

Comportamiento en la curva de la corriente eléctrica cambiando el área de anodizado

Behavior in the electric current curve by changing the anodizing area

Henry Mauricio-Mateus¹, José Barba-Ortega², Miryam Rincón-Joya^{3*}

¹MSc. en Física, hmmateusp@unal.edu.co, Universidad Nacional de Colombia, Bogota, Colombia.

²PhD. en Física, jjbarbao@unal.edu.co, Orcid: 0000-0003-3415-1811, Universidad Nacional de Colombia, Bogota, Colombia.

³PhD. en Física, mrinconj@unal.edu.co, Orcid: 0000-0002-4209-1698, Universidad Nacional de Colombia, Bogota, Colombia.

How to cite: H.M Mateus, J.Barba-Ortega, M.R. Joya, "Comportamiento en la curva de la corriente eléctrica cambiando el área de anodizado", *Respuestas*, vol. 25, no. 2, pp. 117-124, 2020.

Received on February 07, 2020; Approved on April 5, 2020

RESUMEN

Palabras Clave:

Corriente eléctrica;
área;
tiempo;
anodizado

En este trabajo se estudió el cambio en la corriente eléctrica y la longitud de los nanotubos en función del área y del tiempo de exposición en el proceso de anodización. Con el tiempo se fue cambiando el área de anodizado con una tasa de 0.5 cm² hasta 2.5 cm² empleando un tiempo total de anodizado de 60 min, utilizando una disolución química (2ml H₂O /3 ml HF/0.30 g NH₄F) y manteniendo un voltaje de anodización constante igual a 20 V. El comportamiento en las nanoestructuras se registró mediante la evolución de la densidad de corriente en función del tiempo de anodizado. La morfología de las nanoestructuras se analizó por medio de microscopía electrónica de barrido (MEB). Con el uso del programa Imagej. Se obtiene el tamaño, longitud y diámetro de las nanoestructuras de Titanio. La muestra que ha presentado el mejor comportamiento fue la de una área de anodizado de 1.5 cm² y un tiempo de anodizado de 36 min. Esta, presenta, una superficie donde se observan nanotubos abiertos en la parte superior con una longitud vertical de 0.23 μm y un patrón de los mismos organizado en una disposición circular con un diámetro de 0.035 μm. Se observó que al aumentar el área en estas condiciones de anodizado disminuía la longitud de los nanotubos. La movilidad de las cargas siempre fue mayor con el área de exposición lo cual se observa en el aumento de la corriente.

ABSTRACT

Keywords:

Electric current,
area,
time,
anodized

In this work, we studied the change in the electric current and the length of the nanotubes depending on the area and the exposure time in the anodizing process. Over time the anodizing area was changed with a rate of 0.5 cm² to 2.5 cm² using a total anodizing time of 60 min, using a chemical solution (2ml H₂O /3 ml HF/0.30g NH₄F) and maintaining a constant anodizing voltage equal to 20 V. The behavior in the nanostructures was recorded by the evolution of the current density as a function of the anodizing time. The morphology of the nanostructures was analyzed by means of scanning electron microscopy (SEM). With the use of the Imagej program. The size, length and diameter of the titanium nanostructures are obtained. The sample that presented the best behavior was that of an anodizing area of 1.5 cm² and an anodizing time of 36 min. This presents a surface where open nanotubes are observed in the upper part with a vertical length of 0.23 μm and a pattern thereof organized in a circular arrangement with a diameter of 0.035 μm. It was observed that increasing the area under these anodizing conditions decreased the length of the nanotubes. The mobility of the loads was always greater with the area of exposure, which is observed in the increase of the current.

*Corresponding author.

