

República Federativa do Brasil  
Ministério do Desenvolvimento, Indústria  
e do Comércio Exterior  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI 1002221-0 A2**

(22) Data de Depósito: 08/07/2010  
(43) Data da Publicação: 10/07/2012  
(RPI 2166)



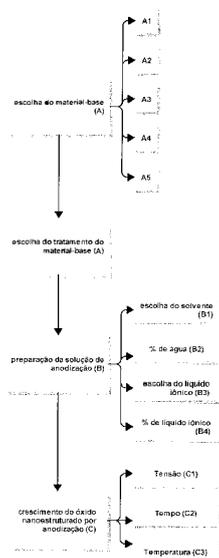
(51) *Int.Cl.:*  
B82B 3/00  
C25D 11/02

**(54) Título:** PROCESSO DE SÍNTESE E CONTROLE DA GEOMETRIA DE NANOESTRUTURAS POR ANODIZAÇÃO USANDO LÍQUIDO IÔNICO COMO ELETRÓLITO E PRODUTO OBTIDO

**(73) Titular(es):** Universidade Federal do Rio Grande do Sul

**(72) Inventor(es):** Adriano Friedrich Feil, Heberton Wender Luiz dos Santos, Jairton Dupont, Pedro Migowski da Silva, Sérgio Ribeiro Teixeira

**(57) Resumo:** PROCESSO DE SÍNTESE E CONTROLE DA GEOMETRIA DE NANOESTRUTURAS POR ANODIZAÇÃO USANDO LÍQUIDO IÔNICO COMO ELETRÓLITO E PRODUTO OBTIDO E descrito um processo de síntese e controle da geometria de matrizes nanoestruturadas obtidas pelo processo de anodização em soluções contendo líquido iônico como eletrólito que compreende as etapas de escolha do material-base (A) dentre folhas (A1), filmes (A2), elemento individual (A3), liga (A4) e multicamada (A5); escolha do tratamento do material base (A); preparação da solução de anodização (B), com a escolha do solvente (B1) associado a água (B2) entre 0,0 a 90,0% do volume total da composição, e a escolha do líquido iônico (B3) e sua porcentagem (B4) entre 0,1 a 5,0% do volume total da solução; crescimento do óxido nanoestruturado por anodização (C), com tensão aplicada de 1 a 500 V (C1), por um tempo (C2) e temperatura da solução anodizante variando de -20°C a 120° (C3). O produto obtido compreende um semicondutor nanoestruturado com controle do diâmetro, da espessura da parede, da forma e do comprimento final dos nanotubos formados.



## PROCESSO DE SÍNTESE E CONTROLE DA GEOMETRIA DE NANOESTRUTURAS POR ANODIZAÇÃO USANDO LÍQUIDO IÔNICO COMO ELETRÓLITO E PRODUTO OBTIDO

### CAMPO DA INVENÇÃO

5 A presente invenção diz respeito a um processo de síntese e controle da geometria de nanoestruturas obtidas pelo processo de anodização em meios orgânicos utilizando líquido iônico como eletrólito e produto obtido. Mais especificamente, compreende um processo para a formação de uma nova classe de nanotubos de  
10 geometria especial obtidos por anodização em meio orgânico utilizando líquido iônico (LI) como eletrólito. Adicionalmente, compreende um processo de controle do comprimento final do filme de óxido nanoestruturado, da espessura da parede, do diâmetro da base, do diâmetro do topo e da forma dos nanotubos obtidos.

### 15 ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

A tecnologia atual de formação de nanotubos de titânia ( $\text{TiO}_2$ ), um semicondutor que atualmente têm sido amplamente utilizado em células solares, na produção de hidrogênio pela quebra da molécula de água "*water splitting*" e em superfícies auto-limpantes, se resume  
20 na anodização do titânio (Ti) metálico a partir do seu material "*bulk*" ou filme fino - geralmente de alta pureza, entre 99.999% ou 99.99%.

O controle das dimensões dos nanotubos, como por exemplo, o diâmetro interno, o diâmetro externo, o comprimento total dos nanotubos e a espessura da parede é realizado através do controle  
25 dos parâmetros usados durante o processo de anodização tais como, tensão aplicada, tempo de anodização e, principalmente, nas características do eletrólito, como pH e concentração de íons fluoretos.

Comparando estes processos, as sínteses de nanotubos (NTs) de TiO<sub>2</sub>, através da anodização de superfícies metálicas de titânio apresenta várias vantagens, desde a simplicidade do processo de síntese ao baixo custo em grande escala que o processo apresenta.

5 Além disso, matrizes nanotubulares (NTs) obtidas por processos de anodização apresentam maior atividade fotocatalítica em comparação com nanopartículas (NPs) e nanotubos preparados por outros processos, como pelo processo de sol-gel (hidrotérmicos) (Zhu, K.; Neale, N. R.; Miedaner, A.; Frank, A. J. *Nano Letters* 2007, 7, 69-74),

10 (Chen, X.; Mao, S. S. *Chemical Reviews* 2007, 107, 2891-2959).

Fabricação de matrizes de nanotubos de titânia via oxidação anódica da folha de titânio em soluções à base de flúor foi primeiramente relatada em 2001 por Gong e colaboradores (Gong, D.; Grimes, C. A.; Varghese, O. K.; Hu, W.; Singh, R. S.; Chen, Z.;

15 Dickey, E.C.; *J. Mater. Res.* 2001, 16, 3331-3334). Outros estudos foram focados no controle da morfologia dos nanotubos (Mor, G. K.; Varghese, O. K.; Paulose, M.; Mukherjee, N.; Grimes, C. A.; *J. Mater. Res.* 2003, 18, 2588-2593), no comprimento e tamanho dos poros (Cai, Q.; Paulose, M.; Varghese O. K.; Grimes, C. A.; *J. Mater. Res.*

20 2005, 20, 230-236), na espessura da parede (Chu, S. Z.; Inoue, S.; Wada, K.; Li, D.; Haneda, H.; Awatsu, S.; *J. Phys. Chem.* 2003, B 107, 6586-6589).

A composição do eletrólito executa um papel crítico importante na determinação da matriz de nanotubos e na sua composição

25 química. A composição do eletrólito determina tanto a taxa de formação da matriz nanotubular quanto à taxa na qual o óxido resultante é dissolvido. Na maioria casos, eletrólitos contendo íons fluoreto são necessários para a formação de nanotubos.

Experimentos com anodização geralmente usam agitação magnética do eletrólito, que reduz a espessura da camada dupla na interface metal/eletrólito e assegura a uniformidade da densidade de corrente local e da temperatura ao longo da superfície do eletrodo de titânio. Folhas foram anodizadas em diferentes tensões de anodização, 3, 5, 10 e 20 V, em solução aquosa de 0,5% em peso de HF (Gong, D.; Grimes, C. A.; Varghese, O. K.; Hu, W.; Singh, R. S.; Chen, Z.; Dickey, E. C.; *J. Mater. Res.* 2001, 16, 3331–3334).

Em baixas tensões de anodização, a morfologia do filme poroso é semelhante à de nanoporos de alumina, com um tamanho de poro típico de 15 nm para 30 nm. Com o aumento da tensão aplicada para 10 V, o aparecimento de particulados diminui, passando então a serem formados materiais com características de tubos cilíndricos ocos. Nanotubos produzidos com tensões de anodização de 10 V, 14 V, 20 V mostraram, respectivamente, os diâmetros interno de 22 nm, 53 nm e 76 nm, com espessura da parede de 13 nm, 17 nm e 27 nm; e comprimentos de 200 nm, 260 nm e 400 nm, onde ambas foram anodizadas por 45 minutos. Nesse caso, a estrutura de nanotubos é perdida em tensões de anodização superiores a 23 V, aparecendo então aleatoriamente uma estrutura do tipo esponja porosa. Por outro lado, a adição de ácido acético à 0,5% HF no eletrólito em uma proporção 1:7 resultou em nanotubos mecanicamente mais robustos, sem alterar a sua forma e tamanho (Mor, G. K.; Carvalho, M. A.; Varghese, O. K.; Pishko, M. V.; Grimes, C. A.; *J. Mater. Res.* 2004, 19, 628-634. Mor, G. K.; Varghese, O. K.; Paulose, M.; Grimes, C. A.; *Sens. Lett.* 2003, 1, 42-46).

