

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais
(PPGE3M)

**Nanoarquiteturas de Nanotubos de Carbono e Nanotubos
de TiO₂ Dopados com Cobalto: Síntese, Caracterização
Microestrutural e de Propriedades Fotoeletroquímicas para
Aplicação na Produção de H₂ por *Water Splitting***

Waleska Campos Guaglianoni

Tese

Porto Alegre

2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais
(PPGE3M)

**Nanoarquiteturas de Nanotubos de Carbono e Nanotubos
de TiO₂ Dopados com Cobalto: Síntese, Caracterização
Microestrutural e de Propriedades Fotoeletroquímicas para
Aplicação na Produção de H₂ por *Water Splitting***

Waleska Campos Guaglianoni

Mestre em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais

Tese

Porto Alegre

2019

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

Área de concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coorientadora: Prof. Dra. Sabrina Arcaro

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dra. Tania Maria Hubert Ribeiro

Prof. Dr. Oscar Rubem Klegues Montedo

Prof. Dr. Roberto Hübler

Prof. Dr. Afonso Reguly

Coordenador do PPGEM

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann.

À minha coorientadora, Prof. Dra. Sabrina Arcaro

Aos professores da banca.

Aos colegas do LACER, em especial: Tania Basegio, Ana Paula, Cibele, Janio, Tiago e Gabriel.

Aos meus pais, José Renato e Roselaine, e ao meu irmão José Renato.

Ao meu esposo Marcel.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	VII
LISTA DE TABELAS	X
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	XI
RESUMO	XII
ABSTRACT	XIII
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	5
2.1 OBJETIVO GERAL.....	5
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	5
3. REVISÃO DA LITERATURA	6
3.1 PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO POR <i>WATER SPLITTING</i>	6
3.2 DIÓXIDO DE TITÂNIO	8
3.2.1 <i>Métodos de síntese de nanotubos de TiO₂</i>	11
3.2.1.1 Anodização Eletroquímica.....	14
3.2.2 <i>Dopagem de nanotubos de TiO₂</i>	18
3.2.3 <i>Compósitos de TiO₂ e Materiais Carbonosos</i>	19
3.3 NANOTUBOS DE CARBONO	27
4. MATERIAIS E MÉTODOS	32
4.1 MATERIAIS	32
4.2 MÉTODOS	33
4.2.1 <i>Síntese dos nanotubos de TiO₂</i>	33
4.2.2 <i>Deposição dos nanotubos de carbono</i>	34
4.2.3 <i>Caracterização</i>	37
4.2.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	37
4.2.3.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	38
4.2.3.3 Difração de raios X.....	38
4.2.3.4 Espectroscopia Raman	38
4.2.3.5 Espectroscopia por Reflectância Difusa.....	39
4.2.4 <i>Comportamento fotoeletroquímico</i>	39
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	41
5.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS NANOTUBOS DE TiO ₂	41
5.1.1 <i>Curvas de anodização</i>	41
5.1.2 <i>Morfologia dos Nanotubos de Co-TiO₂</i>	42
5.1.3 <i>Influência da Dopagem na Estrutura dos Nanotubos de TiO₂</i>	43

5.1.4 <i>Influência da Dopagem na Energia de Band Gap</i>	47
5.2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NTC SOBRE NANOTUBOS DE CO-TiO ₂	48
5.2.1 <i>Testes Preliminares para Definição dos Parâmetros de Síntese</i>	48
5.2.2 <i>Influência da Temperatura na Morfologia e Estrutura das Nanoarquiteturas</i>	50
5.2.3 <i>Mecanismo de Crescimento dos Nanotubos de Carbono</i>	60
5.3 COMPORTAMENTO FOTOELETROQUÍMICO	61
6. CONCLUSÕES	65
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	66
REFERÊNCIAS	67

