



FABRICAÇÃO DE ÓXIDO DE TITÂNIO NANOESTRUTURADO¹

Gustavo Frassini Pelisse²
Luciano Vieceli Taveira²
Luis Frederico Pinheiro Dick²

Resumo

Materiais nanoestruturados apresentam crescente aplicação nas mais diversas áreas tecnológicas, como por exemplo, biomedicina, microeletrônica e produção de energia, entre outras. Nanoestruturas de óxidos de metais-válvula (Al, Ti, Nb, W) possuem propriedades interessantes para esses fins. Destaca-se entre as técnicas de fabricação destes materiais a anodização. No presente trabalho, foram fabricadas nanoestruturas de óxido de titânio (TiO₂), via anodização e as propriedades semicondutoras desse material, investigadas. Foram avaliadas as condições ideais da produção de filmes nanoporosos de TiO₂ com diâmetro de poros e espessura o mais regular possível. Para isto, foram variados parâmetros eletroquímicos como potencial, velocidade de varredura, composição do eletrólito e tempos de anodização. Os melhores resultados foram obtidos, fazendo uma varredura de potencial de 20 V a partir do potencial de circuito aberto, permanecendo neste potencial durante 6h em solução 1M de Na₂SO₄ com adição de 0,5% em peso de NaF. Nestas condições se formam sobre o substrato metálico de titânio filmes nanoporosos de TiO₂ regulares de 2 µm de espessura e com diâmetro médio de poro na ordem de 100 nm. As nanoestruturas assim produzidas são amorfas. Para converter o material amorfo em anatásio, uma das formas cristalinas do TiO₂, sem colapso da nanoestrutura, foi realizado recozimento, a uma taxa de aquecimento/resfriamento menor que 30°C/min, até 450°C, mantendo-se a temperatura constante durante 3 h. As nanoestruturas formadas possuem caráter semicondutor do tipo-n e são altamente dopadas com densidades de doadores entre 10¹⁹ e 10²⁰.cm⁻³.

Palavras-chave: TiO₂ nanoestruturado; Anodização; Propriedades semicondutoras.

FABRICATION OF NANOSTRUCTURED TITANIUM OXIDE

Abstract

Nanostructured materials are being increasingly used in several technological applications, such as biomedicine, microelectronics and energy conversion. Nanostructures of valve metals oxides (Al, Ti, Nb, W) have relevant properties for those applications. Anodization is the most interesting method among others for the fabrication of these materials. In this work, titanium oxide (TiO₂) nanostructures were grown by anodization and their semiconducting properties, investigated. The ideal conditions to form nanoporous TiO₂ with regular pore dimensions and thicknesses were evaluated by tailoring electrochemical parameters such potential, sweep rate, electrolytes and anodizing time. The best results were obtained by sweeping the potential from the open circuit potential to 20V, followed by polarization at this potential during 6h in 1M Na₂SO₄ with addition of 0.5 %wt. NaF. Under these conditions, regular 2 µm thick nanoporous TiO₂ films with pore diameters of 100 nm were formed on the metallic Ti substrate. The so produced nanostructures are amorphous. To convert the amorphous material to anatase (one of the crystal habits of TiO₂) without collapsing the nanostructure, annealing were performed at a heating/cooling rate lower than 30 °C/min until 450 °C, keeping the temperature constant during 3 h. The obtained nanostructures exhibit n-type semiconductive behavior and are heavily doped with donor densities between 10¹⁹ and 10²⁰ cm⁻³.

Key words: Nanostructured TiO₂; Anodization; Semiconducting properties.

¹ Contribuição técnica ao 65º Congresso Anual da ABM, 26 a 30 de julho de 2010, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Laboratório de Processos Eletroquímicos e Corrosão (ELETROCORR), Departamento de Metalurgia, Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais (PPGEM), Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).



1 INTRODUÇÃO

A nanotecnologia vem se desenvolvendo com muita rapidez nas últimas décadas. Metais e semicondutores nanoestruturados têm sido foco de vários estudos e, por serem materiais extremamente versáteis, podem ser utilizados em áreas tão diversas quanto catálise, biomedicina, microeletrônica, óptica, etc. Entre esses materiais destacam-se os óxidos de metais-válvula (Al, Ti, Nb, W), principalmente, o óxido de titânio (TiO_2) por causas de suas propriedades funcionais muito específicas entre as quais se pode citar: uso em células solares,^(1,2) sensoriamento de gases, propriedades de auto-limpeza,^(3,4) termo e fotocatalise,^(5,6) melhoria de biocompatibilidade,^(7,8) controle de molhabilidade⁽⁹⁾ e eletrocromismo.⁽¹⁰⁾ TiO_2 nanoestruturado tem sido produzido por diferentes métodos não-eletroquímicos, tais como síntese por sol-gel, *sputtering*, deposição química a vapor.⁽¹¹⁾ Esses processos, entretanto, além de serem, muitas vezes, extremamente complexos, têm alto custo. Por outro lado, a anodização (processo eletroquímico simples e de baixíssimo custo empregado para formação de filmes de óxido na superfície de metais e ligas) em soluções aquosas e não-aquosas possibilita a obtenção de filmes espessos como no caso do titânio. Assim, a anodização é uma técnica promissora para a fabricação de TiO_2 nanoestruturado. Apesar de a anodização ter sido estudada durante muitas décadas em diferentes soluções, apenas recentemente, foram obtidos filmes nanoporosos de TiO_2 em eletrólitos contendo HF ,⁽¹²⁻¹⁴⁾ utilizando-se condições muito bem definidas (potencial, composição do eletrólito, temperatura). No presente trabalho, amostras de titânio foram anodizadas em soluções de 1 M de Na_2SO_4 ou 1 M de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ com adição de diferentes quantidades de NaF ou NH_4F . Parâmetros eletroquímicos como potencial, velocidade de varredura e tempo de anodização foram variados com o objetivo de determinar as condições ideais para a produção de TiO_2 nanoestruturado com tamanho de poros e espessura o mais regular possível. As propriedades semicondutoras desses materiais também foram estudadas.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Amostras de titânio com 99,5% de pureza (*TiBrasil Titânio Ltda*, Brasil) na forma de folhas com espessura de no máximo 0,15 mm, sem qualquer polimento superficial prévio e amostras de titânio ASTM F67 com 99,7% de pureza (*CAMACAM*, Brasil) na forma de chapas com espessura de 0,8 mm, polidas até 1 μm , foram desengraxadas em acetona e etanol e limpas em água deionizada, utilizando banho ultrassônico. Após o desengraxe e limpeza, as amostras foram secas com jato de ar frio, posteriormente passaram por um processo de recozimento a 760°C em forno à vácuo durante 1 h.