Foi demonstrado que materiais semicondutores como o  $\text{TiO}_2$ , por exemplo, podem ser usados como catalisadores para dissociação

(ou “quebra”) fotocatalítica da molécula da água tendo como fonte única de energia a radiação solar (Fujishima, A.; Honda, K. *Nature* 1972, 238, 37). Além disso, devido ao seu custo relativamente baixo e à sua estabilidade química, o  $\text{TiO}_2$  é reconhecidamente um material promissor para aplicações fotoquímicas (Augustynski, J. *Electrochimica Acta* 1993, 38, 43-46). Devido ao aumento significativo da área superficial, nanotubos de  $\text{TiO}_2$  mostram eficiências elevadas quando comparadas com nanopartículas e filmes finos homogêneos de  $\text{TiO}_2$ . Também foi mostrado que nanotubos de  $\text{TiO}_2$  são materiais altamente promissores para a fabricação de superfícies superhidrofóbicas e que o aumento do diâmetro dos nanotubos aumenta significativamente o ângulo de contato com a gota de água, sendo assim essencial o controle e/ou aumento do diâmetro para a síntese desses materiais.

Portanto, o controle do diâmetro dos nanotubos obtidos por anodização está diretamente relacionado ao potencial aplicado durante o processo, sendo que o tempo de anodização não pode controlar o diâmetro dos nanotubos, mas somente a espessura final do filme de óxido nanotubular.

A literatura técnica descreve alguns métodos de preparação de nanotubos de titânia.

O documento US20100024879 descreve um método de preparação de nanotubos de titânia que envolve a anodização de titânio na presença de íons cloreto em pH ácido e na ausência de flúor. O método leva à rápida produção de nanotubos de titânia com diâmetros de cerca de 25 nm. No entanto, de forma diversa, é objeto da presente invenção um processo para o controle da geometria de nanotubos obtidos por anodização em meio orgânico utilizando líquido

iônico como eletrólito.

O documento US7687431 descreve um processo de produção de nanotubos de titânia pela anodização de titânio metálico ou uma liga de titânio, principalmente em uma solução eletrolítica contendo  
5 ácido perclórico em solução aquosa.

O documento US20090218234 descreve métodos eletroquímicos para a obtenção de óxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) nanoestruturado. A morfologia das nanoestruturas pode ser manipulada pelo controle dos parâmetros de reação, por exemplo, a  
10 composição da solução, tensão aplicada e tempo. Os métodos podem ser usados em condições ambiente, por exemplo, temperatura ambiente e pressão atmosférica, e usa potenciais elétricos moderados. Os métodos são escaláveis, com um elevado grau de controlabilidade e reprodutibilidade.

Os processos convencionais de anodização utilizam como eletrólitos apenas meios contendo fluoreto de amônia ( $\text{NH}_4\text{F}$ ), ácido sulfúrico ( $\text{HF}$ ), fluoreto de fósforo ( $\text{PF}_5$ ), fluoreto de potássio ( $\text{KF}$ ), entre outros, não descrevendo nem sugerindo um processo de síntese e controle da geometria final de nanoestruturas, tal como diâmetro da  
15 base, diâmetro do topo, espessura da parede e comprimento final, por anodização em meios orgânicos usando líquido iônico como eletrólito. Tal processo de síntese e controle das dimensões de nanoestruturas por anodização usando líquido iônico como eletrólito e produto obtido sendo descrito e reivindicado no presente pedido.  
20

## 25 SUMÁRIO

De um modo geral, a presente invenção diz respeito a um processo de síntese e controle das dimensões de nanoestruturas por anodização usando líquido iônico como eletrólito que compreende as

etapas de escolha do material-base (A) dentre folhas (A1), filmes (A2), elemento individual (A3), liga (A4) e multicamada (A5); escolha do tratamento do material-base (A); preparação da solução de anodização (B), com a escolha do solvente (B1) associado a água (B2) entre 0,0 a 90,0% do volume total da composição, e a escolha do líquido iônico (B3) e sua porcentagem (B4) entre 0,1 a 5,0% do volume total da solução; crescimento do óxido nanoestruturado por anodização (C), com tensão aplicada de 1 a 500 V (C1), por um tempo (C2) e temperatura da solução anodizante variando de -20°C a 120°C (C3).

De forma adicional, a presente invenção diz respeito a um produto obtido a partir do processo objeto da presente invenção e que compreende um semicondutor nanoestruturado com controle do diâmetro, da espessura da parede, da forma e do comprimento final dos nanotubos formados.

É característica da invenção um processo de crescimento de matrizes nanoestruturadas de semicondutores obtidas pelo processo de anodização, onde a etapa de crescimento compreende o controle do diâmetro, da espessura da parede, da forma e do comprimento final dos nanotubos formados.

É característica da invenção um processo de crescimento de matrizes nanoestruturadas de semicondutores obtidas pelo processo de anodização que provê a possibilidade de controle da geometria das nanoestruturas somente pelo uso do líquido iônico como eletrólito, que possibilita a formação de um novo tipo de nanotubos de geometria especial, ou pela concentração do líquido iônico na solução de anodização.

É característica da invenção nanotubos com geometria especial,

evidenciando elevado rendimento para a fotodegradação da matéria orgânica, apresentando atividade fotocatalítica superior.

É característica da invenção nanotubos anodizados em líquido iônico com propriedades hidrofóbicas, ao contrário daqueles anodizados em meios fluorados comuns que são hidrofílicos, abrindo  
5 uma nova possibilidade de síntese de novos materiais com propriedades específicas diversificadas e moduladas.

### **BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS**

A figura 1 apresenta figuras comparativas da geometria dos  
10 nanotubos obtidos pela anodização em líquido iônico (A) com os nanotubos obtidos pela anodização convencional em  $\text{NH}_4\text{F}$  (B), ambos obtidos nas mesmas condições.

A figura 2 apresenta imagens representativas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das nanoestruturas obtidas pela  
15 anodização a 60 V por 20 min em uma solução contendo etileno glicol aquoso com (a) 0,6% em volume do LI 1-butil-3-metil-imidazol tetrafluorborato ( $\text{BMI.BF}_4$ ) como eletrólito, (b) 1% em volume de  $\text{BMI.BF}_4$  e (c) 1,5% em volume de  $\text{BMI.BF}_4$ .

A figura 3 mostra um gráfico relacionando o diâmetro e o  
20 comprimento dos nanotubos de  $\text{TiO}_2$  obtidos pela anodização do titânio metálico em uma solução de etileno glicol (ETG) contendo uma concentração de água com diferentes concentrações de  $\text{BMI.BF}_4$ .

A figura 4 apresenta imagens representativas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das nanoestruturas obtidas pela  
25 anodização à 60 V por 20 min em três diferentes soluções contendo etileno glicol aquoso e como eletrólito 0,6% em volume de (a)  $\text{BMI.BF}_4$ , (b)  $\text{DMI.BF}_4$  e (b)  $\text{NaBF}_4$ .

A figura 5 apresenta um gráfico comparativo do diâmetro e da

taxa de anodização em três diferentes eletrólitos, realizados nas mesmas condições.

A figura 6 apresenta imagens representativas de microscopia eletrônica de varredura dos nanotubos após anodização em etileno glicol (ETG) de (10 vol % H<sub>2</sub>O) + 0,6 % vol BMI.BF<sub>4</sub>, por 20 min., com aplicação de uma tensão (d.d.p) de (a) 50 V, (b) 60 V, (c) 80 V e (d) 100 V.

A figura 7 apresenta gráfico comparativo quantitativo do diâmetro da base e o comprimento dos nanotubos em função da tensão aplicada para as mesmas amostras da figura 6.

A figura 8 apresenta um gráfico comparativo do comprimento e do diâmetro da base dos nanotubos obtidos após anodização em etileno glicol (ETG) + 0,6 vol. % BMI.BF<sub>4</sub> por 20 min. com aplicação de uma tensão de 60V, para diferentes concentrações de H<sub>2</sub>O na solução eletrolítica.

A figura 9 apresenta gráfico comparativo do comprimento e do diâmetro da base dos nanotubos obtidos após anodização em ETG (10 vol % H<sub>2</sub>O) + 0,6 % vol BMI.BF<sub>4</sub> por 20 min. com aplicação de uma tensão de 60 V como função do tempo.

A figura 10 apresenta um fluxograma das etapas do processo de síntese e controle da geometria de nanoestruturas por anodização.