E-mail Address: mrinconj@unal.edu.co (Miryam Rincón-Joya)



Peer review is the responsibility of the Universidad Francisco de Paula Santander.
This is an article under the license CC BY-NC 4.0

Introducción

La síntesis de los nanotubos de titanio (TiO_2) puede ser llevada a través de varios métodos de deposición [1]-[7]. Al utilizar el método electroquímico, en condiciones potencioestáticas controladas, se obtienen nanotubos alineados verticalmente desde el sustrato metálico de titanio (Ti) por anodizado. Este método tiene dos ventajas importantes. Primero, la viabilidad de ajustar el tamaño y la forma de las matrices nanotubulares a las dimensiones deseadas, generando características únicas de tubos con diámetros que varían de 1nm a 100nm y una longitud similar en toda el área anodizada [8,9]. Dependiendo de las condiciones de síntesis, la morfología del tubo consiste en una parte inferior cerrada y una parte superior abierta con una geometría circular, que se asemeja a una estructura de tubo de ensayo. Por último, este método permite registrar las diferentes etapas de crecimiento de los nanotubos en un tiempo de anodización predeterminado, mediante curvas de polarización como densidad de corriente-tiempo (J vs t) se monitorea el crecimiento del óxido [10]-[13]. De manera general, a la formación de los nanotubos se llega a través de un proceso de ataque químico y disolución que involucra tres etapas obedeciendo ciertos parámetros claves, donde están involucrados fenómenos de transporte de masa a través de varias interfaz en el sistema. Implementando un potencial alto ($E_s > 10^6$ V/cm) el comportamiento de la densidad de corriente depende exponencialmente de la intensidad del campo, siendo β una constante de energía de activación y E_s es la intensidad de campo como se expresa en la ecuación 1 [14], [15], J_0 constante que depende del material y J es la corriente en la formación del óxido.

$$J = J_0 \exp(\beta E_s) \quad (1)$$

Por lo general la intensidad del campo E también se puede calcular con la cantidad de potencial a través del óxido y el espesor de la capa formada d ; $E = \Delta U/d$.

Se sabe que el campo eléctrico (E) provoca la aceleración de los electrones en la dirección opuesta a E y huecos en la dirección de E . Así, la velocidad de cargas o la velocidad de arrastre v_d está directamente relacionada con la movilidad de los electrones en la banda de conducción y los huecos en la banda de valencia de los materiales.

$$Vd = \mu E \quad (2)$$

En la ecuación 2 es movilidad de las cargas. La densidad de corriente debido al campo E la podemos escribir como $J = \sigma E$ y $\sigma = \sigma_n + \sigma_p = nne\mu_n + npe\mu_p$, donde nn significa electrones libres o huecos np . Entre los parámetros de síntesis más importantes se destacan el tiempo de anodización, que proporciona un período sin interrupción durante el cual puede ocurrir el proceso. El potencial de anodización, que establece la fuerza motriz para la migración y difusión de los iones presentes en la disolución electrolítica, que promueve la oxidación del metal y el futuro crecimiento de óxido nanotubula [16].

En la literatura hay muchos estudios e incluso revisiones de anodización para obtener nanotubos de TiO_2 . Sin embargo, el objetivo de este trabajo fue examinar en detalle el comportamiento de la densidad de corriente en función del tiempo cuando se varía el área de anodizado, manteniendo constantes los parámetros de anodizado y condiciones químicas en la disolución. Hasta donde nosotros sabemos no se encuentra un trabajo en la literatura que describa este comportamiento del cambio de la densidad de corriente en función del cambio de área. A través de las micrografías SEM y el programa de procesamiento de imágenes ImagenJ, se investiga el efecto en la morfología de los nanotubos tanto en su longitud como su diámetro dependiente del área y el tiempo.

Materiales y Métodos

El proceso de anodizado lo podemos observar siguiendo la literatura [17]. Esta prueba consiste en incrementar el área de anodizado controladamente en la disolución química (2ml H_2O / 3 ml HF / 0.30 g $NH_4 F$) con un voltaje de anodización constante de 20V. Mediante el software Arduino mega y el integrado L293D se programa un motor paso a paso en lenguaje C a través de un computador. El motor tiene la función de descender la lámina de Ti (ánodo) a la disolución química dependiendo las especificaciones de programación. Para este caso, se programó que el motor incrementara el área de anodizado del ánodo cada 12 min en la disolución de inmersión. Inicialmente se utiliza un área de anodización de 0.5 cm² y se incrementa con una tasa de 0.5 cm² hasta 2.5 cm², empleando un tiempo total de anodizado de 60 min.