Para realização dos experimentos eletroquímicos, as amostras foram contatadas com uma placa de cobre e, então, pressionadas contra um “o-ring”, deixando, assim, 0,95 cm^2 de área exposta. Os experimentos eletroquímicos foram realizados em uma configuração clássica de três eletrodos, com um eletrodo de Ag/AgCl (3,5 M KCl) como eletrodo de referência e uma grade de platina como contra-eletrodo.

As amostras de titânio foram anodizadas em 1 M de Na_2SO_4 ou 1 M de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ com e sem adição de diferentes quantidades de NaF ou de NH_4F . Também foram utilizadas soluções não-aquosas de glicerol com adição de diferentes quantidades de NH_4F . As amostras foram anodizadas utilizando-se uma

fonte de tensão/corrente de 300 V – 0,2 A. Todas as anodizações foram realizadas na presença de ar e sem agitação. Todas as soluções foram preparadas com reagentes químicos de alta pureza e água deionizada. O método de anodização de titânio consiste de duas etapas: uma varredura de potencial (a velocidades de varredura entre 5 mV/s a 1.000 mV/s) do potencial de circuito-aberto (OCP) até um determinado potencial anódico (normalmente 20V), seguida de polarização potencioestática com o potencial final, durante diferentes tempos (2 h a 12 h).

Como o filme poroso obtido por anodização do Ti é constituído por um óxido amorfo e considerando que os óxidos desse metal somente exibem as características interessantes do ponto de vista tecnológico quando possuem uma estrutura cristalina, há a necessidade das estruturas nanoporosas serem submetidas a um processo de recozimento. As amostras de TiO₂ nanotubular foram recozidas a uma taxa de 30°C/min até 450°C em ambiente aerado, mantendo-se essa temperatura por 1h para converter o material amorfo em anatásio sem que haja colapso da estrutura. O recozimento das amostras foi realizado em um forno Carbolite (Tipo CTF 12/75/700) que tem acoplado uma bomba de alto vácuo Alcatel.

A morfologia das amostras anodizadas foi determinada através de imagens de vista de topo, obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), usando microscópios da marca Jeol, modelos JSM 6060 ou JSM 5800. A caracterização química, por sua vez, foi realizada por espectrometria de raios-x por energia dispersiva (EDS). O equipamento utilizado foi um espectrômetro da marca Noran, acoplado ao microscópio Jeol JSM 5800.

A caracterização das propriedades semicondutoras dos filmes anodizados foram avaliadas por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), incluindo o método de Mott-Schottky. Por essa análise foi possível determinar o caráter semicondutor (tipo p ou n), o número de dopantes (doador para um semicondutor do tipo-n, aceptor para um do tipo-p) e o potencial de banda plana (E_{FB}) dos filmes.

Ensaio de impedância eletroquímica e de Mott-Schottky foram realizados em uma célula eletroquímica específica, sem luz, em solução de 1 M de Na₂SO₄, utilizando um potencioestato Autolab com analisador de frequência FRA2 acoplado. A célula eletroquímica de impedância foi mantida a uma temperatura constante com o auxílio de um termostato Haake modelo F6. Os experimentos de impedância foram iniciados normalmente 1 h após o contato da solução com a amostra. Antes de serem iniciadas as medidas de Mott-Schottky as amostras foram submetidas a um pré-condicionamento por polarização a +1 V na solução-teste por aproximadamente 30 min. As medidas de Mott-Schottky foram feitas a frequências de 1 kHz, 30 Hz e 1 Hz com amplitudes de 10 mV, aplicando-se diferentes potenciais. Os potenciais foram aplicados por passos de 20 mV, iniciando do potencial mais anódico na direção catódica na faixa de potencial de 0,5 V a -0,4 V. Os experimentos de impedância foram realizados após serem completadas todas as medidas de Mott-Schottky. A faixa de frequência vai de 100 mHz a 100 kHz, a amplitude é de 10 mV e os potenciais aplicados variam entre 0.4V a -0.4 V.