### **DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO**

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

a) nanoestruturas: objetos com tamanho na escala nanométrica, podendo ser selecionados dentre nanotubos, nanoporos, nanofios, nanopartículas e nanopilares ou similares, tendo ao menos uma dimensão variando de 0,5 a 200 nm;

b) material-base: material usado como ponto de partida do processo, podendo ser selecionado dentre folhas, ligas ou filmes;

c) folhas: material com espessura variando de 0,05 a 10mm;

d) filmes: material com espessura variando de 0,001 a 1000  
5 micrometros depositados e/ou crescidos sobre uma base metálica, semicondutora ou isolante.

e) ligas: dois ou mais materiais que combinados formam um novo material, podendo ser folhas ou filmes;

f) multicamada: deposição seqüencial e periódica de filmes.

10 Conforme apresentado na figura 10, em uma primeira modalidade, o processo de síntese e controle das dimensões de nanoestruturas por anodização usando líquido iônico como eletrólito, objeto da presente invenção, compreende a obtenção de uma nova  
15 forma de matriz nanotubular somente pela introdução do líquido iônico na solução.

Uma primeira etapa compreende a escolha do material-base (A) dentre folhas (A1), filmes (A2), elemento individual (A3), liga (A4) e multicamada (A5), e a escolha do tratamento do material-base para a formação de uma estrutura superficial cristalina do semicondutor.

20 O tratamento pode ser realizado através de PVD (*Physical Vapor Deposition*), CVD (*Chemical Vapor Deposition*), ALD (*Atomic Layer Deposition*) ou mediante tratamento químico em soluções contendo Sulfato de Sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), Ácido Fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), Persulfato de Amônio  $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$ , Persulfato de Sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ),  
25 Persulfato de Potássio ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ), Peróxido de Hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), Tetracloreto de Titânio ( $\text{TiCl}_4$ ).

A seguir é feita a preparação da solução de anodização (B), com a escolha do solvente (B1) associado a água (B2) entre 0,0 a 90,0%

do volume total da composição, e a escolha do líquido iônico (B3) e sua porcentagem (B4) entre 0,1 a 5,0% do volume total da solução.

O controle da concentração do líquido iônico e/ou da porcentagem de água combinada ao líquido iônico na solução eletrolítica, ou ainda pelos parâmetros físicos durante a anodização  
5 permite controlar o diâmetro da base, o diâmetro do topo, a espessura da parede e o comprimento dos nanotubos.

A seguir é realizado o crescimento do óxido nanoestruturado por anodização (C), com tensão aplicada de 1 a 500 V (C1), por um  
10 tempo (C2) e temperatura da solução anodizante variando de -20°C a 120°C (C3).

O líquido iônico compreende compostos de fórmula geral  $A^+X^-$  em que  $A^+$  representa um cátion amônio quaternário ou um fosfônio quaternário, e  $X^-$  representa todos os ânions suscetíveis de formar um  
15 sal líquido com esses cátions, onde os ânions podem ser tetrafluoroborato ( $BF_4$ ), hexafluorofosfato ( $PF_6$ ), hexafluoroantimonato ( $SbF_6$ ), hexafluoroarsenato ( $AsF_6$ ), hexafluorotantalato ( $TaF_6$ ), trifluorometanossulfonato ( $CF_3SO_3$ ), bis(trifluorometanossulfonil)imidato ( $NTf_2$ ). Os cátions podem ser do  
20 tipo 1,3-dialquilimidazólio, tetra-alquilamônio, alquilpiridínio, alquilpirrolidínio ou tetra-alquifosfônio.

Na situação do material-base ser constituído por folhas (A1), o processo de crescimento do semiconductor nanoestruturado pode ser realizado a partir dos elementos químicos selecionados dentre Titânio  
25 (Ti), Zircônio (Zr), Vanádio (V), Nióbio (Nb), Tântalo (Ta), Háfnio (Hf), Cromo (Cr), Molibdênio (Mo), Tungstênio (W), Ferro (Fe), Cobalto (Co), Níquel (Ni), Cobre (Cu), Prata (Ag), Alumínio (Al), Manganês (Mn), Zinco (Zn), Rutênio (Ru), Ródio (Rh), Paládio (Pd), Cádmio (Cd),

Índio (In), Estanho (Sn), Antimônio (Sb), Rênio (Re), Irídio (Ir), Platina (Pt), Ouro (Au), Mercúrio (Hg), Gálio (Ga), Germânio (Ge), Arsênio (As), Selênio (Se), Silício (Si), Fósforo (P), Boro (B), Carbono (C), Nitrogênio (N) e Oxigênio (O), isolados ou em associação.

5 Na situação do material-base ser constituído por filmes (A2), o crescimento pode ser realizado por processos de PVD (*Physical Vapor Deposition*), CVD (*Chemical Vapor Deposition*) ou ALD (*Atomic Layer Deposition*) e suas combinações, a partir dos elementos químicos selecionados dentre Titânio (Ti), Zircônio (Zr), Vanádio (V),  
10 Nióbio (Nb), Tântalo (Ta), Háfnio (Hf), Cromo (Cr), Molibdênio (Mo), Tungstênio (W), Ferro (Fe), Cobalto (Co), Níquel (Ni), Cobre (Cu), Prata (Ag), Alumínio (Al), Manganês (Mn), Zinco (Zn), Rutênio (Ru), Ródio (Rh), Paládio (Pd), Cádmiio (Cd), Índio (In), Estanho (Sn), Antimônio (Sb), Rênio (Re), Irídio (Ir), Platina (Pt), Ouro (Au), Mercúrio  
15 (Hg), Gálio (Ga), Germânio (Ge), Arsênio (As), Selênio (Se), Silício (Si), Fósforo (P), Boro (B), Carbono (C), Nitrogênio (N) ou Oxigênio (O).

A solução anodizante compreende uma carga de solvente e uma carga de líquido iônico como eletrólito com a concentração entre  
20  $10^{-10}$  a 1M.

O solvente é preferentemente selecionado dentre Água (H<sub>2</sub>O), Dimetil Sulfóxido (DMSO), Etilenoglicol (ETG), Polietilenoglicóis (PEGS), Glicerol, Metanol (MeOH), Etanol (EtOH), Isopropanol (iPrOH), Ácido acético (AcOH) e Dimetilformamida (DMF).

25 Como eletrólito, preferentemente são utilizados líquidos iônicos derivados dos cátions "1,3-n-alkyl-imidazolium" associados aos ânions BF<sub>4</sub>, PF<sub>6</sub> E NTf<sub>2</sub>, ditos líquidos iônicos podendo ser utilizados puros, na forma de misturas de líquidos iônicos ou na presença de água em

concentrações de 0,1 à 70,0%.

Como etapa opcional, é feito um tratamento térmico entre 50 a 3000°C para cristalização e controle da estrutura cristalina do semicondutor nanoestruturado. O tratamento térmico pode ser feito  
5 em atmosfera ambiente ou sob vácuo de  $10^{-8}$  a  $10^5$  Pa ou utilizando os gases selecionados dentre Argônio (Ar), Nitrogênio ( $N_2$ ), Oxigênio ( $O_2$ ), Hidrogênio ( $H_2$ ), Metano ( $CH_4$ ), Amônia ( $NH_3$ ), Hélio (He), Cloreto de Fosforila ( $POCl_3$ ), Dióxido de Carbono ( $CO_2$ ), Monóxido de carbono (CO), Óxidos de Enxofre ( $SO_x$ , onde  $X=2,3$ ), Tri-brometo de Boro  
10 ( $BBr_3$ ), ar sintético ou vapor de água, isoladamente ou em associação.

Adicionalmente pode ser realizado tratamento prévio no material-base e tratamento térmico da nanoestrutura obtida posteriormente à etapa de anodização.

A figura 1 apresenta as diferenças entre os nanotubos obtidos  
15 pela anodização em líquido iônico com aqueles obtidos pela anodização convencional em  $NH_4F$ .

A figura 2 apresenta um gráfico comparativo com imagens de microscopia eletrônica de varredura dos nanoporos e nanotubos de  $TiO_2$  obtidos pela anodização numa solução contendo etileno glicol e  
20 10% de água com diferentes quantidades do líquido iônico BMI. $BF_4$  como eletrólito, conforme previsto no processo descrito na presente invenção.

Na figura 3 é apresentado um gráfico onde se pode observar que uma taxa de anodização máxima é encontrada para 1,0% em  
25 volume de BMI. $BF_4$ .

