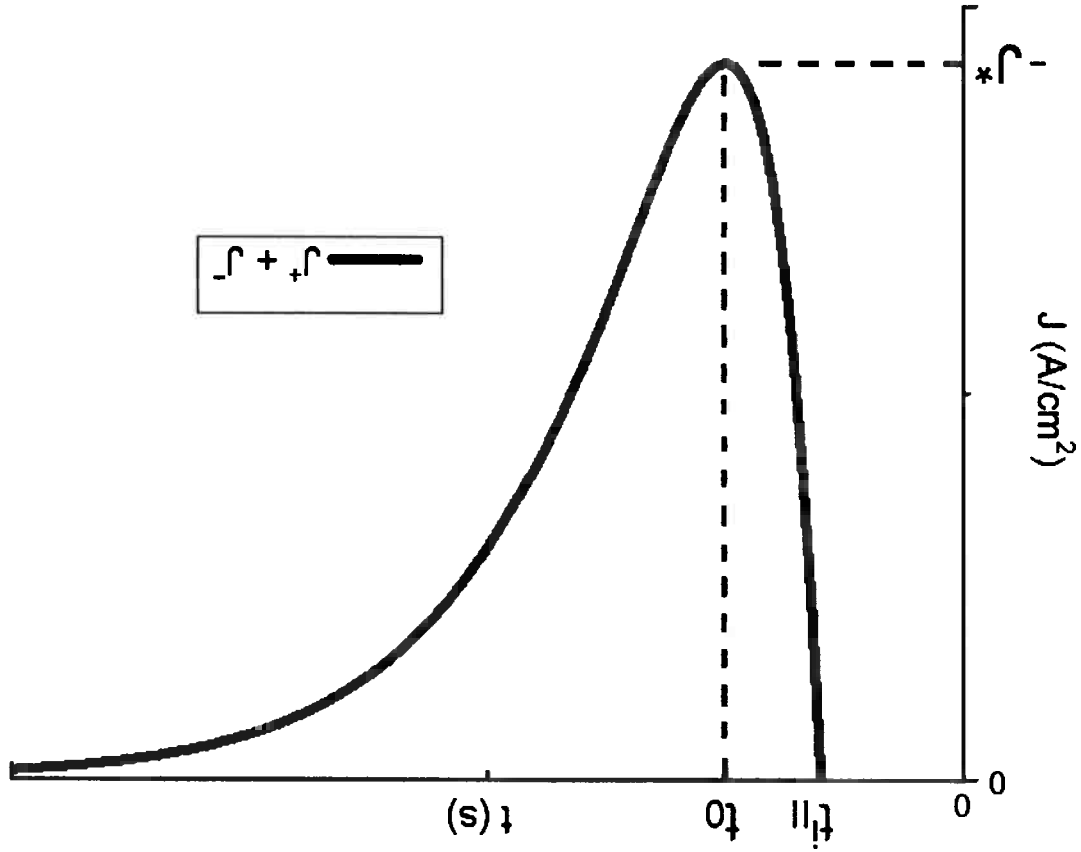
são válidas após subtrair I_{III} de I . Para tal levou-se em consideração alguns aspectos

ocorre intensa auto-organização e as relações entre as correntes nos itens abaixo só

Vale ressaltar que tal modelamento serve para explicar somente a etapa II, em que

Foi realizado um modelo matemático para estimar I^+ e I^- em função do tempo.

Figura 32: Parâmetros J^* , t_0 e t_{II} da curva J x t , que devem ser obtidos de medidas experimentais



Na Figura 32, são mostrados o que representam os valores J^* , t_0 e t_{II} e ressaltase que estes devem ser retirados do conjunto de pontos obtidos do experimento.

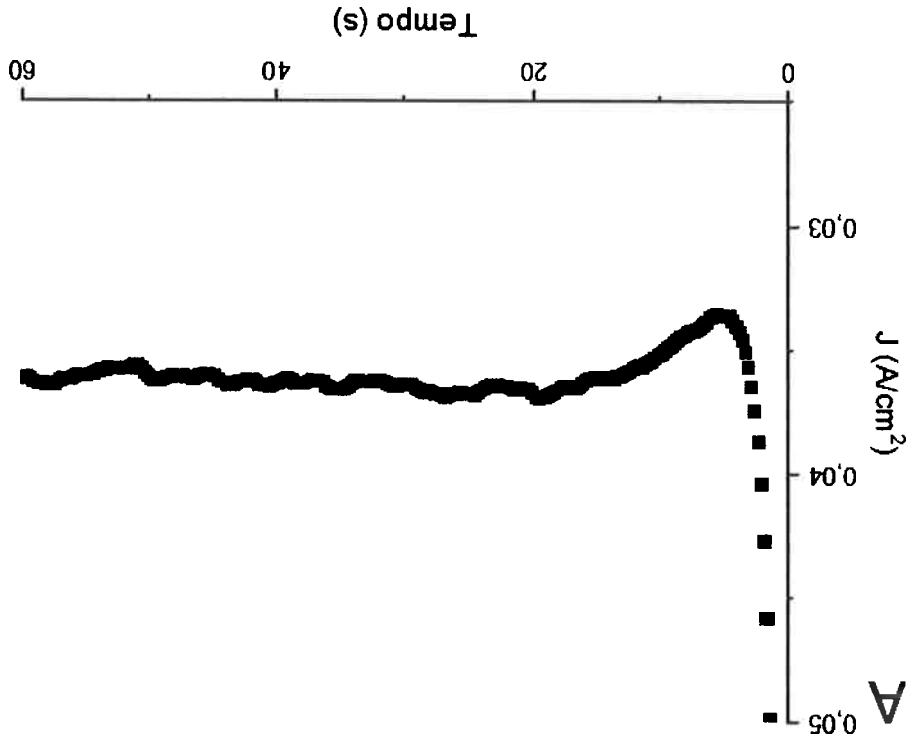
encontra-se no APÊNDICE B.

I. Uma discussão mais aprofundada para explicar como se obtive as equações acima

Para obter as equações acima partiu-se de equações mais genéricas para I^+ e

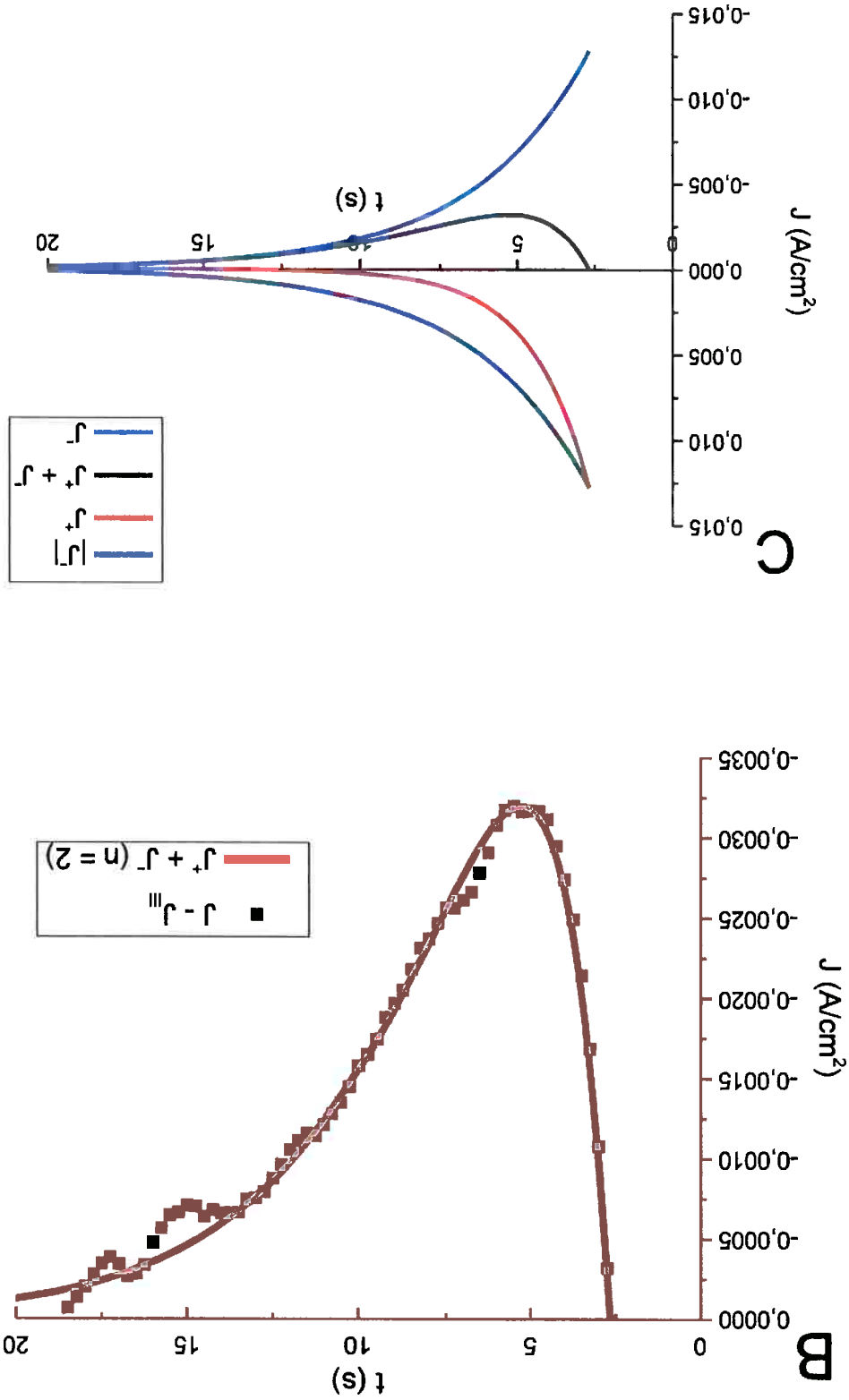
$$I^- = -2I^* \cdot \exp\left(-\frac{0.69315}{t_0 - t_{II}}(t - t_0)\right) \quad \text{Equação 10}$$