3 RESULTADOS

Em um trabalho anterior⁽¹⁵⁾ foi verificado que TiO₂ nanoporoso com espessuras em torno de 2 µm pode ser obtido em soluções aquosas neutras, contendo pequenas adições de fluoretos. Observou-se que em soluções de 1 M de (NH₄)₂SO₄ + 0,5% em peso de NH₄F a espessura máxima (2 µm) era obtida para varreduras do potencial de circuito aberto até 20 V a 1 V/s. No entanto, repetindo-se

essas condições e testando outras (diferentes potenciais de anodização e velocidade de varredura) raramente foram obtidas nanoestruturas mais espessas que 2 μm . Além do mais, o topo dos nanoporos apresentaram muitas vezes morfologia irregular e fissuras. Em vista disso, foi testada novamente a anodização em soluções de 1 M de Na_2SO_4 + 0,5% em peso de NaF, conforme proposto por Macak et al.⁽¹⁶⁾ que também produz nanotubos de TiO_2 com 2 μm de espessura, utilizando-se velocidade de varredura de 50 mV/s e potencial final de 20 V. Os melhores resultados foram obtidos com o tempo de anodização de 6h, indicado no artigo, ou superior (até 12 hs). Nessas condições, nanotubos de TiO_2 amorfo com diâmetro de poro de 100 nm e espessura de até 2 μm foram produzidos, conforme mostrado na Figura 1.

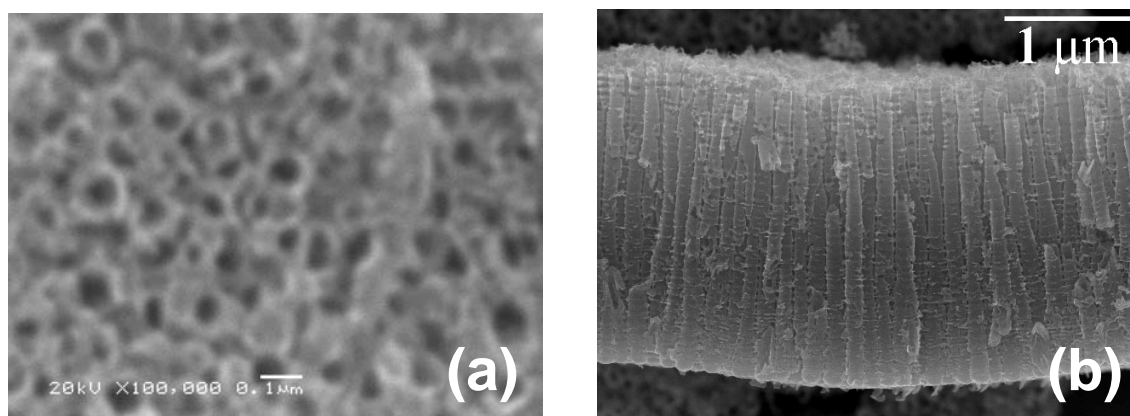


Figura 1. Imagens de MEV em vista de (a) topo e (b) lateral do filme nanotubular de TiO_2 formado em 1 M de Na_2SO_4 + 0,5% em peso de NaF a 20 V durante 6 h, após uma varredura de potencial do OCP até 20 V, com uma velocidade de varredura de 50 mV/s.

O transiente de corrente para a solução de 1 M de Na_2SO_4 contendo NaF indica uma densidade de corrente bem superior quando comparado ao transiente de uma solução sem NaF (Figura 2). De acordo com o publicado anteriormente,⁽¹⁷⁾ o mecanismo de crescimento do filme nanotubular de TiO_2 se caracteriza pela formação, nos estágios iniciais, de um filme compacto composto por uma parte externa de $\text{Ti}(\text{OH})_4$ e uma parte interna de TiO_2 , o que faz com que a corrente caia acentuadamente, conforme mostrado na Fig.2. Por causa da presença de íons F^- , entretanto, ocorre a quebra do filme barreira, fazendo com que a corrente cresça novamente (a partir de 30 min de anodização na Figura 2). Os sítios de quebra, por sua vez, atuam como núcleos para a formação de uma estrutura com aspecto vermicular, que ocorre abaixo da camada compacta remanescente. Nessa etapa, um gradiente de pH é estabelecido entre o topo do poro e o fundo do poro, onde o elevado valor de pH atingido provoca uma dissolução acelerada do TiO_2 e a consequente penetração do poro no titânio. Após essa etapa, o processo de porosificação ocorre de maneira auto-organizada, produzindo filmes de TiO_2 com uma alta relação entre a espessura e o diâmetro do tubo (*high aspect ratio films*). Esse processo ocorre abaixo do filme barreira inicial. Para tempos bem maiores de anodização, os restos da camada barreira são quimicamente dissolvidos, formando a estrutura nanoporosa mostrada na Figura 1.