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Número de artigos científicos publicados nos últimos anos sobre TiO_2 e <i>water splitting</i> (Fonte: Banco de dados do <i>Science Direct</i> , acesso em 08/04/2019).....	2
Figura 2: Número de artigos científicos publicados nos últimos anos sobre TiO_2 e nanotubos de carbono (Fonte: Banco de dados do <i>Science Direct</i> , acesso em 08/04/2019).....	3
Figura 3: Diagrama de uma célula fotoeletroquímica para a evolução de gás H_2 a partir da eletrólise da água [43].....	7
Figura 4: Estruturas cristalinas do TiO_2 (Adaptado de [28]).....	8
Figura 5: Nanoestruturas de TiO_2 sintetizadas na forma de (a) partículas [56], (b) esferas [54], (c) folhas [8], (d) fibras [10], (e) bastões [13] e (f) tubos [55].	10
Figura 6: Diagrama esquemático da síntese de nanofios de TiO_2 via método assistido por <i>template</i> (Adaptado de [28]).....	11
Figura 7: Imagens de MEV de nanofios de TiO_2 sintetizados pelo método assistido por <i>template</i> . (a-b) Vista de topo e (c-d) vista lateral (Fonte: [63]).....	12
Figura 8: Desenho esquemático com as etapas da síntese de nanotubos de TiO_2 pelo método hidrotermal (Adaptado de [64]).....	13
Figura 9: Imagens de (a) MEV e (b) MET de nanotubos de TiO_2 sintetizados por tratamento hidrotermal [14].....	13
Figura 10: Nanotubos de TiO_2 sintetizados pela técnica de anodização eletroquímica: (a) vista de topo, (b) vista lateral e (c) superfície do titânio após remoção dos nanotubos [16].	14
Figura 11: (a) Desenho esquemático do processo de anodização e (b) curva de densidade de corrente versus tempo de anodização (Adaptado de [16]).	15
Figura 12: Imagens de MEV da superfície dos nanotubos de TiO_2 de (a) uma amostra anodizada sem DTPA no eletrólito e (b) de uma amostra anodizada com DTPA no eletrólito.....	17
Figura 13: Mecanismo proposto para a obtenção de nanotubos de TiO_2 sem nanograss através da ação do agente quelante DTPA (Fonte: [68]).	17
Figura 14: Imagens de MEV da vista de topo de nanotubos de TiO_2 dopados com (a) Nitrogênio, (b) Manganês, (c) Níquel e (d) Boro, com a vista lateral em detalhe (Adaptado de [58], [24], [69] e [17]).	18
Figura 15: (a) Imagem de MET do nanocompósito de NTCPM/ TiO_2 sintetizado por Reddy <i>et al.</i> [70]. (b) Mecanismo proposto para o comportamento fotocatalítico do nanocompósito de NTCPM/ TiO_2	20
Figura 16: (a) Esquema das etapas de síntese das nanofibras de NTCPM/ TiO_2 . (b) Imagens de MET e (c) MET de alta resolução do material sintetizado. (d) Produção fotocatalítica de H_2 para os híbridos com adição de 1 e 10% em volume de NTCPM em TiO_2 , e amostras de TiO_2 na forma de fibras e nanopartículas que foram usadas como referência (Adaptado de [71]).	22
Figura 17: Imagens de MET dos nanocompósito C_{60} -d-NTCs/ TiO_2 sintetizados. (b) Curvas de fotocorrente para as amostras [a] TiO_2 puro, [b] 5 m% NTCPs/ TiO_2 e [c] 5 m% C_{60} -d-NTCs/ TiO_2 . (c) Comparação das taxas de evolução de H_2 . (d) Mecanismo proposto para evolução de H_2 a partir dos nanocompósitos C_{60} -d-NTCs/ TiO_2 (Adaptado de [72]).	24