El análisis morfológico se realizó con un microscopio electrónico de barrido (SEM) Quanta 200, en modo electrónico secundario a alto Vacío y voltaje de 30 KV.

Este microscopio se encuentra en la Universidad Nacional de Colombia en el departamento de Física. Para poder realizar las medidas SEM de cada región del anodizado, fue necesario hacer marcas en la lámina de Ti anodizada para observar las regiones correctamente. En la obtención de la densidad de corriente y el tiempo de anodizado fue necesario grabar durante la realización de todo el experimento. Ya con los datos tabulados se graficó usando el software Origen de gráficos y análisis de datos con densidad de corriente en función del tiempo de anodizado.

Resultados y Discusión

La figura 1 muestra el cambio de la densidad de corriente cuando varía el área de anodizado en función del tiempo. En esta gráfica se identifican claramente 5 regiones donde la densidad de corriente asciende abruptamente cuando se incrementa el área de anodización de 0.5 cm^2 programado a 12 min de anodización en cada región.

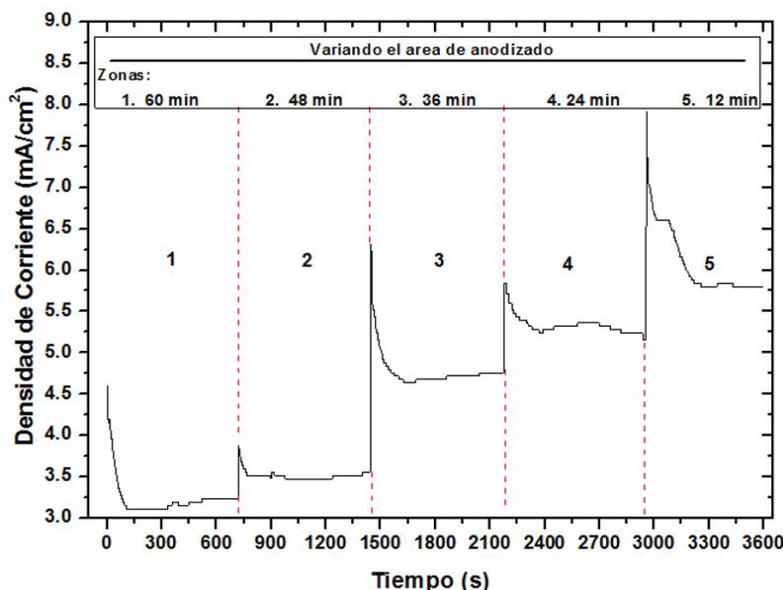


Figura 1 Comportamiento de la densidad de corriente (J) en función del tiempo (t) durante el anodizado de Ti, donde se varió el área de anodización bajo una solución química basada en (2ml H_2O /3ml HF /0.30 NH_4F) con un voltaje de 20V durante 60 min de anodización.

Fuente: Autores

Desde un punto de vista del número de transporte o de transferencia [18-21] y dependiendo de la intensidad del potencial aplicado, la movilidad eléctrica de los iones de Ti aumenta cuando se incrementa el área de anodizado e intensificando la densidad de corriente en cada región. Considerando cada región independientemente, se evidencia que cuando avanza el tiempo de anodizado la película anódica adquiere mayor grosor y su resistencia eléctrica en general se incrementa generando un comportamiento exponencial de la densidad de corriente.

Esta película actúa como una barrera al flujo de portadores de carga causando que el proceso de oxidación sea más lento y eventualmente cesando. El comportamiento de la parte final de cada curva, en las diferentes regiones, se puede considerar como un equilibrio casi estacionario entre la disolución de la película y el crecimiento de los

nanotubos [22-28].