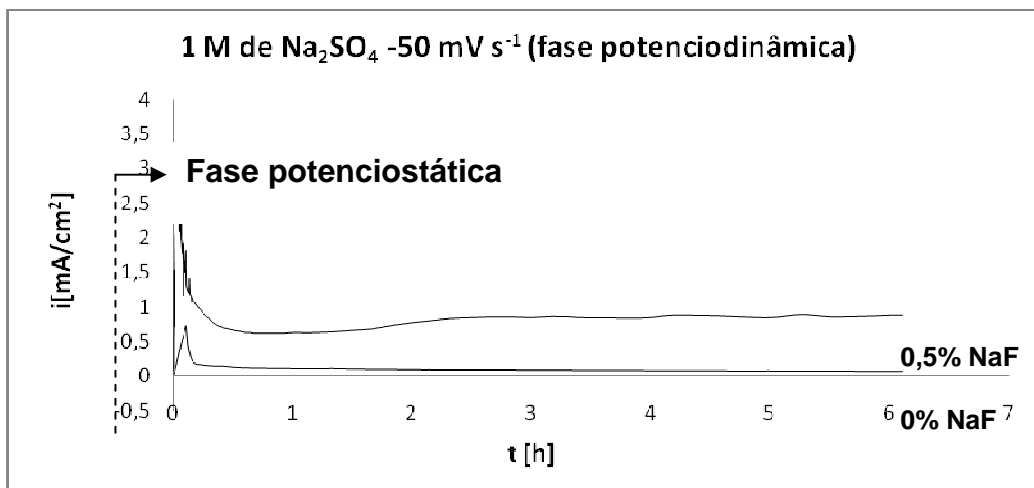


Figura 2. Transientes de corrente correspondentes à varredura de potencial de OCP até 20 V a 50 mV/s (antes da linha tracejada) à polarização potencioestática a 20 V durante anodização em 1 M de Na_2SO_4 com adição de 0,5% em peso de NaF e sem NaF (0% NaF) durante 6h.

A análise por EDS dos filmes nanoporosos formados sobre titânio indica que eles são compostos, principalmente, por TiO_2 (a proporção atômica quantificada foi de 1:2), independentemente da solução de anodização utilizada (Figura 3).

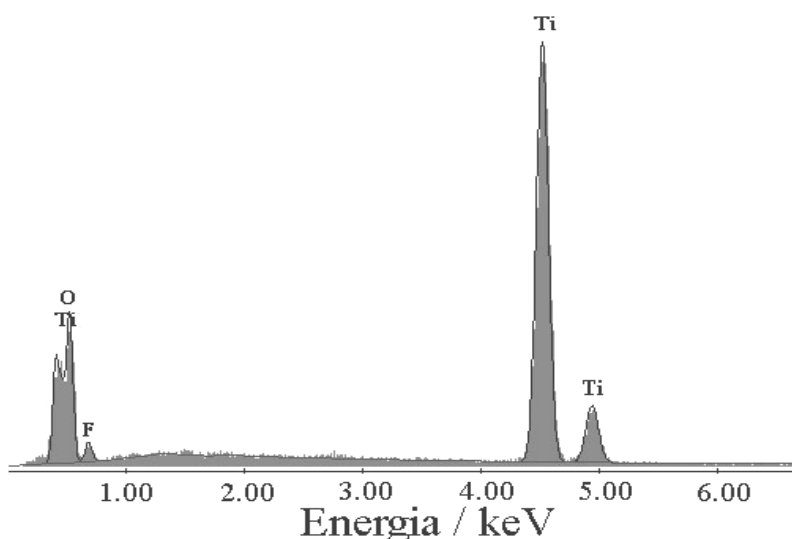


Figura 3. Análise por EDS de filme nanoporoso de TiO_2 formado em 1 M de Na_2SO_4 + 0,5% em peso de NaF a 20 V durante 6 h, após uma varredura de potencial do OCP até 20 V, com uma velocidade de varredura de 50 mV/s.

As propriedades semicondutoras dos filmes de TiO_2 nanoporosos e compactos foram estudadas, utilizando-se métodos de impedância eletroquímica (EIS), incluindo análise de Mott-Schottky. Típicos diagramas de impedância (Z) e de Mott-Schottky são apresentados conforme as Figuras 4, 5 e 6 para filmes de TiO_2 compactos e nanoporosos.