Figura 18: (a) Imagem de MET dos nanocompósitos Ag/TiO ₂ /CNT. (b) Ensaio de voltametria linear para eletrodos de TiO ₂ , TiO ₂ /NTC e Ag/TiO ₂ /NTC. (c) Representação esquemática do mecanismo de <i>water splitting</i> para o nanocompósito de Ag/TiO ₂ /NTC sob irradiação de luz visível. (Fonte: [51])	25
Figura 19: Imagens de (a) MEV e (b) MET do nanocompósito La-NTCs/TiO ₂ . (c) Mecanismo proposto para produção de hidrogênio a partir do nanocompósito La-NTCs/TiO ₂ (Fonte: [69]).	26
Figura 20: Imagens de MET de (a) NTCPM [74], (b) NTCPs obtidos com Fe como catalisador [75] e (c) NTCPs obtidos com Co como catalisador [76].	28
Figura 21: Representação esquemática do equipamento de descarga por arco elétrico [78].	29
Figura 22: Representação esquemática do equipamento de ablação a laser (Adaptado de [79]).	29
Figura 23: Desenho esquemático de um forno tubular para síntese CVD (Adaptado de: http://www.microphase.jp/e/e_product0105.html).	30
Figura 24: Fluxograma da metodologia empregada nesse trabalho para as etapas de síntese e caracterização dos materiais obtidos.	32
Figura 25: (a) Equipamento utilizado no processo de anodização: (I) computador para controle da fonte de alimentação e coleta de dados, (II) fonte de alimentação, (III) célula eletroquímica. (b) Célula eletroquímica: (I) cátodo e (II) ânodo. (c) Componentes do eletrodo: (I) anel de vedação, (II) suporte, (III) eletrodo com disco de cobre.	33
Figura 26: Desenho esquemático do reator utilizado na síntese dos NTCs por CVD. (A) Borbulhador com precursor de carbono, (B) borbulhador com água, (C) controladores de fluxo de gases, (D) misturador na entrada de gases, (E) tubo de quartzo, (F) forno elétrico, (G) porta-amostras, (H) borbulhador de segurança, (I) borbulhador com água para a saída de gases.	35
Figura 27: Reator CVD utilizado na deposição dos NTCs. (A) Tubo de quartzo, (B) controladores de fluxo de gases, (C) forno elétrico tubular, (D) borbulhador com precursor de carbono.	36
Figura 28: Desenho esquemático do equipamento utilizado para as medidas de fotocorrente.	39
Figura 29: Curva de densidade de corrente versus tempo de anodização para as amostras anodizadas a 40 V, com e sem íons de cobalto no eletrólito.	41
Figura 30: Curva de densidade de corrente versus tempo de anodização para as amostras anodizadas a 60 V, com e sem íons de cobalto no eletrólito.	42
Figura 31: Imagens de MEV dos nanotubos de Co-TiO ₂ dopados com cobalto anodizados em 40 V: (a) vista superior e (b) lateral; e anodizados em 60 V (c) vista superior e (d) lateral.	43
Figura 32: Difrátogramas de raios X dos nanotubos de TiO ₂ anodizados a 40 e 60 V, com e sem cobalto no eletrólito. Reflexões indicadas com A são referentes à fase anatase (141/amd, n° 141) e T, a titânio (P63/mmc, n°194).	44
Figura 33: Região dos difratogramas de raios X mostrando a principal reflexão da fase anatase (101) para as amostras TiO ₂ 60V e Co-TiO ₂ 60V.	45
Figura 34: Espectros Raman das amostras TiO ₂ 40 V e Co-TiO ₂ 40V.	46
Figura 35: Espectros Raman das amostras TiO ₂ 60 V e Co-TiO ₂ 60V.	47
Figura 36: Imagens de MEV das amostras sintetizadas a 700 °C para os tempos de síntese de (a) 10, (b) 20 e (c) 30 min. (d) Espectros Raman das amostras sintetizadas.	49
Figura 37: Imagens de MEV das amostras sintetizadas a 800 °C para os tempos de síntese de (a) 10, (b) 20 e (c) 30 min. (d) Espectros Raman das amostras sintetizadas.	50