Conforme apresentado na figura 4, é possível observar que quando existe a presença de um líquido iônico à base do imidazol na solução, os diâmetros dos nanotubos são maiores, comparados com

aqueles anodizados na ausência deste. Porém, a taxa de anodização diminui na presença do líquido iônico, chegando a se obter, a 60 V ao fim de 20 minutos, nanotubos de aproximadamente 0,4  $\mu\text{m}$  de tamanho pela anodização nos líquidos iônicos BMI.BF<sub>4</sub> e DMI.BF<sub>4</sub>, e  
5 nanotubos de 2,3  $\mu\text{m}$  de tamanho pela anodização no sal NaBF<sub>4</sub>, sendo estes valores representados graficamente na figura 5.

Conforme apresentado nas figuras 6 e 7, dependendo do potencial aplicado durante a anodização em líquido iônico como eletrólito, é possível controlar a forma e/ou comprimento, assim como  
10 o diâmetro da base dos nanotubos.

Na figura 8 a ausência de água na solução aumenta significativamente a taxa de anodização e ao mesmo tempo diminui o bruscamente o diâmetro da base dos nanotubos. Assim, o fato do diâmetro dos nanotubos anodizados em líquido iônico como eletrólito  
15 ser grande quando comparado com aqueles anodizados em eletrólitos convencionais como o NH<sub>4</sub>F está intimamente relacionado com a presença de água na solução.

A figura 9 evidencia que o comprimento dos nanotubos pode ser facilmente controlado pelo tempo de anodização e que, após 5  
20 minutos de anodização, os nanotubos atingem um diâmetro máximo.

O produto obtido a partir do processo objeto da presente invenção compreende um semicondutor nanoestruturado que possui controle do diâmetro, da espessura da parede, da forma e do comprimento final dos nanotubos formados, dito controle de geometria  
25 modulado somente pelo uso do líquido iônico como eletrólito apresentando elevado rendimento para a fotodegradação da matéria orgânica, com superior atividade fotocatalítica comparada com aqueles já existentes na literatura, ou pela concentração do líquido

iônico na solução de anodização, com propriedades de hidrofobia.

As matrizes nanoestruturadas obtidas são utilizadas preferentemente como fotocatalisador e/ou semicondutor para transferir e/ou receber elétrons e ativar um sistema de geração de energia.

O semicondutor nanoestruturado, obtido a partir do processo descrito na presente invenção, apresenta potencial aplicação em sistemas para a produção de hidrogênio ( $H_2$ ) por fotólise e/ou eletrofotólise da água e suas misturas com alcoóis (metanol, etanol, glicerol, etileno glicol) e líquidos iônicos, e em sistemas de célula solar que utilizem um semicondutor nanoestruturado.

Em uma aplicação adicional, as matrizes de semicondutor nanoestruturadas são utilizadas como fotocatalisador para a produção de combustíveis como hidrocarbonetos, hidrogênio e alcoóis a partir da fotoredução de dióxido de carbono ( $CO_2$ ) e monóxido de carbono (CO) que utilize o semicondutor nanoestruturado.

## REIVINDICAÇÕES

1. PROCESSO DE SÍNTESE E CONTROLE DA GEOMETRIA DE NANOESTRUTURAS POR ANODIZAÇÃO USANDO LÍQUIDO IÔNICO COMO ELETRÓLITO que compreende as etapas de:
  - 5 a) escolha do material-base (A) dentre folhas (A1), filmes (A2), elemento individual (A3), liga (A4) e multicamada (A5);
  - b) escolha do tratamento do material-base (A);
  - c) preparação da solução de anodização (B), com a escolha do solvente (B1) associado a água (B2) entre 0,0 a 90,0% do  
10 volume total da composição, e a escolha do líquido iônico (B3) e sua porcentagem (B4) entre 0,1 a 5,0% do volume total da solução;
  - d) crescimento do óxido nanoestruturado por anodização (C), com tensão aplicada de 1 a 500 V (C1), por um tempo (C2) e  
15 temperatura da solução anodizante variando de -20°C a 120°C (C3).
2. PROCESSO DE SÍNTESE E CONTROLE DA GEOMETRIA DE NANOESTRUTURAS POR ANODIZAÇÃO USANDO LÍQUIDO IÔNICO COMO ELETRÓLITO, de acordo com a reivindicação 1,  
20 caracterizado pelo fato do tratamento do material-base (A) ser realizado através de PVD (*Physical Vapor Deposition*), CVD (*Chemical Vapor Deposition*), ALD (*Atomic Layer Deposition*) ou mediante tratamento químico em soluções contendo Sulfato de Sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), Ácido Fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), Persulfato de Amônio  
25  $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$ , Persulfato de Sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ), Persulfato de Potássio ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ), Peróxido de Hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), Tetracloreto de Titânio ( $\text{TiCl}_4$ ).
3. PROCESSO DE SÍNTESE E CONTROLE DA GEOMETRIA DE

- NANOESTRUTURAS POR ANODIZAÇÃO USANDO LÍQUIDO IÔNICO COMO ELETRÓLITO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato do líquido iônico (B3) compreender compostos de fórmula geral  $A^+X^-$  em que  $A^+$  representa um cátion amônio quaternário ou um fosfônio quaternário, e  $X^-$  representa todos os ânions suscetíveis de formar um sal líquido com esses cátions, onde os ânions podem ser tetrafluoroborato ( $BF_4$ ), hexafluorofosfato ( $PF_6$ ), hexafluoroantimonato ( $SbF_6$ ), hexafluoroarsenato ( $AsF_6$ ), hexafluorotantalato ( $TaF_6$ ), trifluorometanossulfonato ( $CF_3SO_3$ ), bis(trifluorometanossulfonil)imidato ( $NTf_2$ ). Os cátions podem ser do tipo 1,3-dialquilimidazólio, tetra-alquilamônio, alquilpiridínio, alquilpirrolidínio ou tetra-alquilfosfônio.
4. PROCESSO DE SÍNTESE E CONTROLE DA GEOMETRIA DE NANOESTRUTURAS POR ANODIZAÇÃO USANDO LÍQUIDO IÔNICO COMO ELETRÓLITO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de sendo o material-base constituído por folhas (A1), o processo de crescimento do semiconductor nanoestruturado ser realizado a partir dos elementos químicos selecionados dentre Titânio (Ti), Zircônio (Zr), Vanádio (V), Nióbio (Nb), Tântalo (Ta), Háfnio (Hf), Cromo (Cr), Molibdênio (Mo), Tungstênio (W), Ferro (Fe), Cobalto (Co), Níquel (Ni), Cobre (Cu), Prata (Ag), Alumínio (Al), Manganês (Mn), Zinco (Zn), Rutênio (Ru), Ródio (Rh), Paládio (Pd), Cádmi (Cd), Índio (In), Estanho (Sn), Antimônio (Sb), Rênio (Re), Irídio (Ir), Platina (Pt), Ouro (Au), Mercúrio (Hg), Gálio (Ga), Germânio (Ge), Arsênio (As), Selênio (Se), Silício (Si), Fósforo (P), Boro (B), Carbono (C), Nitrogênio (N) e Oxigênio (O), isolados ou em associação.

5. PROCESSO DE SÍNTESE E CONTROLE DA GEOMETRIA DE NANOESTRUTURAS POR ANODIZAÇÃO USANDO LÍQUIDO IÔNICO COMO ELETRÓLITO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de sendo o material-base constituído por filmes (A2), o crescimento ser realizado por processos de PVD (*Physical Vapor Deposition*), CVD (*Chemical Vapor Deposition*) ou ALD (*Atomic Layer Deposition*) e suas combinações, a partir dos elementos químicos selecionados dentre Titânio (Ti), Zircônio (Zr), Vanádio (V), Nióbio (Nb), Tântalo (Ta), Háfnio (Hf), Cromo (Cr), Molibdênio (Mo), Tungstênio (W), Ferro (Fe), Cobalto (Co), Níquel (Ni), Cobre (Cu), Prata (Ag), Alumínio (Al), Manganês (Mn), Zinco (Zn), Rutênio (Ru), Ródio (Rh), Paládio (Pd), Cádmiu (Cd), Índio (In), Estanho (Sn), Antimônio (Sb), Rênio (Re), Irídio (Ir), Platina (Pt), Ouro (Au), Mercúrio (Hg), Gálio (Ga), Germânio (Ge), Arsênio (As), Selênio (Se), Silício (Si), Fósforo (P), Boro (B), Carbono (C), Nitrogênio (N) ou Oxigênio (O).
6. PROCESSO DE SÍNTESE E CONTROLE DA GEOMETRIA DE NANOESTRUTURAS POR ANODIZAÇÃO USANDO LÍQUIDO IÔNICO COMO ELETRÓLITO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato da solução anodizante compreender uma carga de solvente e uma carga de líquido iônico como eletrólito com a concentração entre  $10^{-10}$  a 1M.
7. PROCESSO DE SÍNTESE E CONTROLE DA GEOMETRIA DE NANOESTRUTURAS POR ANODIZAÇÃO USANDO LÍQUIDO IÔNICO COMO ELETRÓLITO, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato do solvente ser preferentemente selecionado dentre Água (H<sub>2</sub>O), Dimetil Sulfóxido (DMSO), Etilenoglicol (ETG), Polietilenoglicóis (PEGs), Glicerol, Metanol

(MeOH), Etanol (EtOH), Isopropanol (iPrOH), Ácido acético (AcOH) e Dimetilformamida (DMF).