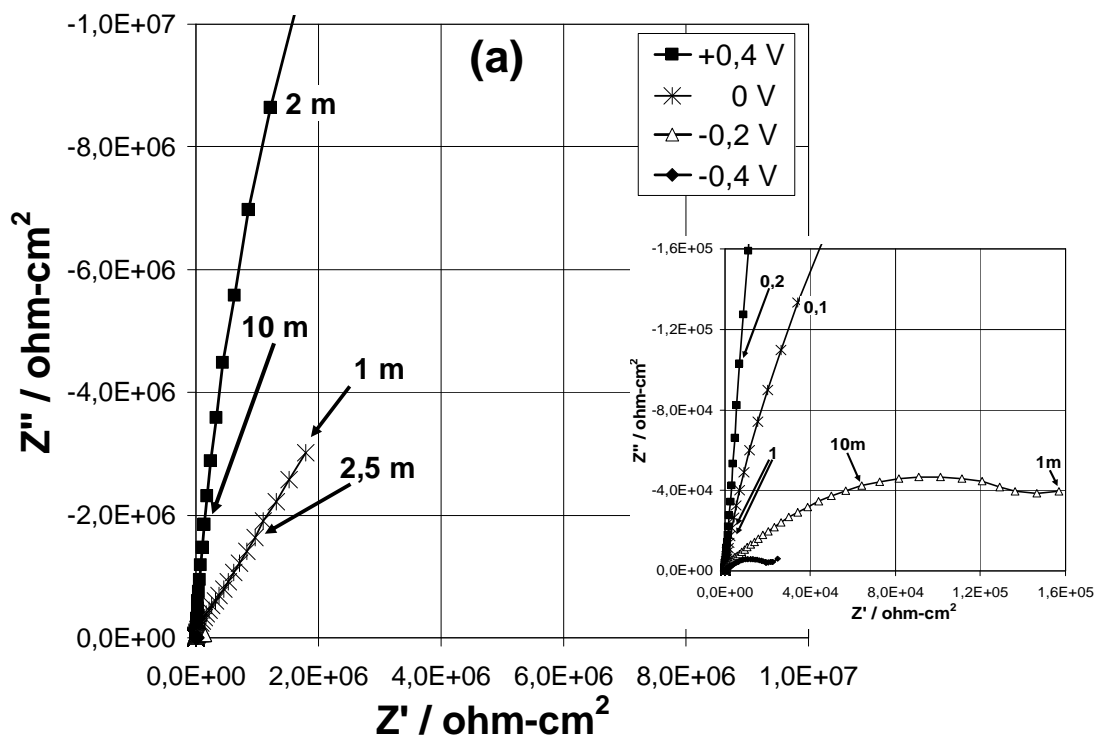
Pela relação de Mott-Schottky⁽¹⁸⁾ que relaciona a capacitância C do filme polarizado a potenciais nos quais os dopantes estão depletados:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\epsilon \epsilon_0 q N_q} \left(U_{BP} - U + \frac{kT}{e} \right) \quad [1]$$



onde N_q é a densidade de dopantes, que representa a densidade de doadores N_d ou de aceptores N_a para semicondutores do tipo n ou p, respectivamente. ϵ é a constante dielétrica do TiO_2 , que é assumida como 60.⁽¹⁹⁾ ϵ_0 é a permissividade do vácuo ($8.85 \times 10^{-14} \text{ F}\cdot\text{cm}^{-1}$), q é a carga elementar ($-e$ para um electron e $+e$ para vazios; $e = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$), k é a constante de Boltzmann ($1.38 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$), T é a temperatura em K, U é o potencial aplicado em V e U_{BP} é o potencial de banda plana.

Pela equação de Mott-Schottky [1] foram calculados os parâmetros N_q e U_{FB} , os quais estão listados na Tabela 1. Os resultados indicam que os filmes de TiO_2 são, como esperado,⁽¹⁹⁾ semicondutores do tipo-n altamente dopados com densidades de doadores da ordem de 10^{19} cm^{-3} a 10^{20} cm^{-3} . Nos filmes amorfos, predominam os níveis doadores mais profundos, que são associados à desordem característica de uma estrutura amorfa, especialmente quando o filme é nanoporoso. Isso pode facilmente ser constatado pelo aumento das capacitâncias com a diminuição da frequência de teste (f) nos gráficos de Mott-Schottky. O recozimento dos filmes nanoestruturados provoca uma clara diminuição no número de defeitos (maior inclinação na curva $1/C^2$ versus potencial, U), o que igualmente não chega a ser uma surpresa, visto que a estrutura altamente ordenada de um cristal é menos propensa a ter níveis doadores profundos.



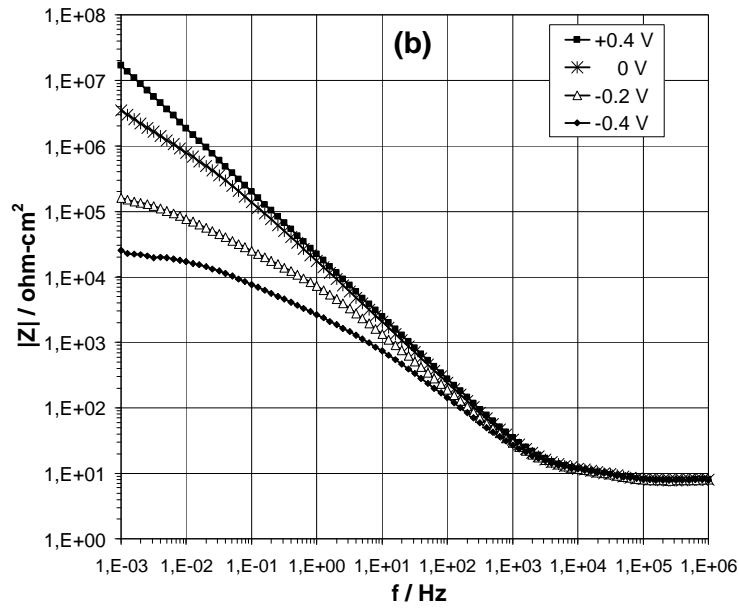


Figura 4. Diagramas de (a) Nyquist e (b) Bode, mostrando a impedância de filme nanoporoso amorfo de TiO_2 em 1 M de Na_2SO_4 a diferentes potenciais.