$$I^+ = I^* \cdot \exp\left(-\frac{1.3863}{t_0 - t_{II}}(t - t_0)\right) \quad \text{Equação 9}$$



A Figura 33 contém o modelamento realizado para a etapa II a partir dos dados obtidos para a amostra E (2 minutos de anodização, 80V). Parte-se dos dados obtidos do processo experimental, como mostra a Figura 33-A (no caso editou-se os eixos para facilitar a visualização). Estimou-se a etapa III como uma constante ($J_{III}(t) = 0,369 A/cm^2$). Subtrai-se J_{III} dos dados de forma a obter o conjunto dos pontos contidos na Figura 33-B. Realiza-se o fit deste conjunto de dados (somente os pontos negativos, que correspondem à etapa II) utilizando as estimativas para t_0 , J^* e t_{II} utilizando as equações fornecidas para $n = 2$ como mostra a Figura 33-B. Por fim a Figura 33-C permite visualizar cada componente J^+ e J^- separadamente e seu efeito na curva final. Observa-se que a partir de aproximadamente 11 s a curva final é praticamente composta por J^- , de modo que J^+ é desprezível.

Figura 33: (A) Plotagem dos dados, (B) subtração J_{III} de J e fit com a curva, (C) Curvas J , J^+ , J^- e $J^+ + J^-$.



Para compreender melhor a morfologia de NTs na etapa III e como se dá a auto-organização nesta etapa foi realizado um experimento de anodização para um período de tempo mais longo e um procedimento de abertura da base destes NTs. Apesar de a constituição do eletrólito ser a mesma da utilizada no experimento 1 assim como os parâmetros de anodização (80 V e 25°C) no experimento 2 utilizou-se uma solução envelhecida, isto é, utilizada após diversos processos de anodização. A

5.6. Resultados do experimento 2 - MEV

Para a amostra E obteve-se FO = 79 %.

$$FO = 1 - \frac{\int_{t_{II}^I}^{t_{II}^I} f_{+}(t) dt + \int_{t_{II}^I}^{t_{II}^I} f_{-}(t) dt}{\int_{t_{II}^I}^{t_{II}^I} f_{III}(t) dt} \quad \text{Equação 12}$$

para o Fator de Organização é:

Fator de Organização foi determinado se encontra no APÊNDICE D. A equação 12 reorganização envolvida no processo. Uma discussão mais aprofundada sobre como a reorganização, a curva definida por J^+ e J^- está relacionada com a auto-organização se tomariam tubos sem que houvesse correntes relacionadas à nucleação se pensar que, caso a curva real coincidissem com J_{III} , os poros gerados dos nanotubos.

uma proposta de medir o quanto a nucleação dos poros está próxima da estrutura final. A equação acima será usada, a seguir, para definir o Fator de Organização, que é razão evolui com o tempo considerando a equação genérica e específica para J^+ e J^- . O APÊNDICE C contém uma discussão mais aprofundada sobre como esta

$$r = \frac{J^+}{J^-} (n = 2) = \frac{1}{2} \exp \left(- \frac{1.3863}{(t_0 - t_{II}^I)} (t - t_0) \right) \quad \text{Equação 11}$$

a equação 11:

É possível calcular a razão (r) entre J^+ e J^- em função do tempo como mostra

Figura 34-A é uma imagem da base fechada dos nanotubos obtidos no experimento 1 em eletrolito novo por anodização e a Figura 34-B é uma imagem da base aberta dos NTs seguindo procedimento experimental específico para o experimento 2. Verifica-se que o procedimento de abertura da base foi efetivo e que a estrutura da rede é mais organizada na amostra anodizada por mais tempo. Dentre as vantagens de realizar a abertura da base cita-se: a possibilidade de observar o diâmetro interno.

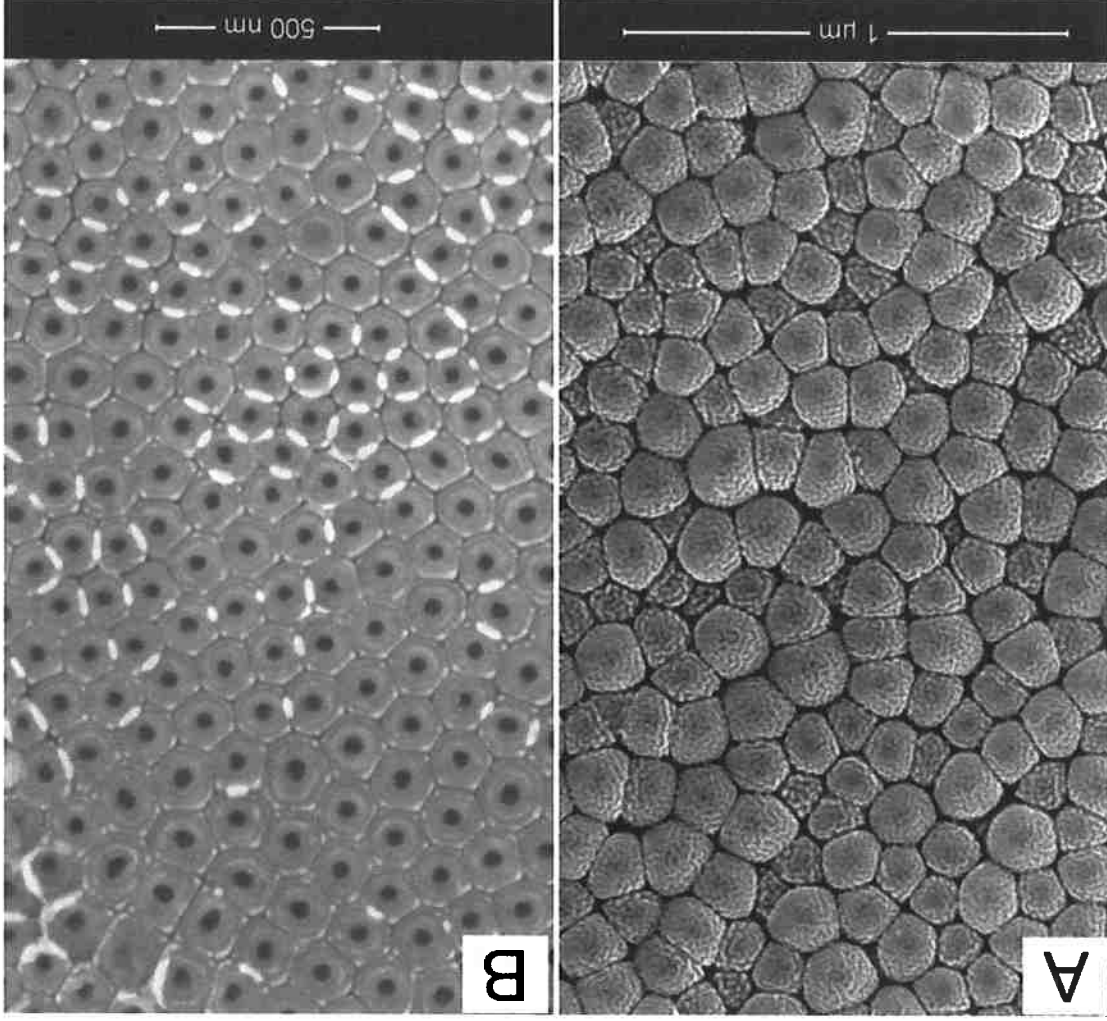


Figura 34: Base de NTs produzidos por anodização sob 80V (A) em eletrolito novo durante 10,5 s (etapa II) e magnificação de 12000 x e (B) em eletrolito envelhecido durante 25 minutos e magnificação de 60000 x após procedimento para abertura da base.