- 5 8. PROCESSO DE SÍNTESE E CONTROLE DA GEOMETRIA DE NANOESTRUTURAS POR ANODIZAÇÃO USANDO LÍQUIDO IÔNICO COMO ELETRÓLITO, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato do eletrólito ser preferentemente selecionado dentre líquidos iônicos derivados dos cátions “1,3-n-alkyl-imidazolium” associados aos ânions  $\text{BF}_4$ ,  $\text{PF}_6$  E  $\text{NTf}_2$ , ditos líquidos iônicos podendo ser utilizados puros, na forma de  
10 misturas de líquidos iônicos ou na presença de água em concentrações de 0,1 à 70,0%.
- 15 9. PROCESSO DE SÍNTESE E CONTROLE DA GEOMETRIA DE NANOESTRUTURAS POR ANODIZAÇÃO USANDO LÍQUIDO IÔNICO COMO ELETRÓLITO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de opcionalmente ser realizado um tratamento térmico entre 50 a 3000°C do semiconductor nanoestruturado.
- 20 10. PROCESSO DE SÍNTESE E CONTROLE DA GEOMETRIA DE NANOESTRUTURAS POR ANODIZAÇÃO USANDO LÍQUIDO IÔNICO COMO ELETRÓLITO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de opcionalmente ser realizado tratamento prévio no material-base (A).
- 25 11. PROCESSO DE SÍNTESE E CONTROLE DA GEOMETRIA DE NANOESTRUTURAS POR ANODIZAÇÃO USANDO LÍQUIDO IÔNICO COMO ELETRÓLITO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de opcionalmente ser realizado tratamento térmico da nanoestrutura obtida posteriormente à etapa de anodização.

12. PRODUTO OBTIDO de acordo com o processo da reivindicação 1, caracterizado pelo fato de compreender um semiconductor nanoestruturado com controle do diâmetro, da espessura da parede, da forma e do comprimento final dos nanotubos formados.

5

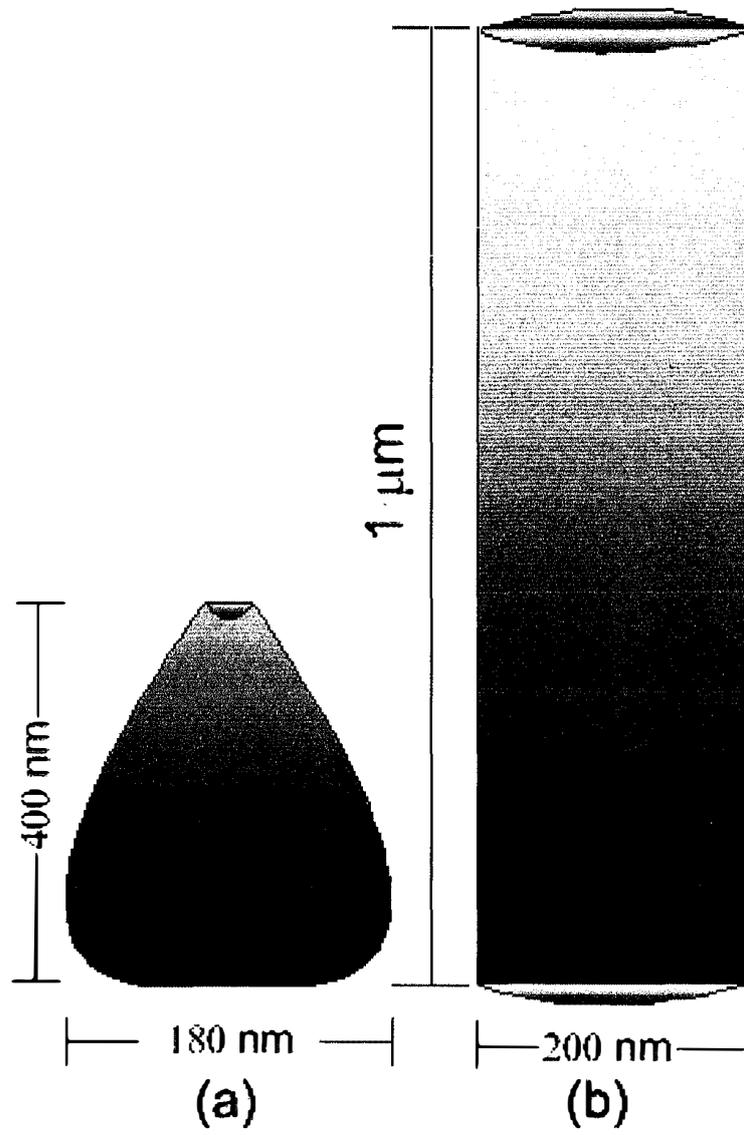


Figura 1

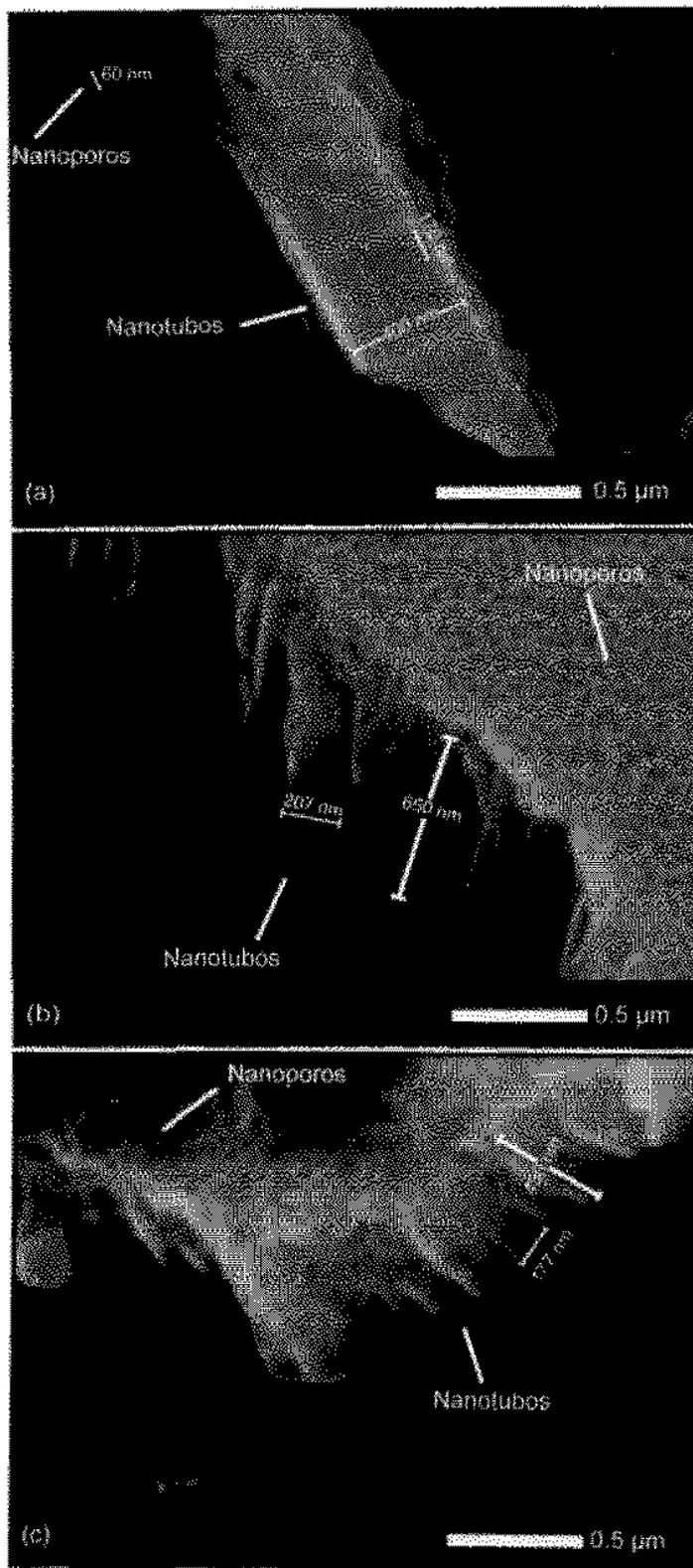
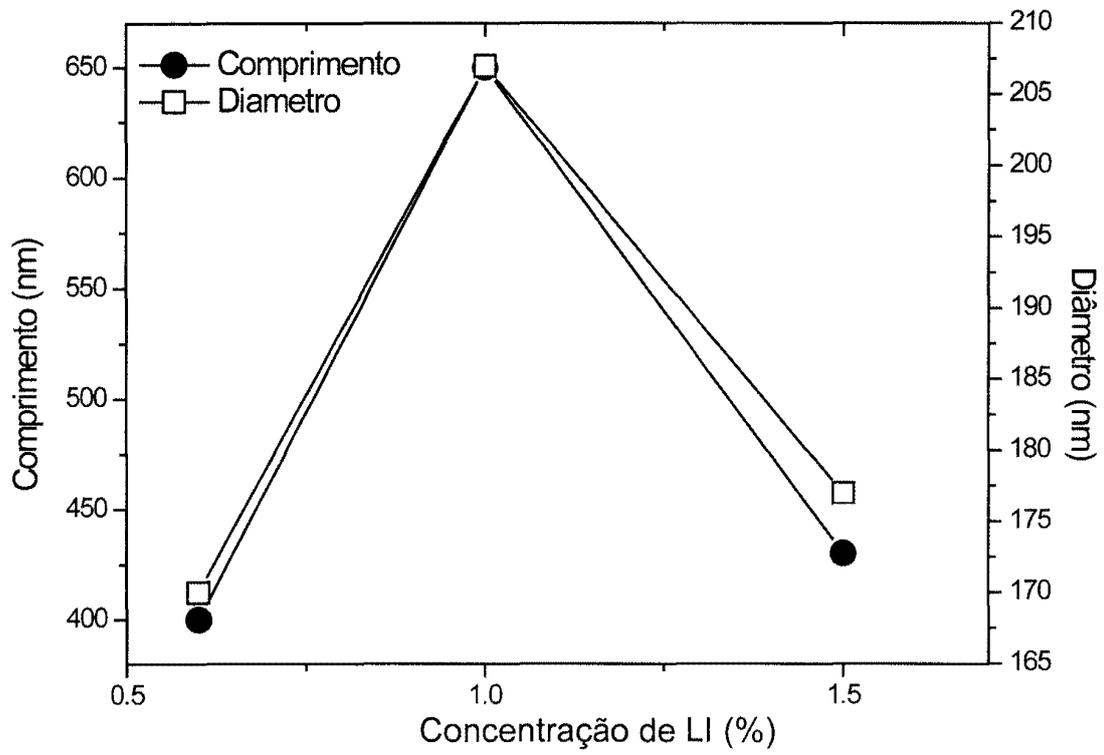