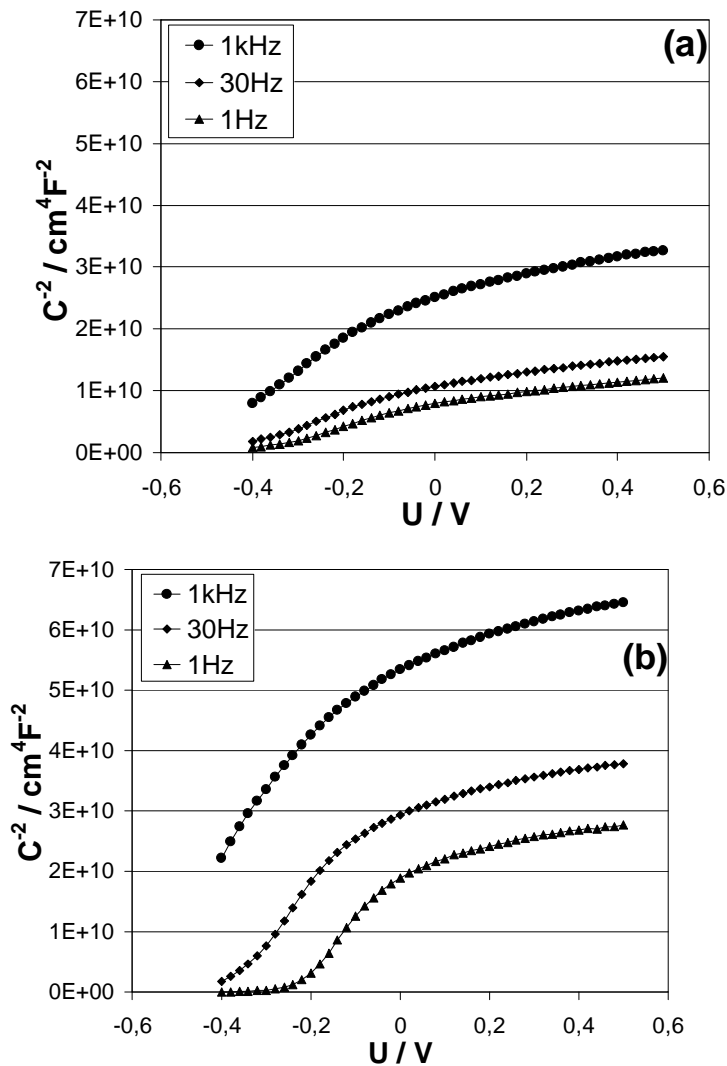


Figura 5. Gráficos de Mott-Schottky de filmes amorfos de TiO_2 (a) compacto e (b) nanoporoso em 1 M de Na_2SO_4 , medidos a diferentes frequências.

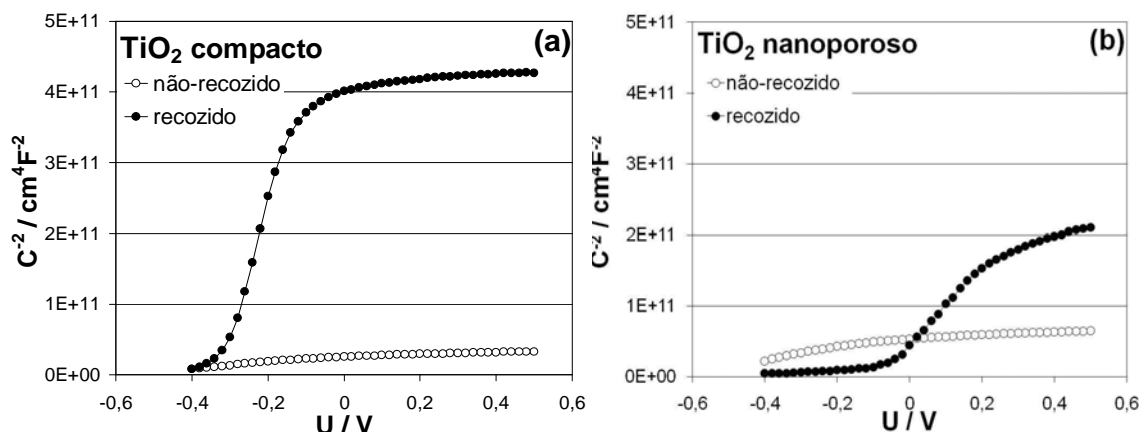


Figura 6. Gráficos de Mott-Schottky de filmes de TiO₂ (a) compacto e (b) nanoporoso em 1 M de Na₂SO₄, medidos a 1 kHz.

Tabela 1. Densidades de doadores (N_d) e potenciais de banda plana (U_{FB}). 12/02/2010

Unidade	Nd / cm ³			UFB / V		
	1000 Hz	30 Hz	1 Hz	1000 Hz	30 Hz	1 Hz
TiO ₂ Compacto, amorfo	2,693E+19	6,281E+19	9,399E+19	-0,6385	-0,495	-0,423
TiO ₂ Compacto, anatásio	1,6008E+18			-0,34334		
TiO ₂ Poroso, amorfo	2,132E+19	2,706E+19	2,970E+19	-0,5851	-0,412	-0,271
TiO ₂ Poroso, anatásio	3,6858E+18			-0,1250		