El grosor de la película depende de la composición y temperatura del electrolito. El grosor limitante de la película de Ti anódica se puede aumentar disminuyendo la temperatura, la concentración de ácido o aumentando la densidad de corriente. Sin embargo, estas dos últimas opciones requieren un aumento en voltaje que podría conducir a un aumento local de la temperatura, por lo que enfriar la solución electrolítica en sí es un factor importante para producir películas gruesas.

En la figura 1 para la región 1 se tiene un tiempo de 60 minutos y un área de 2.5 cm^2 ; en esta región la densidad de corriente máxima fue de $4.5 \text{ (mA/cm}^2\text{)}$ y una mínima de $3.1 \text{ (mA/cm}^2\text{)}$. Sin embargo, para la región 2 donde el área era de 2 cm^2 y un tiempo de 48 minutos la densidad

mínima aumenta a 3.5 (mA/cm²). Así, la densidad de corriente aumenta a medida que disminuye el área siendo aproximadamente 6 (mA/cm²) para la región 5, un tiempo de 12 minutos y un área de 0.5cm². Al llegar a un total de 60 minutos y el máximo de área de 2.5 cm².

Como se observa en la figura 2, se diseña de forma simple el diseño como se usó la muestra dentro del electrolito en el tiempo. Es decir que las medidas realmente se tomaron cada 12 minutos una vez sumergida cada área y que la única área que realmente permaneció sumergida en el electrolito durante 60 minutos realmente fue 0.5 cm². El análisis de esta muestra nos permite observar que los resultados en las muestras anodizadas no solamente dependen del tiempo, voltaje, electrolito también tiene una relación muy directa con el área sumergida durante la obtención de la muestra. Creemos que esta puede ser la principal razón por la cual no se obtienen muestras exactamente iguales.

2.5	(60 minutos)
2.0	(48 minutos)
1.5	(36 minutos)
1.0	(24 minutos)
0.5	(12 minutos)



Figura 2. Esquema de las muestras durante los experimentos, área en (0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5) cm² durante diferentes tiempos.
Fuente: Autores

Las micrografías de la figura 3a y 3b muestra el crecimiento de una capa tipo barrera. Haciendo el respectivo análisis, a través de SEM, se estudió diversas regiones de la muestra empleando un área de anodización de 0.5 cm² a un tiempo de anodización de 12 min a través de diversas micrografías, donde no hay evidencia de formación de nanotubos. De igual manera ocurre cuando se estudia la muestra con un área de anodización de 1.0 cm² y un tiempo de 24 min (figura 3b). En las micrografías de la figura 3c y 3d se observa el crecimiento de nanotubos de TiO₂ con una longitud vertical de 0.23 μm a 36 min anodizado y 0.14 μm a 48 min respectivamente y diferente área de anodizado, estas micrografías también difieren en el diámetro de los nanotubos. A un tiempo de anodización de 60 min se aprecia una superficie atacada

químicamente, fenómeno definido como electro pulido, donde quedan vestigios de nanotubos colapsados, como se ve en la micrografía de la figura 3e utilizando una área de anodización de 2.5 cm². Se evidencia una disminución de la longitud de los nanotubos a partir de 36 min y aumentando el área de anodizado. En otras palabras, solamente para áreas mayores y tiempos superiores se observa el crecimiento de nanoestructuras. Como se observa en la figura 3 hay una relación directa entre el crecimiento de las nanoestructuras y el área del material expuesto en los ensayos de anodización del material. Por esta razón, creemos que se deben explorar estos resultados con el cambio del área.