A Figura 35 é uma imagem de menor aumento da base dos NTs abertos em que os nanotubos foram marcados com um círculo de cor específica de acordo com o número de vizinhos que possuem: 4 vizinhos (roxo), 5 vizinhos (verde), 6 vizinhos (vermelho), 7 vizinhos (amarelo), 8 vizinhos (azul). Para a contagem definiu-se que

um nanotubo deveria compartilhar uma reta com um nanotubo vizinho, não bastava compartilhar um ponto. Aparentemente existe uma relação entre a quantidade de vizinhos e o tamanho do nanotubo: em geral nanotubos maiores possuem mais de 6 vizinhos enquanto os menores tendem a possuir menos. Há, ainda, uma grande quantidade de nanotubos com número de vizinhos diferente de 6. Nota-se ainda que existem regiões com maior densidade de NTs. Além disso, há NTs poligonais e circulares. Dentre os poligonais alguns são mais regulares, enquanto outros são bastante distorcidos. Em relação aos nanotubos circulares, estes tendem a ser pequenos.

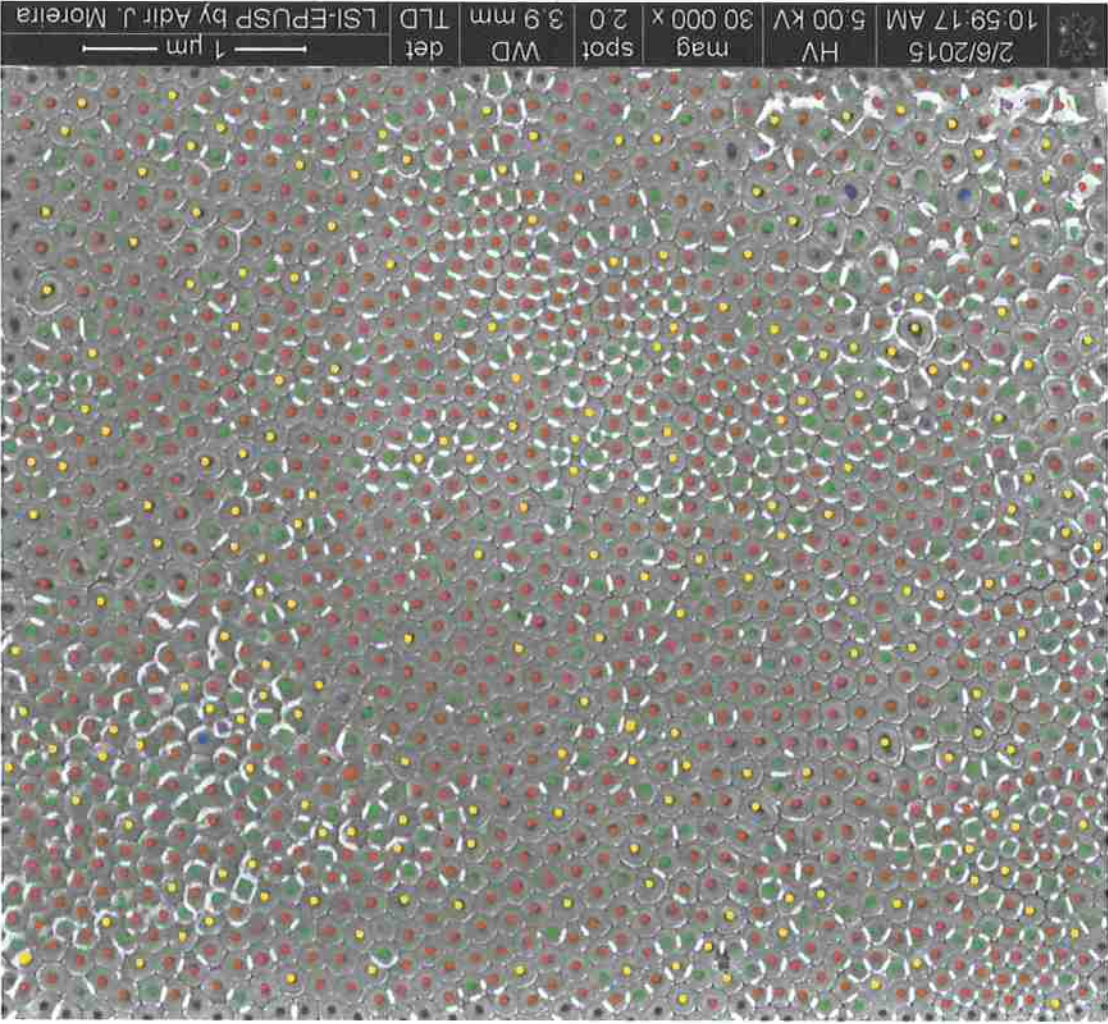


Figura 35: classificação de NTs segundo o número de vizinhos: 4 (roxo), 5 (verde), 6 (vermelho), 7 (amarelo), 8 (azul)

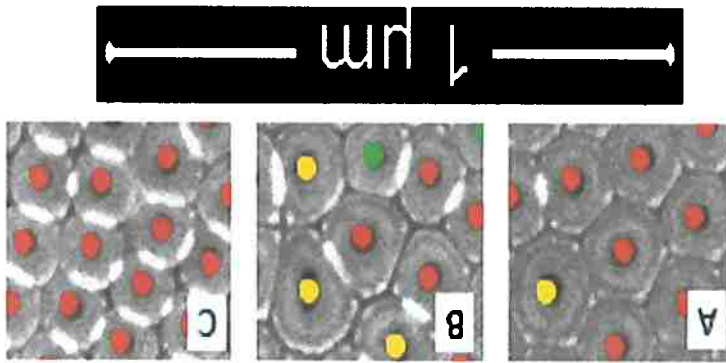
5.7. Discussão dos resultados do experimento 2 - MEV

Nas condições do experimento 2, a amostra caracterizada na Figura 35 se encontra em estágio avançado da etapa III em que ocorre manutenção da camada barreira e crescimento vertical dos NTS. Ela é caracterizada, de maneira geral, por um comportamento mais simples da curva $J \times t$, ou seja, as mudanças de perfil são mais suaves. Na maioria dos experimentos a densidade de corrente nesta etapa é uma constante e em alguns casos decal levemente. Na discussão dos resultados do experimento 1, por simplificação, se considerou a prolongação da etapa III como um caso ideal em que haveria somente crescimento dos NTS verticalmente e manutenção da camada barreira, ou seja, não haveria auto-organização em III. No entanto, observa-se na Figura 35 que isto não é verdade. O que ocorre, de fato, é que a auto-organização associada a etapa III é muito menos intensa (Figuras 34-A), do que a auto-organização observada na etapa II (Figura 34-B), pois a rede de nanotubos já se encontra em estágio de maior organização. Uma vez que a auto-organização é menos intensa na etapa III, as correntes J^+ e J^- relacionadas a estas modificações são muito pequenas em relação a corrente total e, portanto, não provocam alterações no comportamento da curva $J \times t$ na etapa III.

Apesar de passar por auto-organização intensa na etapa II e auto-organização gradual, mas por longo período de tempo, verifica-se ainda que o arranjo da rede de NTS não é perfeito. A partir da classificação realizada na Figura 35 obtve-se a distribuição de nanotubos relativa ao número de vizinhos, sumarizada na Figura 36. O resultado mostra de maneira quantitativa que a porcentagem de nanotubos com número de vizinho diferente de 6 é considerável (36,52%), isto é, mais de um terço dos nanotubos não possuem 6 vizinhos e os que possuem muitas vezes não apresentam formato regular. A média ponderada do número de vizinhos dos nanotubos, no entanto, é próxima de 6. Os nanotubos possuem em média $5,91 \pm 0,39$ vizinhos. A amostra é composta de 1424 NTS.