Fonte: análise de Mott-Schottky

4 DISCUSSÃO

O processo de porosificação de Ti consiste de um ajuste fino da taxa de dissolução de TiO₂ por acidificação localizada na extremidade inferior do poro, enquanto um ambiente protetor é mantido ao longo das paredes e da extremidade superior do poro.⁽¹⁷⁾ A espessura da camada resulta essencialmente de uma situação de equilíbrio entre a formação eletroquímica de TiO₂ na base do poro e a dissolução química desse TiO₂ em soluções contendo F⁻. Se por um lado a solubilidade do TiO₂ em HF, devido a formação do complexo [TiF₆]²⁻, é essencial para o surgimento dos poros, por outro lado essa mesma solubilidade é a responsável pelo fato de que as tentativas anteriores de formar camadas porosas em eletrólitos contendo HF resultaram em filmes com espessuras da ordem de centenas de nm apenas.^(12,17) Por este motivo, foram utilizadas, em um primeiro momento, soluções contendo NaF ou NH₄F que possuem um pH mais alto do que as soluções de HF. Uma vez que a taxa de dissolução do TiO₂ é altamente dependente do pH (para um menor pH tem-se uma maior taxa), realizando-se os tratamentos eletroquímicos em soluções com pHs mais elevados, pode-se diminuir consideravelmente a taxa de dissolução do óxido. Conseqüentemente, a camada porosa pode crescer até atingir espessuras substancialmente maiores. Ao mesmo tempo, deve-se salientar que o processo de formação dos poros é drasticamente influenciado pelos parâmetros eletroquímicos utilizados. Tanto em soluções contendo NaF quanto NH₄F, o potencial ideal é de 20 V. Os filmes formados a potenciais abaixo de 20 V exibem uma estrutura nanoporosa, porém de menor



espessura, enquanto que os filmes formados entre 22 V e 30 V apresentam estrutura tubular extremamente irregular. Acima de 30 V, a camada de óxido possui uma morfologia esponjosa, sendo verificada a quebra do filme em extensas áreas e crateras na interface filme-metal e também “sparking”. Por outro lado, a anodização com velocidade de varredura extremamente elevada (acima de 1 V/s) leva à formação de filmes irregulares espessos (3 a 4 μm) e com poros conectados uns com os outros em todas as direções.⁽¹⁷⁾ A temperatura também é um parâmetro muito importante e, para soluções aquosas, a temperatura ideal é de 25°C. A porosificação a temperaturas superiores a 25°C produz nanoestruturas auto-organizadas irregulares e com o topo dos nanotubos muitas vezes obstruído por depósitos e consideravelmente atacado pelos fluoretos. Em vista disso, a utilização da anodização a temperaturas acima de 25°C foi descartada para fabricação de nanotubos de TiO_2 . Por outro lado, a anodização a temperaturas inferiores a 25°C leva à formação de estruturas regulares, mas com espessura menor que as obtidas nos tratamentos à temperatura ambiente.⁽¹⁷⁾

Foi verificado que a densidade de corrente durante a anodização e, conseqüentemente, a espessura do filme é bastante dependente da viscosidade do eletrólito, isso faz com que, a princípio, obtenha-se uma camada mais espessa de TiO_2 nanotubular para a anodização em solução aquosa. Verificou-se que com menores densidades de corrente, menores são as espessuras dos filmes produzidos. A anodização a temperaturas superiores a 25°C e inferiores a 40°C não produz como seria esperado um filme mais espesso, porque, nessas condições, o filme quebra e se desprende do substrato. Praticamente, nenhum filme contínuo foi obtido a 40 °C, ao contrário do que foi observado em outro trabalho.⁽²⁰⁾ A 60°C, a situação é ainda pior e os poucos nanotubos remanescentes na superfície estão na forma de mechas com superfície extremamente irregular, quando se encontram esses nanotubos. Com relação ao potencial de anodização, a anodização a potenciais de 10 V produz filmes com espessura inferior ao polarizado a 20 V. Por outro lado, a anodização a 30 V produz filmes similares àqueles obtidos a potenciais de 20 V com temperaturas mais elevadas (entre 40°C e 60°C). É necessário salientar que mesmo com os parâmetros eletroquímicos ideais (potencial de 20 V e temperatura de 25°C o filme produzido não é mecanicamente estável e constantemente se quebra, desprendendo-se do substrato metálico.

Em vista dos resultados obtidos, optou-se, no caso do titânio, por fabricar nanoestruturas porosas de TiO_2 apenas em 1 M de Na_2SO_4 + 0,5% em peso de NaF a 25°C, polarizando-se o metal do OCP até 20 V e mantendo-se o potencial final de 20 V durante 6 h.

5 CONCLUSÃO

Nanotubos de TiO_2 auto-organizados foram obtidos por polarização anódica em soluções de 1 M de Na_2SO_4 + 0,5% em peso de NaF. Observou-se, em condições eletroquímicas muito específicas, um crescimento de TiO_2 nanoestruturado poroso com uma relação entre comprimento e diâmetro de poro bastante alta (*high aspect ratio*). O diâmetro dos poros nessas estruturas está na faixa de 100 nm e a espessura máxima atingida, em torno de 2 μm . No processo de porosificação, há primeiramente a formação de um filme compacto de óxido sobre a amostra, diminuindo a corrente até atingir um valor mínimo entre 30 min a 60 min. Devido à presença de fluoretos, ocorre a quebra do filme e, por baixo desse filme, a penetração irregular de poros que, com o estabelecimento de um gradiente de pH



entre o topo e o fundo do poro, evolui para uma estrutura auto-organizada de forma tubular. A espessura e morfologia do TiO₂ nanoestruturado sofrem grande influência da velocidade de varredura de potencial, potencial final, temperatura e tempo de anodização. A nanoestrutura produzida possui caráter semicondutor do tipo n e é altamente dopada. Por recozimento é possível converter o TiO₂ nanotubular originalmente amorfo na fase anatásio sem colapso da estrutura, o que leva a uma diminuição no número de doadores.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro do CNPq.