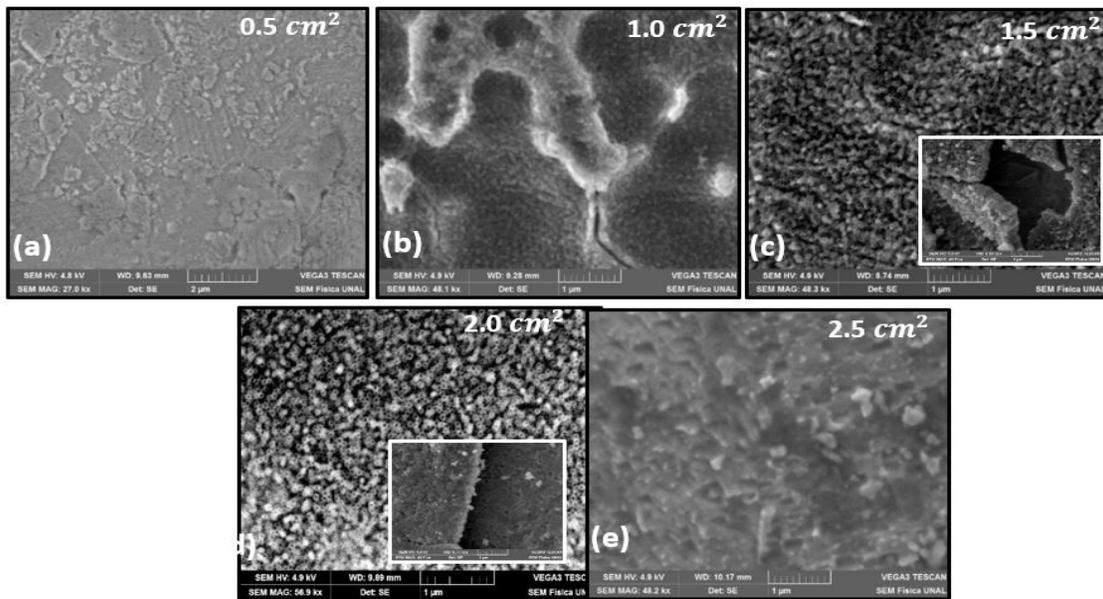


Figura 3. Perspectiva frontal de las micrografías SEM variando el área de anodización y el tiempo de exposición. (a) 0.5 cm² a 12 min. (b) 1.0 cm² a 24 min. (c) 1.5 cm² a 36 min, (d) 2.0 cm² a 48 min, inset vista lateral de nanotubos de TiO₂ alineados. (e) 2.5 cm² a 60 min.

Fuente: autores.

La figura 4a y 4 muestra imágenes SEM del diámetro inferior (poro) de los nanotubos de TiO₂, a una magnificación de 1 μm, con una área de anodizado de 1.5 cm² y 2.0 cm² empleando un tiempo de exposición de 36 min y 48 min respectivamente. Se destacan estas micrografías por poseer una superficie donde se distinguen nanotubos abiertos en la parte superior con una disposición circular. Los gráficos en la columna derecha muestran la distribución de los diferentes diámetros de los nanotubos correspondientes a las imágenes SEM. En la figura 4c se obtienen mayoritariamente diámetros interiores de 0.035 y 0.032 μm con una frecuencia de 61 y 24 respectivamente. Se destacan nanoestructuras con diámetro inferior entre 0.030 μm con una frecuencia de 29 y 0.031 μm con una frecuencia 23, que corresponden a un 52% del total de datos como se observa en el histograma y polígono de frecuencia (figura 4d). Se puede ver que la distribución del tamaño de poro es relativamente angosta, pero el patrón de los nanotubos se mantiene organizado y de mayor diámetro para un área anodizada de 1.5 cm².