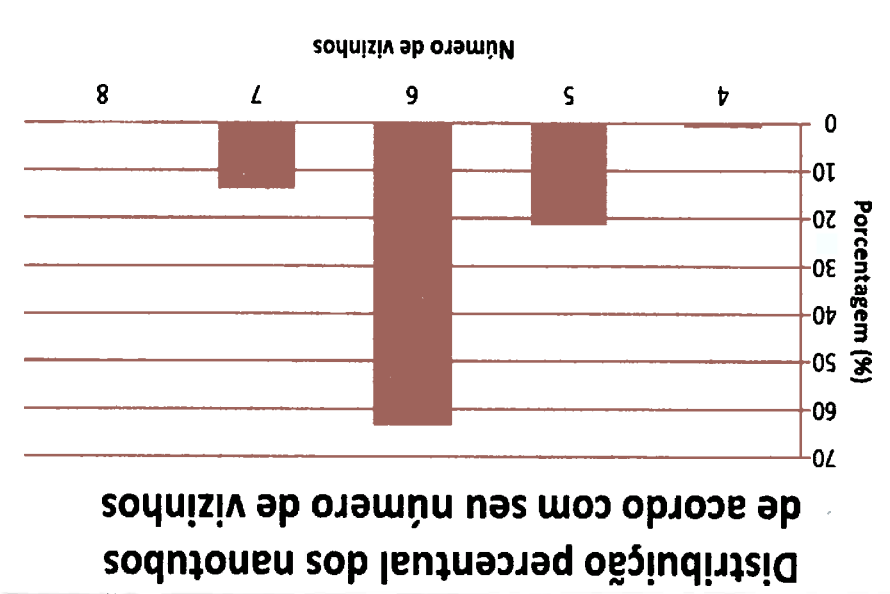
Apesar de ocorrer com menor frequência, o processo de auto-organização ainda ocorre na etapa III mesmo para tempos mais longos como mostra a sequência de imagens contidas na Figura 38; todas retiradas da Figura 35.

Figura 37: Diferença morfológica entre nanotubos: (A) hexagonal, (B) hexagonal distorcido e (c) circular



Verifica-se na Figura 37 que existem regiões em que nanotubos com mesmo número de vizinhos possuem diâmetros e formatos diferentes, desde hexágonos muito próximos da perfeição, hexágonos distorcidos até círculos. E o mesmo vale para nanotubos com diferente número de vizinhos.

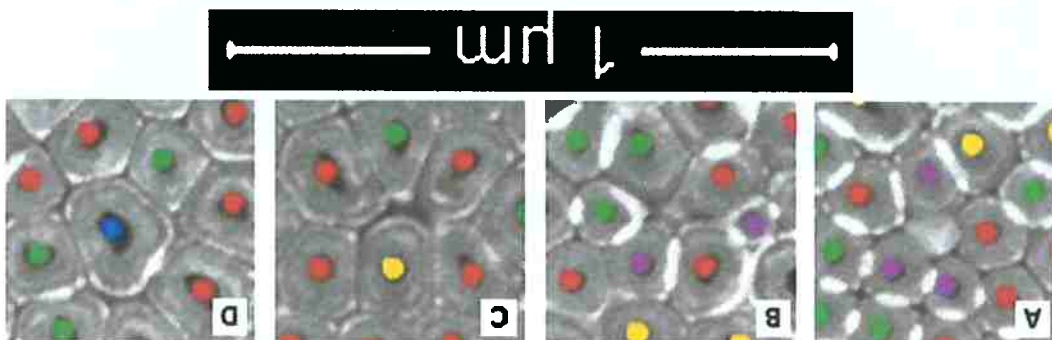
Figura 36: Distribuição estatística dos nanotubos com o número de vizinhos



Distribuição percentual dos nanotubos de acordo com seu número de vizinhos

A sequência de imagens contidas na Figura 38, parece mostrar diferentes estágios de um mesmo processo. Como não é possível acompanhar o processo de auto-organização nos diferentes estágios pela vista de base, foram selecionadas, na Figura 38, imagens de nanotubos de diferentes regiões da amostra em diferentes estágios do processo de auto-organização. Conforme evolui a reação de crescimento dos nanotubos, aqueles que possuem diâmetros pequenos (e geralmente menor número de vizinhos) são tomados pelos nanotubos vizinhos. É possível que tal condição seja devida à dificuldade de nanotubos menores em difundir o eletrólito em seus interiores, o que seria crítico para processos longos de anodização, em que os NTs atingem micrometros de comprimento mantendo diâmetro nanométrico como ilustra a Figura 39. Com menos eletrólito as reações que promovem o crescimento do nanotubo com diâmetro menor diminuiriam. Por outro lado, quando os nanotubos vizinhos são maiores, o fluxo de eletrólito até a camada barreira não é um empecilho, assim a disponibilidade de íons permite o aumento das reações com o Ti abaixo de suas camadas e com o Ti que corresponderia ao nanotubo vizinho, provocando crescimento dos mesmos.

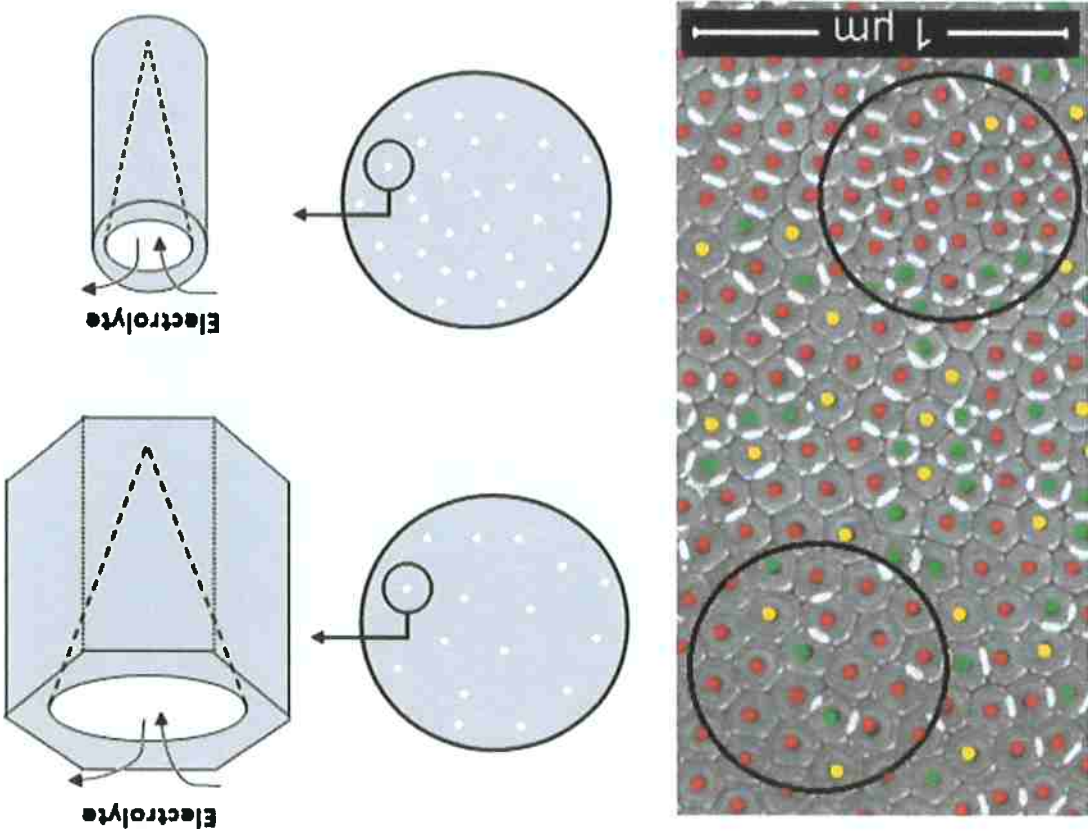
Figura 38: Montagem contendo nanotubos de diferentes regiões da amostra em diferentes estágios do processo de auto-organização. Em (A) o NT deixa de acompanhar o crescimento dos vizinhos levando a sua (B) redução e (C) crescimento até (D) o desaparecimento total e expansão dos vizinhos.



A Figura 39 mostra duas regiões em que os nanotubos possuem morfologia diferente: poligonal e circular. Nota-se de imediato que os nanotubos de formato circular possuem diâmetros menores que os de formato poligonal. Uma possível explicação para isso é que ao longo do crescimento dos nanotubos, aqueles que possuem diâmetros menores difundem menos elétrons pelos seus interiores de modo que a quantidade de reagente que deve difundir pela camada barreira e chega à interface TiO₂/Ti não é suficiente para reagir com todo o Ti disponível. Assim, devido a quantidade insuficiente de reagente, a reação tem seu alcance reduzido a uma calota esférica, que em corte é uma circunferência. Intere-se, portanto, que antes de ocorrer a auto-organização local ocorre uma circularização do nanotubo e seu diâmetro passa a diminuir enquanto o dos vizinhos passa a aumentar até que o crescimento do nanotubo menor cesse.