Figura 2

**Figura 3**

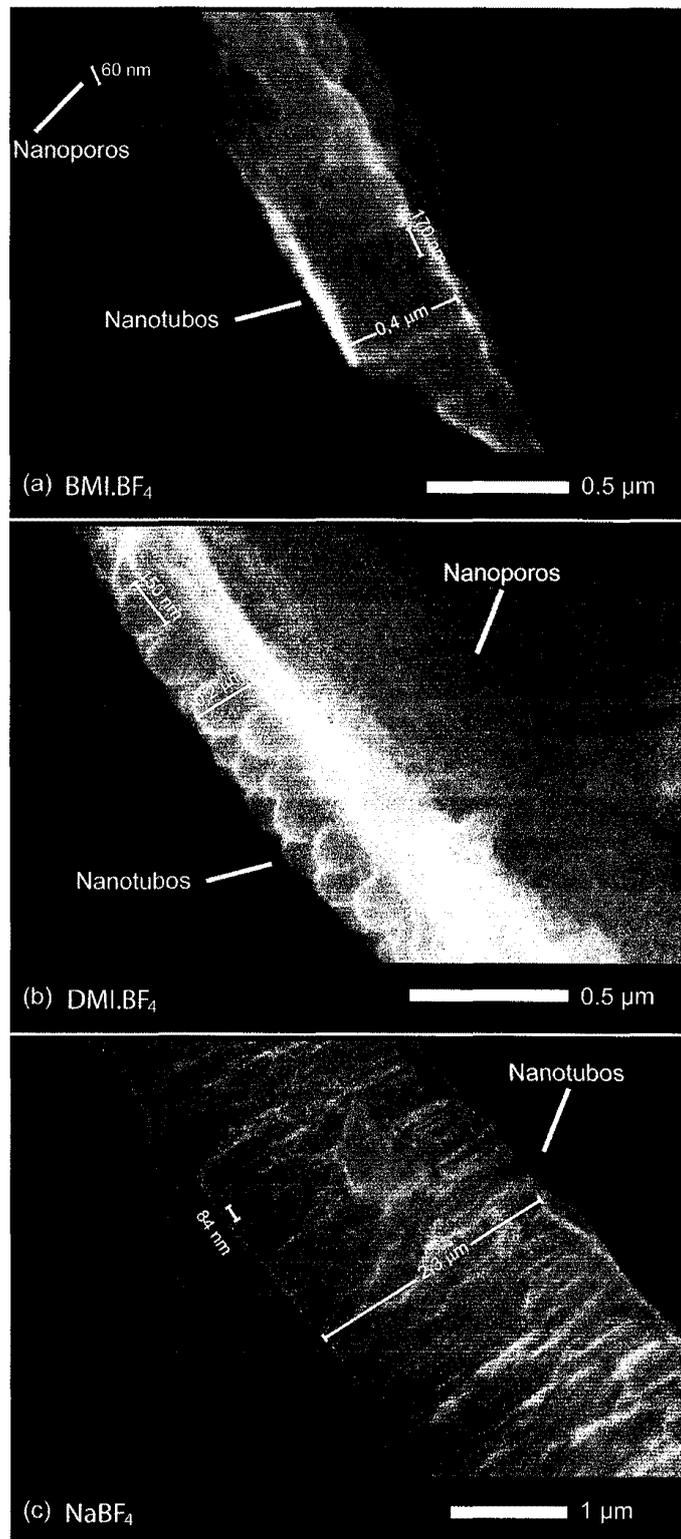


Figura 4

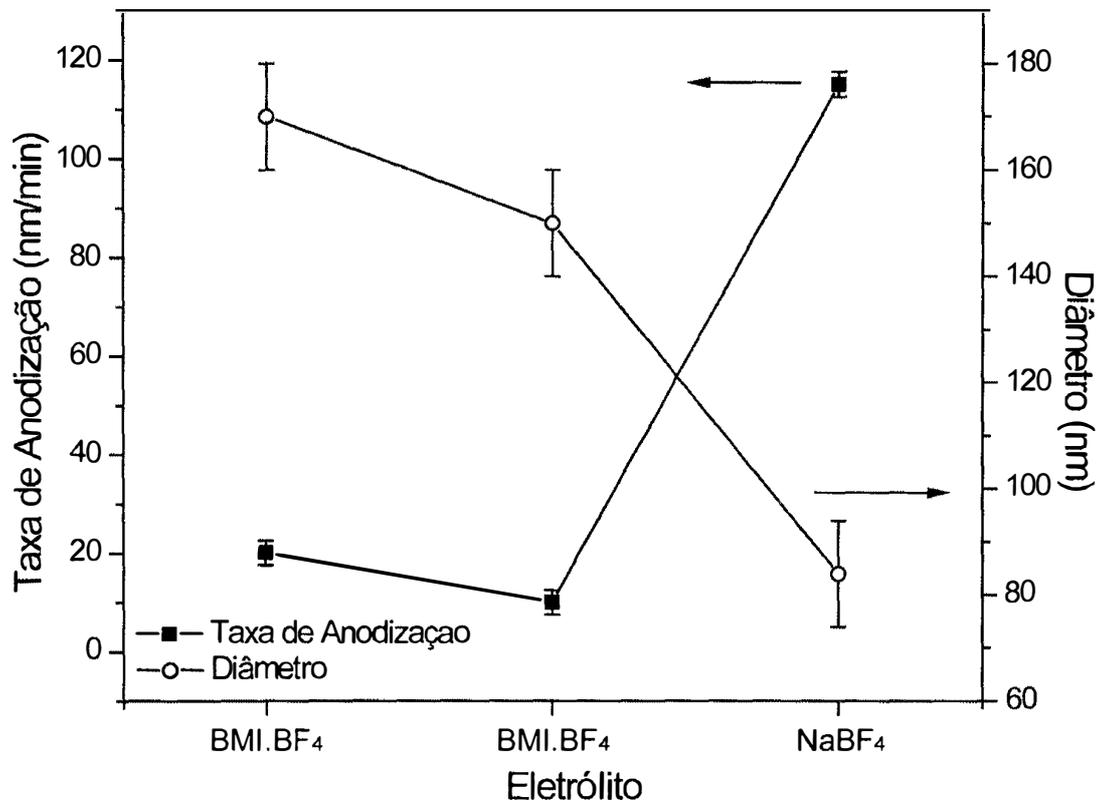


Figura 5

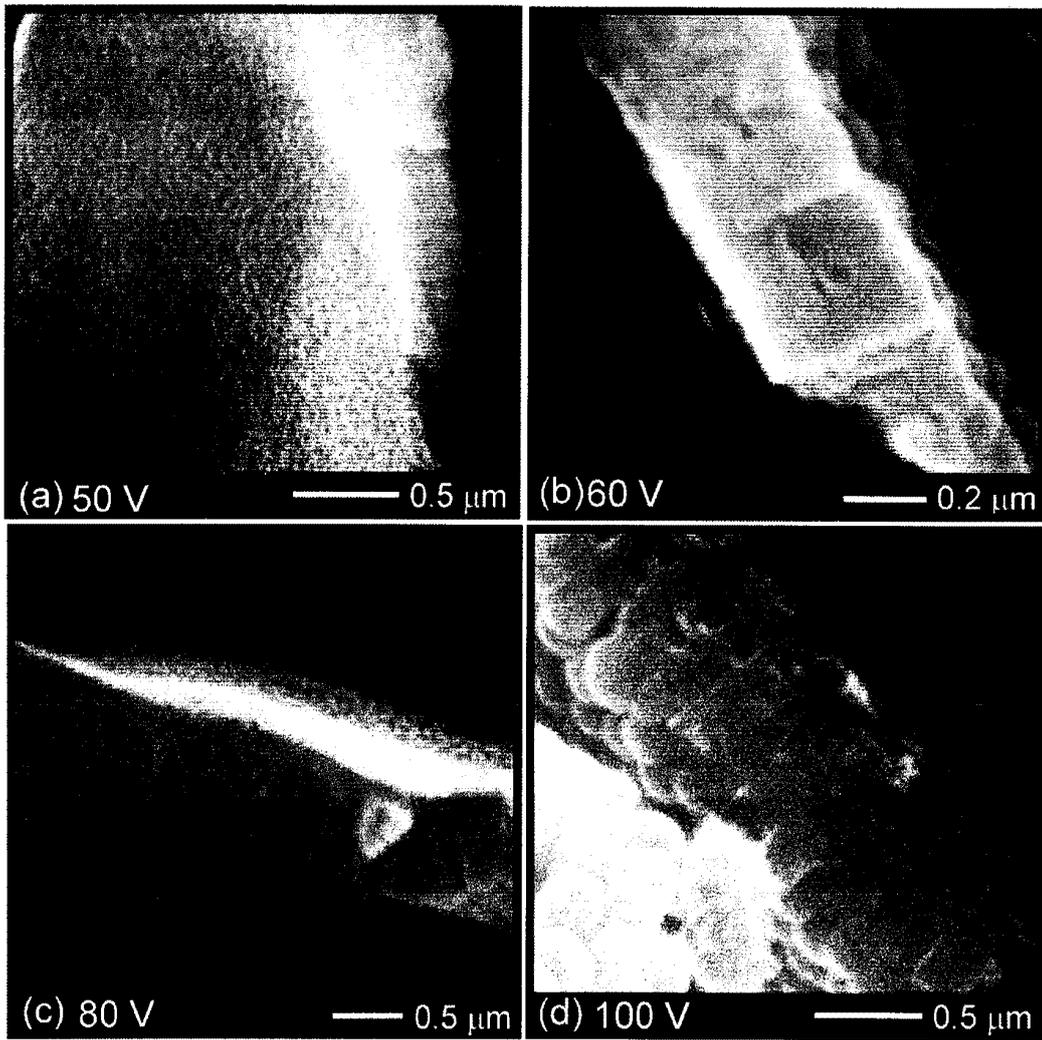


Figura 6

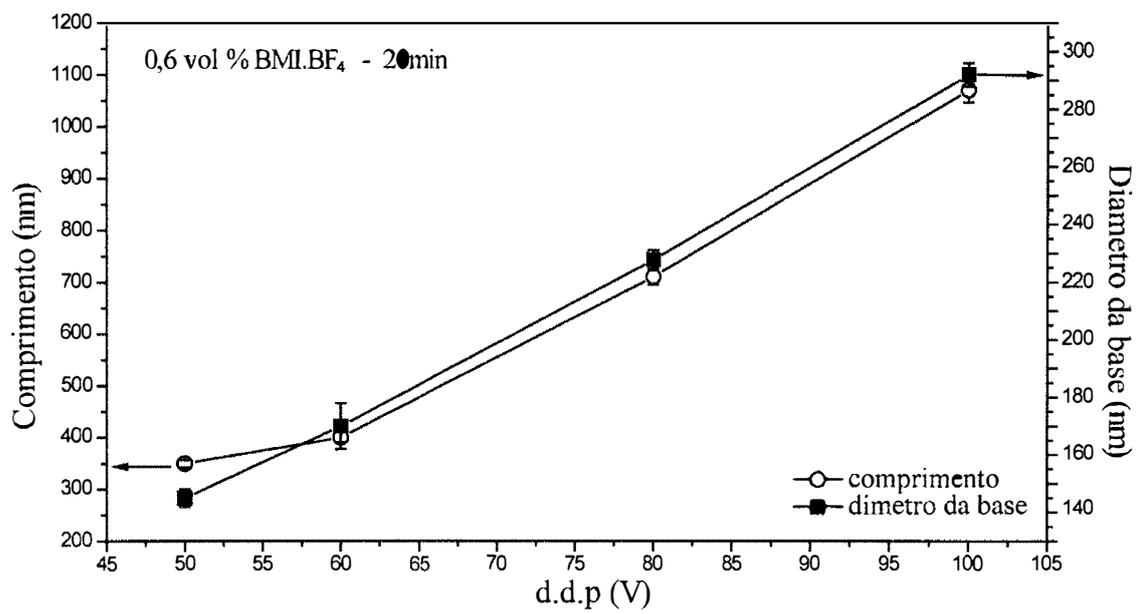


Figura 7

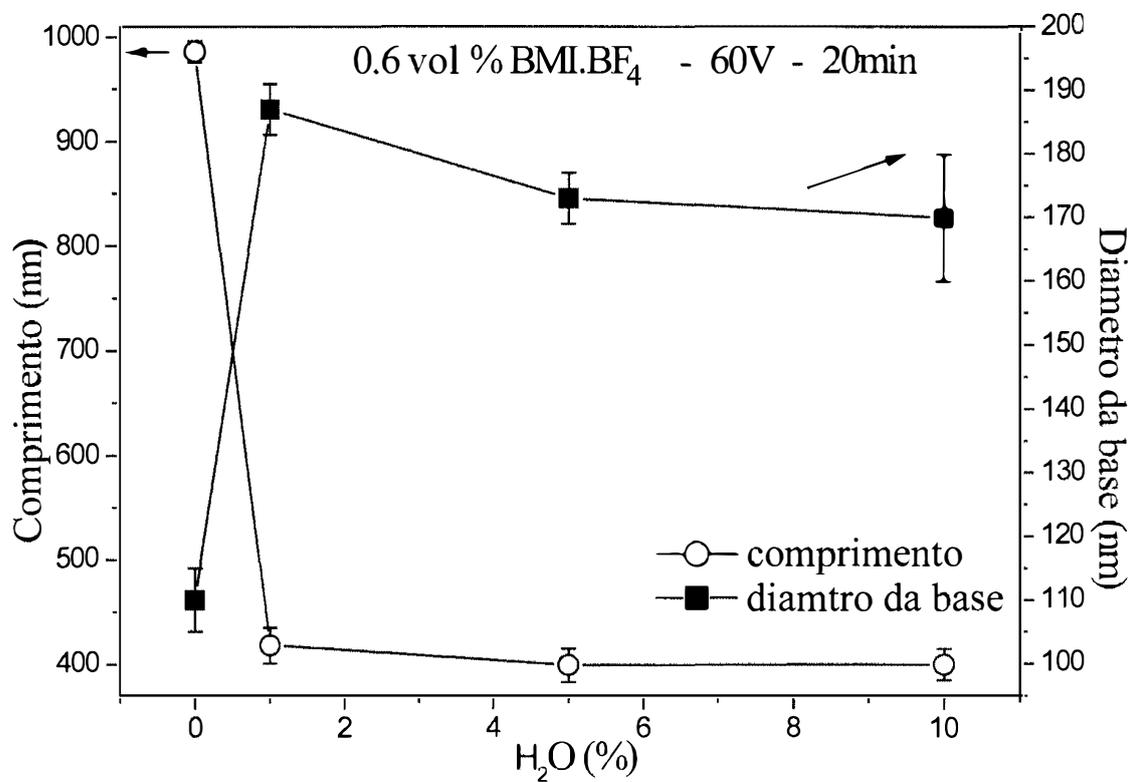


Figura 8

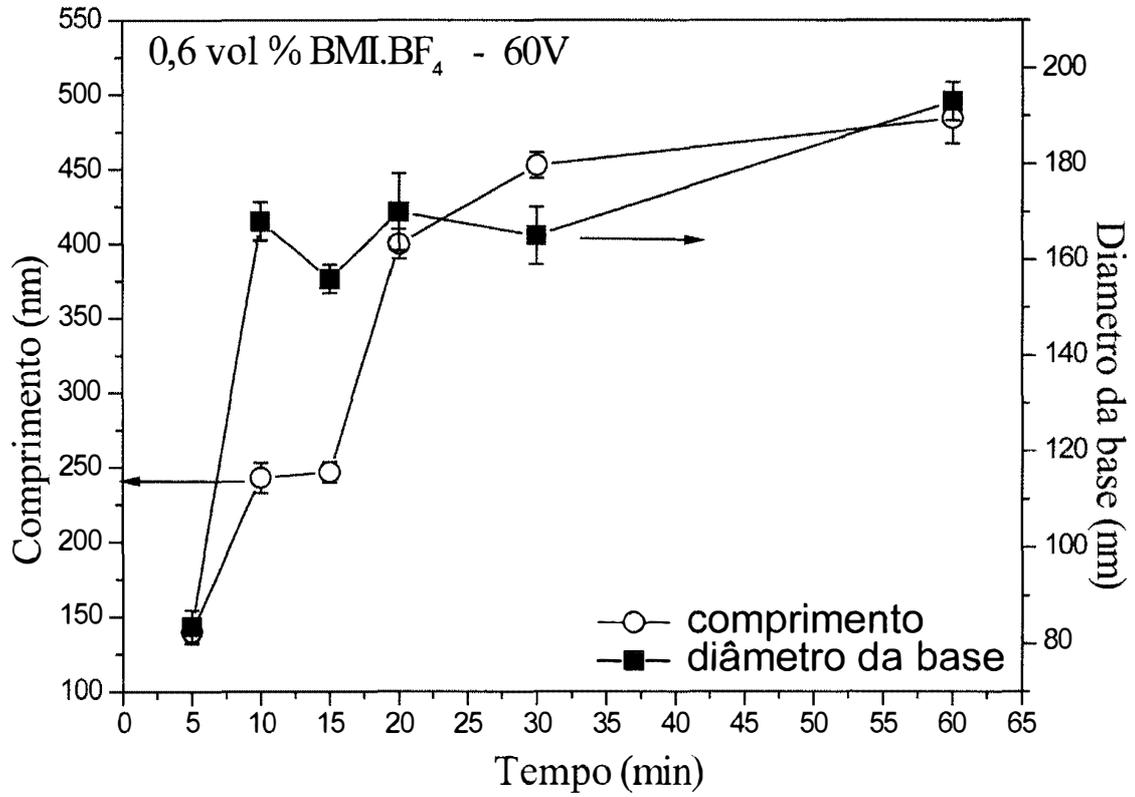


Figura 9

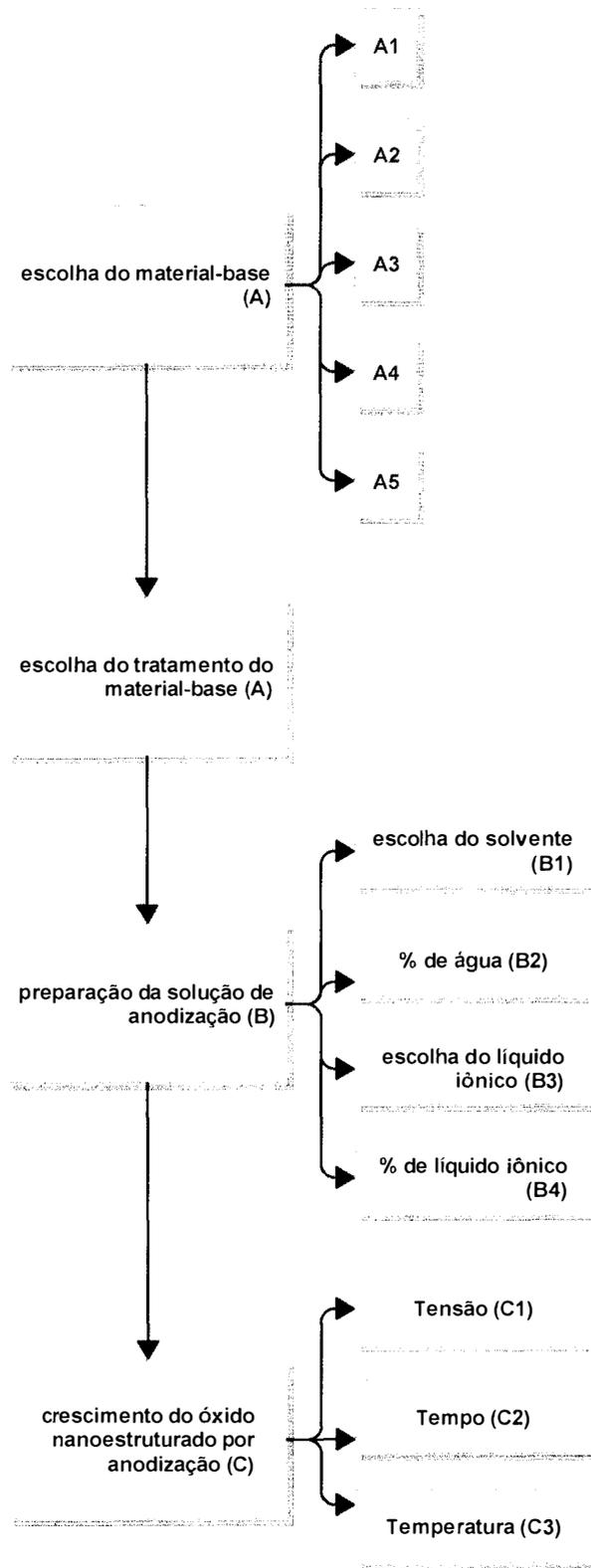


Figura 10

**RESUMO****PROCESSO DE SÍNTESE E CONTROLE DA GEOMETRIA DE NANOESTRUTURAS POR ANODIZAÇÃO USANDO LÍQUIDO IÔNICO COMO ELETRÓLITO E PRODUTO OBTIDO**

5           É descrito um processo de síntese e controle da geometria de matrizes nanoestruturadas obtidas pelo processo de anodização em soluções contendo líquido iônico como eletrólito que compreende as etapas de escolha do material-base (A) dentre folhas (A1), filmes (A2), elemento individual (A3), liga (A4) e multicamada (A5); escolha do  
10 tratamento do material-base (A); preparação da solução de anodização (B), com a escolha do solvente (B1) associado a água (B2) entre 0,0 a 90,0% do volume total da composição, e a escolha do líquido iônico (B3) e sua porcentagem (B4) entre 0,1 a 5,0% do volume total da solução; crescimento do óxido nanoestruturado por  
15 anodização (C), com tensão aplicada de 1 a 500 V (C1), por um tempo (C2) e temperatura da solução anodizante variando de -20°C a 120°C (C3). O produto obtido compreende um semiconductor nanoestruturado com controle do diâmetro, da espessura da parede, da forma e do comprimento final dos nanotubos formados.