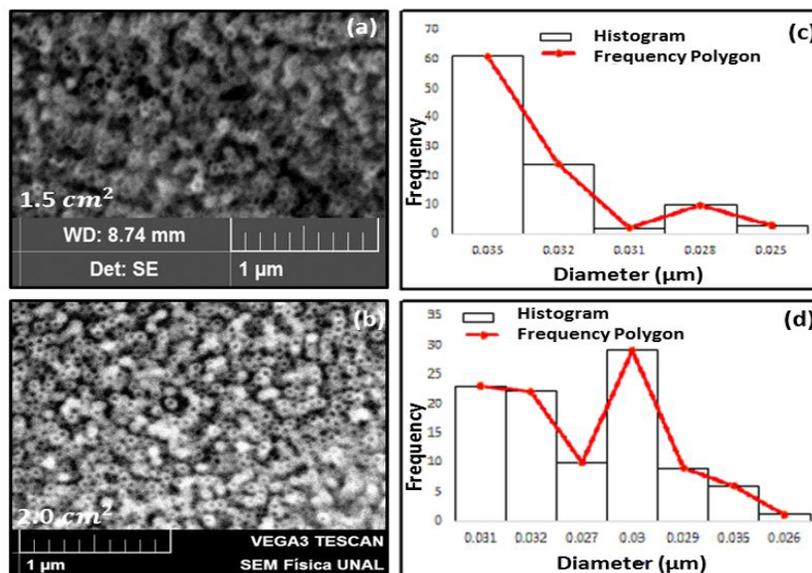


Figura 4. Zoom de un sector de la imagen SEM representativa del diámetro de los nanotubos de TiO₂ que corresponde a las micrografías (c) y (d) (figura 2).

La figura 4 (c)-(d) Histograma/polígono de frecuencia de los diámetros inferiores de los nanotubos, obedeciendo un perfil circular, correspondientes a las micrografías (a) y (b) (figura 3) respectivamente.

Una forma de calcular el espesor de la película de óxido según Zhang (28) es De acuerdo con la siguiente expresión

$$J_e = j_0 \exp(-\alpha d) \quad (3)$$

Donde j_0 significa la corriente electrónica primaria, α presenta el coeficiente de ionización de impacto de la avalancha, y d es el grosor de la película compacta de óxido. En el proceso de anodización la corriente constante ($J_{\text{total}} = J_e + J_{\text{ion}}$), J_e es menor mientras que J_{ion} mantiene un valor alto constantemente, por lo que Ti^{4+} y O^{2-} mantienen una alta tasa de migración para producir óxidos. La corriente es estable después de que el espesor del óxido compacto deja de aumentar. En la literatura también se concluye que para corrientes y tiempos mayores el diámetro de los nanotubos es mayor (29). En este caso, se observa que también a mayor área el diámetro de las nanoestructuras es mayor como se ve en la figura 4 (b). En el caso de un voltaje de anodización constante (V) como en este trabajo, el campo $E = V/d$ también cae constantemente y disminuye con el aumento del espesor de la capa compacta de TiO_2 (d), de esta manera se produce una disminución exponencial de la corriente inicial con el tiempo de anodización [30].

Si comparamos la figura 1 y la figura 4, en la figura 1, para 60 minutos y un área de 2.5 cm^2 la corriente es menor en comparación a la región 5 para una área de 0.5 cm^2 . Sin embargo, el diámetro de los nanotubos es mayor observando la figura 4 (b) para la región con una área de 2.5 cm^2 . Esto nos lleva a pensar que además de los esfuerzos que se encuentran en la literatura de controlar parámetros como voltaje, electrolito y tiempo en el anodizado, también, es importante controlar el área.

Conclusión

Se comprobó que el método de deposición variando el área de anodizado es un método eficaz y rápido para crecer nanoestructuras tubulares de TiO_2 y su crecimiento puede ser registrado por el cambio de la densidad de corriente en función del tiempo. Empleando una disolución química compuesta de (2ml H_2O /3 ml HF /0.30 g NH_4

F) se logran los mejores resultados cuando se utiliza un tiempo de anodizado de 36 min y un área de anodizado de 1.5 cm^2 , obteniendo nanotubos organizados con una longitud vertical de $0.23 \mu\text{m}$ y un diámetro de $0.035 \mu\text{m}$. Sin embargo, para áreas mayores obtuvimos las mejores condiciones para el crecimiento de las nanoestructuras. Estos resultados nos indican que el área anodizada es tan importante como el control del voltaje, el tiempo, material y fluido utilizado en el proceso. En este trabajo comprobamos que el área de anodizado también es importante en la obtención de nanoestructuras además de los otros parámetros ya conocidos en la literatura.