Para mostrar que nanotubos com menos vizinhos tendem a circularizar com mais facilidade do que nanotubos com mais vizinhos distribui-se a quantidade de nanotubos circulares na Figura 35 de acordo com a quantidade de vizinhos que

Figura 39: Diferenças morfológicas entre nanotubos com 6 vizinhos, podendo ser poligonais ou circulares. Os circulares estão associados a menores diâmetros.



possuem como mostra a Figura 40. A porcentagem de nanotubos circulares é a razão entre a quantidade de nanotubos circulares com x vizinhos pela quantidade total de nanotubos com x vizinhos, sendo $x = 4, 5, 6, 7$ ou 8 . Ressalta-se portanto, que a soma das porcentagens não deve ser 100%. No total contou-se 115 nanotubos circulares dos quais 64 possuem 6 vizinhos. Isto representa mais da metade do total de nanotubos circulares encontrados. Entretanto, tal fato não contraria a ideia de que nanotubos com menos vizinhos possuem maior tendência a possuir formato circular do que nanotubos com mais vizinhos, uma vez que tal número representa somente 7,08% de todos os nanotubos com 6 vizinhos (904). Quase o dobro dessa porcentagem são circulares quando se trata de nanotubos com 5 vizinhos (13,49%). Para nanotubos com 4 vizinhos esta porcentagem é ainda mais surpreendente (61,54%). Outro número que surpreende é a porcentagem de nanotubos circulares em relação ao número total de nanotubos sem se considerar o número de vizinhos (8,08%).

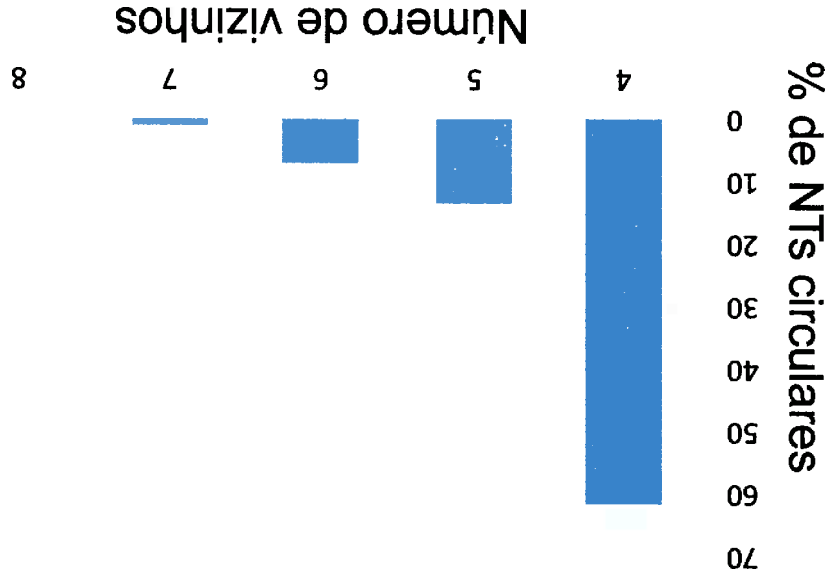


Figura 40: Razão entre a quantidade de nanotubos circulares com x vizinhos pela quantidade total de nanotubos com x vizinhos, sendo $x = 4, 5, 6, 7$ ou 8 .

Se a circularização esta relacionada com a deficiência na condução de eletrólito pelo interior do NT é possível determinar para estas condições o diâmetro crítico

abaixo do qual o NT passaria a ser circular. Para tal utilizou-se o Image J para medir uma área que contivesse diversos nanotubos circulares e dividiu-se esta área pelo número de nanotubos contidos nela. Com a área média obtve-se o diâmetro externo médio. Isto foi feito em 2 regiões e obtve-se valores entre 111 e 118 nm. Em contrapartida fez-se o mesmo em uma região que continha NTs hexagonais próximos à perfeição e obtve-se um diâmetro médio de 139,5 nm e verificou-se que de fato a circularização possui relação com menores diâmetros e possivelmente isto se deve a deficiência na condução de eletrólito em tais NTs.

6. CONCLUSÕES

A partir das imagens obtidas por MEV foi possível propor uma nova interpretação para a curva $J \times t$ e um modelo matemático para descrevê-la, baseado em algumas hipóteses e condições de contorno. Ainda são necessárias provas mais concretas e melhor compreensão dos fenômenos propostos. Para tal, alguns experimentos são propostos no item "6.7. Planejamento futuro" neste sentido.

Vale ressaltar que é importante ter um conhecimento profundo do mecanismo de formação dos NTS por diversas razões:

- A caracterização deste material só pode ser feita com equipamentos caros e nem sempre disponíveis como o MEV. Assim, a curva $J \times t$ funciona como um indicativo indireto de que o processo gera sempre os mesmos resultados e, portanto, é reprodutível.

- Indo além da reprodutibilidade, a nova interpretação da curva permitiria compreender as consequências de certas modificações de processo, como o efeito de dupla e tripla anodização.

- O modelo matemático proposto é um grande passo para sustentar trabalhos na área de simulação, que para a pesquisa envolvendo NTS ainda é escassa, dominada majoritariamente por evolução com base em redes neurais, ou seja, como não existe uma base teórica forte e unificada para compreender o processo como um todo, os avanços dependem de experimentos que se baseiam em modificações de condições experimentais e verificações de resultados.

- Para certas aplicações, como em células solares é muito importante, que os NTS sejam contínuos, pois a descontinuidade gera perdas de carga. O mecanismo de auto-organização proposto para a etapa II está relacionado com a formação de descontinuidades de forma intensiva que prejudicam a eficiência das células solares. Assim, o segundo fator de organização (FO) proposto pode ser uma ferramenta indireta para auxiliar pesquisadores desta área. Ressalta-se que como FO depende de J , não faz sentido usá-lo para comparar experimentos muito diferentes.

Este é o primeiro trabalho, que se tem conhecimento, para equacionar pelo menos parte da curva $J \times t$. Apesar de o perfil da curva ser amplamente conhecido não há trabalhos que proponham um tratamento matemático para ele. Sendo um trabalho pioneiro, ainda são necessários mais experimentos e provavelmente melhorias no tratamento matemático proposto.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

São necessários mais experimentos para validar o modelo proposto. Alguns experimentos serão propostos para fortalecer e validar o modelo proposto:

1) O modelo permite comparar processo de anodização em condições similares para verificar o quão próxima está a estrutura de poros formada na etapa I de uma condição ideal de organização. Portanto, se partirmos de uma estrutura de poros mais organizada, espera-se que, sob as mesmas condições de anodização a etapa II (relacionada com a auto-organização) apresente menos desvio em relação à condição ideal. Sabe-se já a algum tempo que, ao realizar anodizações sucessivas em um mesmo substrato, a nucleação de poros tende a ocorrer em sítios pré-estabelecidos pelos NTs que foram removidos. Assim, é possível avaliar, ainda que de forma indireta e de maneira genérica, se o modelo proposto se adequa ao que foi observado experimentalmente.

2) Para verificar efetivamente se as equações propostas para o modelo estão alinhadas ao que se observa experimentalmente são necessários experimentos mais aprofundados com o objetivo de estudar como a morfologia dos tubos muda ao longo do tempo, ou seja, o que significa fisicamente I^* e I_c . Como se discutiu anteriormente as imagens de MEV realizadas em amostras diferentes são capazes de fornecer uma noção de como os NTs evoluem com o tempo em termos de etapas de organização, no entanto, localmente diversas condições influenciam no processo de nucleação e crescimento dos NTs, por exemplo: orientação cristalina do substrato, condições superficiais, modificações do eletrólito, etc. Assim, é possível eliminar vários destes fatores analisando como uma área de um substrato foi modificada ao longo do tempo. Isto pode ser realizado por meio de cortes perpendiculares ao eixo de crescimento em posições específicas, uma vez que se pode associar a estrutura em alguma corte com um tempo da curva $I \times t$. Este experimento é muito mais buscado, mas necessário para uma melhor compreensão do processo de auto-organização e requer equipamentos mais caros e específicos como o FIB (*Focused Ion Beam*) para poder ser realizado.

3) A partir de uma melhor compreensão dos mecanismos de modificação morfológica dos NTs por I⁺ e I⁻ é possível, por meio de simulações, prever as transformações que ocorrerão ao longo do tempo para um conjunto pré-estabelecido de poros formados na nucleação e possivelmente melhor compreender o processo de nucleação em si, que ainda permanece muito pouco conhecido.