Referências

- 1 O'REGAN, B; GRÄTZEL, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*, v. 353, p. 737-740, 1991.
- 2 SMESTAD, G.P.; SPIEKERMANN, S.; KOWALIK, J.; et al. A technique to compare polythiophene solid-state dye sensitized TiO₂ solar cells to liquid junction devices. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 522, p.40, 2002.
- 3 FUJISHIMA, A.; HONDA, K. TiO₂ photoelectrochemistry and photocatalysis. *Nature*, v. 238, p.37, 1972.
- 4 FUJISHIMA, A.; RAO, T.N.; TRYK, D.A. Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology*, v 1, p. 1-21, 2001.
- 5 CLARKE, J.; HILL, R.; ROBERTS, D.R. Primary Processes in the Catalytic Photooxidation of *p*-Cresol. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, v.68, p.397, 1997.
- 6 NAKATO, Y.; AKANUMA, Y.; SHIMIZU, J.; MAGARI, Y. Photoluminescence from a Bulk Defect near the Surface of an *n*-TiO₂ (Rutile) Electrode in Relation to an Intermediate of Photooxidation Reaction of Water. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 396, p.35, 1995.
- 7 KOKUBO, T. Apatite Formation on Surfaces of Ceramics, Metals and Polymers in Body Environment. *Acta Materialia*, v.46, n. 1, p.2519-2527, Abr. 1998.
- 8 YANG, B.; UCHIDA, M.; KIM, H.M.; ZHANG, X.; KOKUBO, T. Preparation of bioactive titanium metal via anodic oxidation treatment. *Biomaterials*, v.25, p.1003, 2004.
- 9 WANG, R.; HASHIMOTO, K.; FUJISHIMA, A. Light-induced amphiphilic surfaces. *Nature*, v. 388, p.431-432, Jul. 1997.
- 10 GRANQVIST, C.G; AZENS A.; ISSIDORSON, J.; KHARRAYI, M.; KULLMAN, L.; LINDSTRÖM, T.; NIKLASSON, G. A.; RIBBING, C. G.; RÖNNOW, D.; STROMME, M.; VESZELEI, M. Towards the smart window: progress in electrochromics. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 218, p. 273-279, 1997.
- 11 TAVEIRA, L. V.; SAGUES, A. A.; MACAK, J. M.; SCHMUKI, P. Impedance behavior of TiO₂ nanotubes formed by anodization in NaF electrolytes. *Journal of the Electrochemical Society*, v.155, p.293-302, 2008.
- 12 BERANEK, R.; HILDEBRAND, H.; SCHMUKI, P. Self-organized porous titanium oxide prepared in H₂SO₄/HF electrolytes. *Electrochemical Solid-State* v.6, 2003.
- 13 GHICOV, A.; TSUCHIYA, H.; MACAK, J.M.; SCHMUKI, P. Self-Organization of Anodic Nanotubes on Two Size Scales. *Electrochem. Commun.*, v.7, p.505, 2005.
- 14 ZWILLING, V.; AUCOUTURIER, M.; DARQUE-CERETTI, E. Structure and physicochemistry of anodic oxide films on titanium and TA6V alloy. *Electrochim. Acta*, v.45, p.921, 1999.
- 15 GONG, D.; GRIMES, C.A.; VARGHESE, O.K.; SINGH, R.S.; HU, W.; CHEN, Z.; DICKEY, E.C. Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation. *J. Mater*, v.16, p.3331-3334, 2001.

- 16 MOR, G.K.; VARGHESE, O.K.; PAULOSE, M.; MUKHERJEE, N.; GRIMES, C.A. Fabrication of tapered, conical-shaped titania nanotubes. *Journal of Materials*, v.18, p.2588-2593, 2003.
- 17 TAVEIRA, L.V.; MACAK, J.M.; TSUCHIYA, H.; DICK, L.F.P.; SCHMUKI, P. Initiation and growth of self-organized TiO₂ nanotubes anodically formed in NH₄F/(NH₄)₂SO₄ electrolytes. *Journal of the Electrochemical Society*, v.152, p.405-410, 2005
- 18 HAKIKI, N. E.; BOUDIN, S.; RONDOT, B.; DA CUNHA BELO M. The electronic structure of passive films formed on stainless steels. *Corrosion Science* v.37, p.1809-1822, 1995.
- 19 Metikos-HUKOVIC, M. ; CERAJ-CERIC M., Anodic oxidation of titanium: Mechanism of non-stoichiometric oxide formation. *Surface Technology.*, v.24, p.273-283. 1985.
- 20 MACAK, J.M.; SIROTNA, K.; SCHMUKI, P. Self-Organized Porous Titanium Oxide Prepared in Na₂SO₄ / NaF Electrolytes. *Electrochim. Acta*, v.50, p.3679, 2005.