Agradecimientos

Los autores agradecen al profesor Jorge Bautista de la Universidad Francisco de Paula Santander Cúcuta por el laboratorio y la Universidad Nacional de Colombia-Bogotá.

Referencias

- [1] Z. W. Pan, Z. R. Dai, Z. L. Wang, "Nanobelts of Semiconducting Oxides". *Science*, vol. 291, pp. 1947-1949, 2001. doi:10.1126/science.1058120.
- [2] J.M. Macak, P. Schmuki, "Anodic Growth of Self-Organized Anodic TiO_2 Nanotubes in Viscous Electrolytes". *Electrochimica Acta*, Vol.52, pp.1258-1264, 2006. doi:10.1016/j.electacta.2006.07.021 .
- [3] Z. W. Pan, Z. R. Dai, Z. L. Wang, "Lead oxide nanobelts and phase transformation induced by electron beam irradiation". *Appl Phys Lett.*, vol. 80, pp. 309,2002. doi:10.1063/1.1432749 .
- [4] C. Li, G. Fang, S. Xu, D. Zhao, X. Zhao, "Phase-segregation assisted growth of quasi-aligned ZnO nanorods on a $\text{Mg}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{O}$ -coated Si substrate by thermal evaporation". *Nanotechnology*, vol. 17, no 21, 2006. doi:10.1088/0957-4484/17/21/014 .
- [5] Gorun Butail, P.G. Ganesan, M. Raddiar, R.

- Teki, N. Ravishankar, D.J. Duquette, Ganpati Ramanath, "Kinetics of titania nanotube formation by anodization of titanium films". *Thin Solid Films*, vol. 519, pp. 1821–1824, 2011. doi:10.1016/j.tsf.2010.10.004 .
- [6] Y.R. Ma, C.C. Tsai, S.F. Lee, K.W. Chen, Y. Liou, Y.D. Yao, "Magnetic properties of large-area one-dimensional WO₂ and MoO₂ nanorods". *J. Magn. Mater.*, vol. 304, pp. e13-e15, 2006. doi:10.1016/j.jmmm.2006.02.025 .
- [7] R.S. Devan, W.D. Ho, J.H. Lin, S.Y. W, Y.R. Ma, P.C. Lee, Y. Liou, "X-ray Diffraction Study of a Large-Scale and High-Density Array of One-Dimensional Crystalline Tantalum Pentoxide Nanorods". *Crystal Growth & Design*, vol. 8 no. 12, pp. 4465-4468, 2008. doi:10.1021/cg800369s.
- [8] K. Nagashima, T. Yanagida, H. Tanaka, T. Kawai, "Interface effect on metal-insulator transition of strained vanadium dioxide ultrathin films". *J. Appl. Phys.*, vol. 101, 2007. doi:10.1063/1.2424321.
- [9] Y.R. Ma, C.M. Lin , C.L. Yeh , R.T. Huang, "Synthesis and characterization of one-dimensional WO₂ nanorods". *Vac. Sci. Technol. B.*, vol. 23, 2005. https://doi.org/10.1116/1.2050668.
- [10] L. Young, *Anodic Oxide Films*, Academic Press London und New York, 1961.
- [11] D. A. Vermilyea, "Anodic Films in Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering". *Interscience*, vol. 3, pp. 248, 1963.
- [12] C.J. Brinker, G.W. Scherer, "The physics and Chemistry of Sol-Gel Processing". *Academic Press Sol-Gel Science*, 1990.
- [13] L.L. Hench, J.K. West, "The sol-gel process". *Chem. Rev.*, vol. 90, pp. 33-72, 1990.
- [14] M.M.Lohrengel, "Thin anodic oxide layers on aluminium and other valve metals: high field regime". *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol.11, pp. 243-294, 1986. doi:10.1016/0927-796x(93)90005-n
- [15] E.J.W. Verwey, "Electrolytic conduction of a solid insulator at high fields The formation of the anodic oxide film on aluminium". *Physc*, vol. 2 no. 1-12, pp. 1059-1063, 1935. doi:10.1016/s0031-8914(35)90193-8
- [16] F Redondo Quintela, Roberto C. Redondo Melchor -, *Electrostática y Corriente Eléctrica para Ingenieros, STS EDICIONES*, 232, 2019.
- [17] H. M. Mateus , J. Bautista-Ruiz , J.Barba-Ortega and M. R.Joya," Formation of Titanium oxide nanotube arrays by controlling H₂O and time through anodic oxidation" *Rasyan. J. Chem.*12, |1304 – 1314,2019. <http://dx.doi.org/10.31788/RJC.2019.1235265>.
- [18] K.J. Vetter, "Electrochemical Kinetics: Theoretical Aspects". *Springer-Verlag*, 1967.
- [19] D.D. DeFord, "Electroanalysis and Coulometric Analysis". *Anal. Chem.*, vol. 30, pp. 613-619, 1960. https://doi.org/10.1021/ac60161a604.
- [20] C. Vanleughenage, J. Van Muylder, N. De Zoubov, M. Pourbaix, J. Besson, W. Kunz, K. Schwabe, "Contribution a l'etablissement d'un atlas d'equilibres electrochimiques". *Electrochim. Acta*, vol. 1, pp. 349-353, 1959. doi:10.1016/0022-0728(60)85048-6 .
- [21] C.G. Zoski, "Handbook of Electrochemistry". *Elsevier*, 2007.
- [22] J.W. Schultze, "Stability, reactivity and