8. REFERÊNCIAS

- BARON-WIECHE, A. et al. O^{18} Tracer Study of Porous Film Growth on Aluminum in Phosphoric Acid. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 157, n. 11, p. C399–C407, 2010.
- BIGNOZZI, C. A.; ARGAZZI, R.; KLEVERLAN, C. J. Molecular and supramolecular sensitization of nanocrystalline wide band-gap semiconductors with mononuclear and polynuclear metal complexes. *Chemical Society Reviews*, v. 29, n. 2, p. 87–96, 2000.
- BONELLI, T. S. Produção e caracterização estrutural de filmes finos nanoestruturados de $TiOxNy$ e células solares (DSSCs) de nanotubos de TiO_2 . Universidade Federal de Mato Grosso, 2013.
- CHOI, J. et al. Facile fabrication of aligned doubly open-ended TiO_2 nanotubes, via a selective etching process, for use in front-illuminated dye sensitized solar cells. *Chemical communications (Cambridge, England)*, v. 48, n. 70, p. 8748–50, 2012.
- FRANK, A. J.; KOPIDAKIS, N.; LAGEMAAT, J. VAN DE. Electrons in nanostructured TiO_2 solar cells: Transport, recombination and photovoltaic properties. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 248, n. 13–14, p. 1165–1179, 2004.
- GIANSANTI, R. Série sobre energia: Plano de aula 1 - Energia no mundo. Disponível em: <<http://rede.novaescola.org.br/planos-de-aula/serie-sobre-energia-plano-de-aula-1-energia-no-mundo>>. Acesso em: 20 jun. 2017.
- HAGFELDT, A. et al. Dye-Sensitized Solar Cells. *Chemical Reviews*, v. 110, n. 11, p. 6595–6663, 2010.
- HARIKISUN, R.; DESILVESTRO, H. Long-term stability of dye solar cells. *Solar Energy*, v. 85, n. 6, p. 1179–1188, 2011.
- HINSCH, A. et al. Long-term stability of dye-sensitized solar cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, v. 9, n. 6, p. 425–438, 2001.
- HINSCH, A. et al. Long-Term Stability of Dye Sensitized Solar Cells for Large Area Power Applications. *16th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, v. 1702, p. 1–7, 2000.
- KAY, A.; GRÄTZEL, M. Low cost photovoltaic modules based on dye sensitized nanocrystalline titanium dioxide and carbon powder. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 44, n. 1, p. 99–117, 1996.

LAMBERTI, A. et al. An easy approach for the fabrication of TiO₂ nanotube-based transparent photoanodes for Dye-sensitized Solar Cells. *Solar Energy*, v. 95, p. 90–98, 2013.

LI, G. et al. Synergistic effect between anatase and rutile TiO₂ nanoparticles in dye-sensitized solar cells. *Dalton transactions*, p. 10078–10085, 2009.

LI, K.; XIE, Z.; ADAMS, S. A reliable TiO₂ nanotube membrane transfer method and its application in photovoltaic devices. *Electrochimica Acta*, v. 62, p. 116–123, 2012.

LIU, G. et al. Progress on free-standing and flow-through TiO₂ nanotube membranes. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 98, p. 24–38, 2012.

LOHRENGEL, M. M. A Review Journal. *Materials Science and Engineering R: Reports*, v. 11, n. 6, p. 243–294, 1993.

MACÁK, J. M. et al. Dye-sensitized anodic TiO₂ nanotubes. *Electrochemistry Communications*, v. 7, n. 11, p. 1133–1137, 2005.

MOR, G. K. et al. A review on highly ordered, vertically oriented TiO₂ nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 90, n. 14, p. 2011–2075, 2006.

PARK, N.-G.; VAN DE LAGEMAT, J.; FRANK, A. J. Comparison of Dye-Sensitized Rutile- and Anatase-Based TiO₂ Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 104, n. 38, p. 8989–8994, 2000.

PARUSSULO, A. L. A. *Conceitos Supramoleculares e Morfologia Interfacial em Células Solares de TiO₂*. Universidade de São Paulo, 2013.

PAULOSE, M. et al. TiO₂ nanotube arrays of 1000 μm length by anodization of titanium foil: Phenol red diffusion. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 111, n. 41, p. 14992–14997, 2007.

REGONINI, D. et al. A review of growth mechanism, structure and crystallinity of anodized TiO₂ nanotubes. *Materials Science and Engineering R: Reports*, v. 74, n. 12, p. 377–406, 2013.

SONG, D. M. et al. Photoelectrochemical performance of dye-sensitized solar cells based on the TiO₂ nanotube array/nanoparticle-multilayer composite electrode. *Applied Surface Science*, v. 277, p. 53–56, 2013.

SUN, L. et al. Effect of electric field strength on the length of anodized titania nanotube arrays. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 637, n. 1–2, p. 6–12, 2009.

VAENAS, N. et al. Influence of controlled-charge anodization processes on the morphology of TiO₂ nanotubes and their efficiency in dye-sensitized solar cells. *Electrochimica Acta*, v. 113, p. 490–496, 2013.

WANG, J.; LIN, Z. Freestanding TiO₂ nanotube arrays with ultrahigh aspect ratio via electrochemical anodization. *Chemistry of Materials*, n. 20, p. 1257–1261, 2008.

XIE, Z. B.; BLACKWOOD, D. J. Effects of anodization parameters on the formation of titania nanotubes in ethylene glycol. *Electrochimica Acta*, v. 56, n. 2, p. 905–912, 2010.

YAMAMOTO, Y. et al. 10% Efficiency Dye-sensitized Solar Cells Using P25 TiO₂ Nanocrystalline Electrode Prepared by a Bead-milling Method. *Chemistry Letters*, v. 40, p. 1220–1222, 2011.

9. APÊNDICES

9.1. APÊNDICE A

Nesta sessão, algumas hipóteses serão discutidas a fim de estimar a partir de imagens de MEV e da curva $j \times t$ a razão entre a densidade de corrente devida a passagem de íons pela BL e pelo filme de NTS. Uma razão alta é um indicativo de que as vias preferenciais para a condução de eletrólito são muito efetivas e, portanto, o crescimento é tubular. Se esta estimativa for realizada para tempos inferiores ao ponto de mínimo, será mais um indicativo de que o crescimento já é tubular em contradição com a interpretação tradicional da curva. Para verificar isto, se estimará a razão entre as correntes para a amostra A. Algumas hipóteses serão realizadas para estimar esta razão:

- O fluxo de eletrólito pelo poro ocorre da mesma forma que ocorre na superfície
- A corrente que passa pela BL e pelo filme podem ser estimados pelo regime de alto campo modificado (*modified high field regime*), de acordo com a Equação 13:

$$\text{Equação 13} \quad I = I_0 \exp(\beta E), \text{ sendo } E = (U - U_0)/d$$

Em que I_0 e β são parâmetros dependentes da natureza do metal e temperatura, U é o potencial no eletrodo, U_0 é o potencial na banda plana e d é a espessura da camada de óxido. Verifica-se pela Figura 28-A que a espessura do filme é aproximadamente a o dobro da espessura da BL. Considerando I_0 , β , U e U_0 constantes, tem-se a Equação 14:

$$\text{Equação 14} \quad \frac{I_{BL}}{I_f} = \frac{I_0 \exp(\beta E_{BL})}{I_0 \exp(\beta E_f)} = \frac{\exp(0,5\beta E_{BL})}{\exp(\beta E_{BL})} = \exp(0,5\beta E_{BL})$$

É possível determinar βE_{BL} utilizando o valor de j no platô em relação a um sistema de anodização de crescimento lento. Com base no artigo (SUN et al., 2009) estima-se pela equação 15:

$$\text{Equação 15} \quad \beta(E_{BL} - E_0) = \ln j_{III} - \ln j_0 = \ln 42 - \ln 0,6 \approx 4,25$$

Observa-se que para $t = t_0$, ambas as exponenciais valem 1, de modo que $I^-(t_0)$ e $I^+(t_0)$ independem de C . É possível, portanto, determinar uma relação entre os parâmetros I^* e n para $t = t_0$, como mostra a Equação 20:

$$I^- = -nI^* \cdot \exp(-C(t - t_0)) \quad \text{Equação 19}$$

$$I^+ = I^* \cdot \exp(-nC(t - t_0)) \quad \text{Equação 18}$$

Levando em consideração os pontos discutidos acima, modelou-se I^+ e I^- , respectivamente, segundo as Equações 18 e 19:

9.2. APÊNDICE B

Segundo esta estimativa o crescimento deve-se preferencialmente devido ao fluxo de íons pela BL e não pelo filme, caracterizando crescimento tubular antes do ponto de mínimo da curva $J \times t$. O valor estimado para βE de 4,25 não é muito diferente daquele encontrado na literatura: 10,6 e 20,2 (LOHRENGEL, 1993) Caso se adotassem os valores encontrados na literatura o valor da razão estimado seria maior ainda, sendo uma evidência mais forte ainda de crescimento tubular.

$$\frac{I_{BL}^-}{I_f} \approx \exp(2,125) = 8,4 \quad \text{Equação 17}$$

E, portanto, a Equação:

$$\beta(E_{BL} - E_0) \approx \beta E_{BL} \approx 4,25 \quad \text{Equação 16}$$

a Equação:

Seja E_0 e J_0 (da referência 26) associados a um processo de anodização que gera crescimento de NTS muito lento. Uma vez que o campo elétrico E possui relação direta com o crescimento, assume-se E_0 desprezível em relação a E_{BL} . Assim tem-se

$$\frac{dp}{p} = \frac{dp}{p} \Big|_{t_0^+} - \frac{dp}{p} \Big|_{t_0^-}$$

mínimo ocorre para $t = t_0$, tem-se que:

existência de um ponto de mínimo e um ponto de inflexão. Sabendo que o ponto de Outras duas condições impostas após subtrair III de I dizem respeito a

$$I_- = -nI^* \cdot \exp \left(-\frac{(n-1)(t_0 - t_{II}^H)}{\ln n} \right) \quad \text{Equação 23}$$

$$I_+ = I^* \cdot \exp \left(\frac{(n-1)(t_0 - t_{II}^H)}{\ln n} \right) \quad \text{Equação 22}$$

21, resultando nas Equações 22 e 23 para I^+ e I^- respectivamente:

dados obtidos reescreve-se as Equações 18 e 19 com o resultado obtido na Equação a abertura, mantendo-se n constante. Uma vez que t_{II} pode ser estimado a partir dos O parâmetro C possui relação com a abertura da curva. Quanto menor C , maior

$$C = \frac{(n-1)(t_0 - t_{II}^H)}{\ln n} \quad \text{Equação 21}$$

contorno:

É possível obter a Equação 21, que define C , a partir desta condição de ao crescimento e diminuição são iguais em módulo, de modo que $I_+(t_{II}^H) = -I_-(t_{II}^H)$.