- breakdown of passive films. Problems of recent and future research”. 5.1. *Electrochimica Acta*, vol 45, pp. 2499-2513, 2000. doi:10.1016/s0013-4686(00)00347-9 .
- [23] P. Schmuki, “From Bacon to barriers: a review on the passivity of metals and alloys”. *J. Solid State Electrochem*, vol 6, pp. 145-164, 2002. doi:10.1007/s100080100219 .
- [24] E. Horwood, “Instrumental Methods in Electrochemistry”, *Halsted Press*, 1985.
- [25] J. Tafel, Z. “Über die Polarisation bei kathodischer Wasserstoffentwicklung ”. *Physik. Chem*, vol. 50, pp. 641, 1905. doi:10.1515/zpch-1905-5043
- [26] H. Masuda, K. Fukuda, “Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a Two-Step Replication of Honeycomb Structures of Anodic Alumina ”. *Science*, vol. 268, pp. 1466-1468, 1995. doi:10.1126/science.268.5216.1466.
- [27] N. Khalil, J.S. Leach, “The anodic oxidation of valve metals—I. Determination of ionic transport numbers by α -spectrometry”. *Electrochim. Acta*, vol.31, pp. 1279-1285, 1986. doi:10.1016/0013-4686(86)80148-7 .
- [28] K. Yasuda, J.M. Macak, S. Berger, A. Ghicov, P. Schmuki, J. “Mechanistic Aspects of the Self-Organization Process for Oxide Nanotube Formation on Valve Metals”. *J Electrochem Soc*, vol.154, pp.C472. 2007. doi:10.1149/1.2749091 .
- [29] Zhang, K., Cao, S., Li, C., Qi, J., Jiang, L., Zhang, J., Zhu, X. Rapid growth of TiO₂ nanotubes under the compact oxide layer: Evidence against the digging manner of dissolution reaction. *Electrochemistry Communications*, 103, 2019. doi:10.1016/j.elecom.2019.05.015
- [30] P. A. Marques, K. F. Albertin, G. Z. Monteiro,
- I. Pereyra, Optimized synthesis for improved TiO₂ NT array surface, *Cerâmica* vol.65 ,pag.327-334,2019. doi:10.1590/0366-69132019653752583