Para o início de validade da região II, ou seja, para t_{II} as correntes relacionadas

no ponto de mínimo após subtrair III de I.

estimado pelas medidas de corrente experimentais e corresponde ao valor da corrente que $|I_-|$ deve ser maior do que I^+ na região analisada. O valor de $I^+(t_0) + |I_-(t_0)|$ pode ser Percebe-se claramente que o modelo só pode funcionar para $n > 1$, uma vez

$$I_+(t_0) + I_-(t_0) = I^*(1 - n) \quad \text{Equação 20}$$

A Figura 41 contém uma série de fits realizados para diferentes valores de n . O conjunto de pontos foi obtido a partir da anodização da amostra E e já foi realizada a subtração $J - J_{III}$. Sabendo que $t_0 = 5,27$ s e $t_{II} = 2,67$ s, obtém-se pela Equação 24 que $t_{inf} = 7,87$ s. Como o ponto de inflexão independe de n verifica-se em todas as curvas que ele ocorre no tempo calculado e que, de fato, o conjunto de pontos indica que a inflexão ocorre naquele ponto. É evidente que para os valores de n acima de 2 o fit não corresponde aos valores medidos. Apesar das oscilações de corrente medidas para tempos próximos de 15 e 17 s o fit para $n = 2$ parece mais adequado do que para valores menores do que 2.

$$\text{Equação 24} \quad t_{inf} = 2t_0 - t_{II}$$

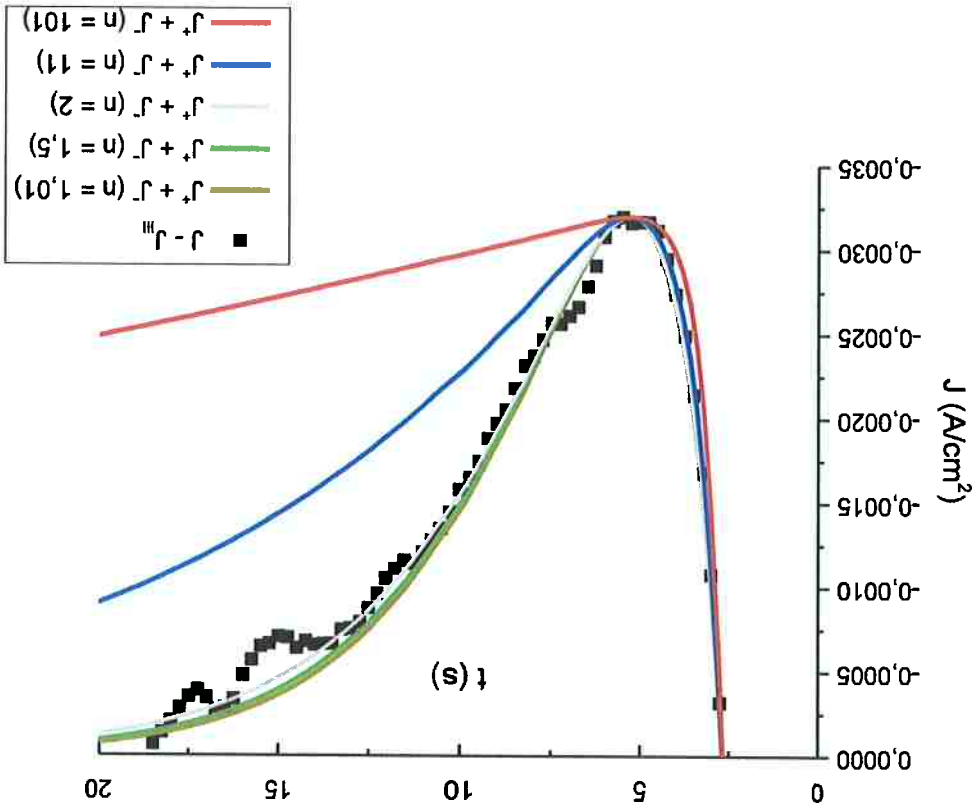
Ao se aplicar esta condição às Equações 22 e 23, obtém-se a Equação 24, em que se verifica que o ponto de inflexão é definido somente por t_0 e t_{II} .

$$\frac{d^2 I^+}{dt^2}(t_{inf}) = - \frac{d^2 I^-}{dt^2}(t_{inf})$$

Ao se aplicar esta condição às Equações 22 e 23 obtém-se somente que $0 = 0$, mostrando que, de fato, as derivadas são iguais em $t = t_0$. Outra condição imposta após subtrair I_{III} de I , é que há um ponto de inflexão para $t = t_{inf}$ na curva, que ocorre entre t_0 (o ponto de mínimo) e t_{II} (o ponto de fim da etapa II), de modo que:

Apesar de os fits para valores de n menores ou iguais a 2 serem muito semelhantes ao se plotar as curvas J^+ e $|J^-|$ separadamente verifica-se que representam condições muito diferentes como mostra a Figura 42. Ressalta-se que C e I^* são parâmetros exatos dependentes de n . Observa-se que o a diminuição de n provoca um aumento em ambos J^+ e $|J^-|$. Isto significa que a estimativa de J^+ e J^- a partir de valores de n muito baixos podem superestimar a importância do processo de auto-organização. Sabendo que J^+ e J^- são estimados com base em desvios em relação a uma condição ideal hipotética ($J_{III} = 0,027 \text{ A/cm}^2$) não faz sentido que tenham valores maiores ou mesmo comparáveis a J_{III} e isto ocorre para $n = 1,01$ e em menor grau para $n = 1,5$. Já valores de n muito elevados podem subestimar a importância dos processos de auto-organização. Nos casos analisados, além de o fit não ser adequado, nota-se que conforme n aumenta, J^- aproxima-se de uma reta e J^+ possui abaixo de t_0 caráter de função exponencial e acima de t_0 caráter de função linear. Duas funções de caráter linear somadas resultam em outra de caráter linear como se verifica para $n = 11$ e $n = 101$ na Figura 41.

Figura 41: Fit dos pontos para diversos valores de n

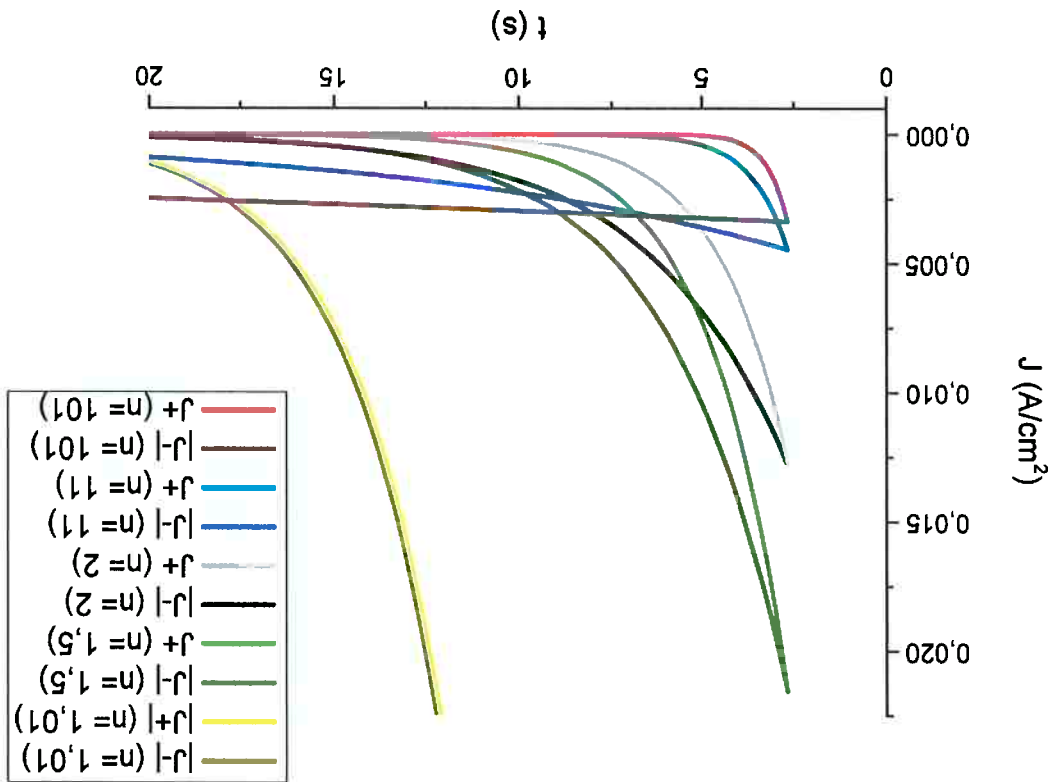


$$\text{Eq. 26 } I^- = -2I^* \cdot \exp\left(-\frac{(2-1)(t_0-t_i^{II})}{\ln 2}\right) = -2I^* \cdot \exp\left(-\frac{0.69315}{\ln 2}(t_0-t_i^{II})\right) \quad (t_0 - t_0)$$

$$\text{Eq. 25 } I^+ = I^* \cdot \exp\left(-2\frac{(2-1)(t_0-t_i^{II})}{\ln 2}\right) = I^* \cdot \exp\left(-\frac{1.3863}{\ln 2}(t_0-t_i^{II})\right) \quad (t_0 - t_0)$$

Determinou-se, portanto, $n = 2$ por possuir o fit mais adequado dentre os analisados, ser mais conservador para não superestimar J^+ e J^- e funcionar bem para outras curvas testadas. Assim, pode-se reescrever as Equações 22 e 23 para $n = 2$ obtendo as equações 25 e 26, que correspondem às Equações 9 e 10.

Figura 42: J^+ e $|J^-|$ para os diversos valores de n e C . Os valores de C foram definidos pelos fits realizados na Figura 30.



9.3. APÊNDICE C

É possível calcular a razão (r) entre J^+ e J^- em função do tempo de forma genérica (Equação 27) e de forma específica para $n = 2$ (Equação 28).

$$r = \frac{J^-}{J^+} = \frac{1}{n} \exp\left(-\frac{t_0 - t_i^{(H)}}{\ln n}\right) \quad \text{Equação 27}$$

$$r = \frac{J^-}{J^+} (n = 2) = \frac{1}{2} \exp\left(-\frac{1.3863}{t_0 - t_i^{(H)}}(t - t_0)\right) \quad \text{Equação 28}$$

De modo que para $t = t_0$:

$$r(t = t_0) = \frac{J^-}{J^+} (t = t_0) = \frac{1}{n}$$

Considerando as constantes t_0 e $t_i^{(H)}$ para o caso analisado obtêm-se o gráfico contido na Figura 43. A função não é definida para $t_i^{(H)}$ devido às operações matemáticas realizadas para transformar a razão entre duas exponenciais em uma única exponencial. No entanto, ao realizar o cálculo antes da operação matemática em questão obtêm-se que a razão vale 1 e isto já era esperado, uma vez que isto representa uma condição de contorno. Nota-se ainda que, para $n = 2$ e $t = t_0$, J^+ é metade de J^- .

O desenvolvimento matemático do Fator de Organização é mostrado a seguir. São propostos dois modelos. O primeiro (FO₁) que é mais simples e o segundo (FO₂), que apresenta algumas melhorias e é efetivamente proposto nos resultados e discussões. A ideia fundamental por trás do fator de organização é a de obter um número que represente o quão próximo é o arranjo dos poros no início da etapa II do

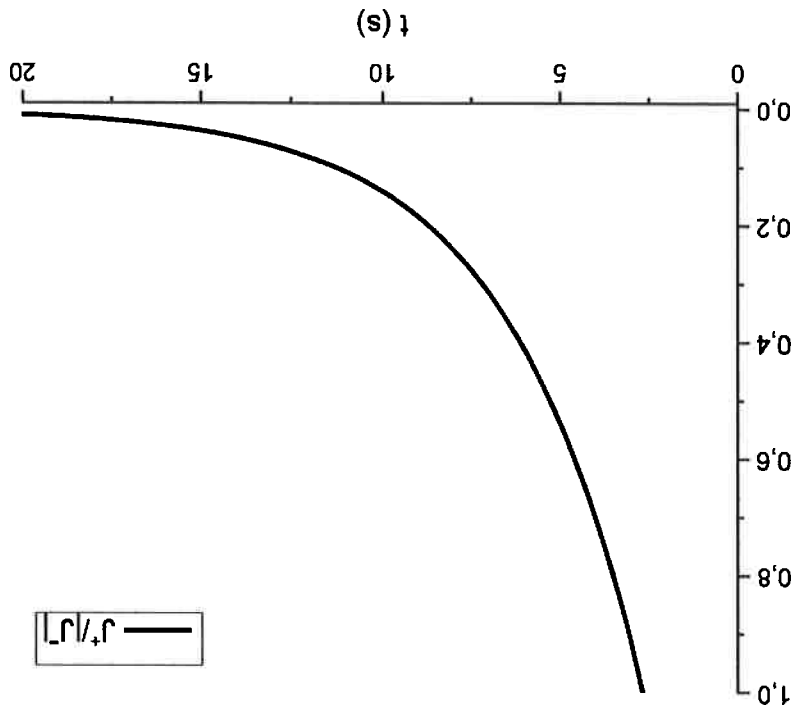
9.4. APÊNDICE D

Para $n = 2$ e $r = 0,1$ por exemplo $t = 11,29$ s.

Equação 29
$$t = t_0 - \frac{\ln(n)}{(t_0 - t_0/II) \ln(nr)}$$

Para determinar qual o tempo correspondente à razão (r) entre J^+ e J^- a utiliza-se a Equação 29, que é a inversa da Equação 27.

Figura 43: J^+/J^- em função do tempo para $n = 2$.



No caso da amostra E, tem-se $FO_1 = 96\%$. Algumas melhorias podem ser realizadas no sentido de obter um FO mais representativo. Assumiu-se, desde o princípio, que ambos J^+ e J^- têm efeito físico no mecanismo de auto-organização dos NTs e a integral proposta acima existem uma compensação de J^- por J^+ por possuírem sinais opostos. Propõe-se, portanto, em primeiro lugar utilizar o módulo da integral de J^- . Além disso, o valor das integrais de J^+ e J^- em relação à J_{III} é muito baixo para tempos próximos de t_{II}^f de modo que é necessária uma estimativa muito precisa deste valor para comparar processos. E

$$\int_{t_{II}^f}^{t_{II}^t} J_{III}(t) dt = J_{III}(t_{II}^f) - J_{III}(t_{II}^t)$$

E para $J_{III}(t)$ constante:

$$\int_{t_{II}^f}^{t_{II}^t} J_{-}(t) dt = \frac{c}{nJ^*} \exp(c t_0) (\exp(-c t_{II}^f) - \exp(-c t_{II}^t))$$

$$\int_{t_{II}^f}^{t_{II}^t} J_{+}(t) dt = \frac{nc}{-J^*} \exp(nc t_0) (\exp(-nc t_{II}^f) - \exp(-nc t_{II}^t))$$

sendo:

Equação 30 $FO_1 = \frac{\int_{t_{II}^f}^{t_{II}^t} J_{III}(t) dt}{\int_{t_{II}^f}^{t_{II}^t} J_{III}(t) dt + J_{+}(t) + J_{-}(t) dt} + 1$

Equação 30:

a área abaixo da curva J x t e a área definida por J_{III} na etapa II, como definido pela entre áreas de acordo com as equações abaixo. De forma geral, o FO_1 é a razão entre arranjo de nanotubos obtido no fim desta etapa. No caso do FO_1 propõe-se uma razão

como foi explicado anteriormente t_{II}^l depende imensamente de como se traça J_{III} . Para eliminar este efeito propõe-se utilizar no lugar de t_{II}^l o tempo para o qual a razão (r) entre J^+ e J^- vale 0,1 como indicado pela Equação 31, que corresponde à Equação 12.

$$\text{Equação 31} \quad FO_2 = 1 - \frac{\int_{t(r=0,1)}^{t_{II}^l} J_{III}(t) dt}{\int_{t(r=0,1)}^{t_{II}^l} J^+(t) dt + \int_{t(r=0,1)}^{t_{II}^l} J^-(t) dt}$$

No caso da amostra E tem-se $FO_2 = 79\%$