Figura 38: Imagens de FEG-MEV das amostras de Co-TiO ₂ 40V/NTC sintetizadas nas temperaturas de (a) 650 °C, (b) 700 °C, (c) 750 °C, (d) 800 °C e (e) 850 °C.	51
Figura 39: Imagens de FEG-MEV em alta magnificação da vista de topo das amostras de Co-TiO ₂ /NTC sintetizadas nas temperaturas de (a) 650 °C, (b) 750 °C e (c) 850 °C.	52
Figura 40: Imagens de FEG-MEV (a) da vista lateral da amostra sintetizada 650 °C e (e) da vista superior da amostra sintetizada a 850 °C.	53
Figura 41: Imagens de MEV da vista superior das amostras de Co-TiO ₂ 60V/NTC sintetizadas nas temperaturas de (a) 650 °C, (b) 700 °C, (c) 750 °C, (d) 800 °C e (e) 850 °C.	54
Figura 42: Imagens fotográficas das amostras (a) TiO ₂ 40/NTC750 e (b) TiO ₂ 60/NTC750.	55
Figura 43: DRX das amostras obtidas a diferentes temperaturas de síntese CVD utilizando como substrato amostras de Co-TiO ₂ anodizadas a 40 V. Reflexões indicadas com A são referentes à fase anatase (I41/amd, n° 141), R a rutilo (P42/mnm, n° 136), e T a titânio (P6 ₃ /mmc, n°194).	56
Figura 44: Espectros de Raman das amostras preparadas em diferentes temperaturas de síntese CVD utilizando como substrato as amostras anodizadas a 40 V. Modos Raman ativos indicados com A referem-se à fase anatase e com R à fase rutilo.	57
Figura 45: Valores de I_D/I_G e quantificação da proporção de fases (x_A) das amostras sintetizadas por CVD empregando como substrato os nanotubos de Co-TiO ₂ anodizados a 40 V.	59
Figura 46: Imagens por MET dos NTCs sintetizados a (a) 700 °C, (b) 750 °C, (c) 800 °C, e (d) 850 °C.	60
Figura 47: Curvas de fotocorrente dos nanotubos de Co-TiO ₂ anodizados a 40 V e das nanoarquiteturas de Co-TiO ₂ /NTC, sintetizadas por CVD a temperaturas entre 700 e 850 °C.	62
Figure 48: Curvas de fotocorrente dos nanotubos de Co-TiO ₂ anodizados a 40 V e da nanoarquitetura Co-TiO ₂ /NTC sintetizada por CVD a 750 °C.	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Dados das estruturas cristalinas do TiO_2 (Fonte: [52]).....	9
Tabela 2: Parâmetros de anodização para a obtenção dos nanotubos de TiO_2	34
Tabela 3: Parâmetros da síntese CVD para a deposição dos nanotubos de carbono.	37
Tabela 4: Parâmetros de rede e volumes de célula unitária obtidos a partir do refinamento Rietveld para as amostras anodizadas a 40 e 60 V com e sem cobalto no eletrólito.	46
Tabela 5: <i>Band gap</i> para as amostras anodizadas a 40 e 60 V com e sem cobalto no eletrólito.	48
Tabela 6: Comparação da fotocorrente desenvolvida pelas nanoarquiteturas de Co-TiO ₂ /NTC com a literatura.....	64

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

CVD - Chemical Vapor Deposition (Deposição Química de Vapor)

Co-TiO₂ - Dióxido de titânio dopado com cobalto

DRX - Difração de raios X

I_A - Intensidade da reflexão (101) da anatase

I_R - Intensidade da reflexão (110) do rutilo

I_D/I_G - Razão entre as intensidades das bandas D e G

K - Coeficiente de absorção da luz

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

MEV-FEG - Microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo

MET - Microscopia eletrônica de transmissão

NTC - Nanotubos de carbono

NTCPS - Nanotubos de carbono de paredes simples

NTCPM - Nanotubos de carbono de paredes múltiplas

R - Reflectância

S - Coeficiente de espalhamento da luz

TiO₂ - Dióxido de titânio

x_A - Fração de anatase

1D - unidimensional

RESUMO

Nanoestruturas híbridas de dióxido de titânio (TiO_2) e nanotubos de carbono (NTCs) têm sido foco de inúmeras pesquisas para aplicações em produção de hidrogênio por *water splitting* usando energia solar. Diversas combinações estruturais já foram reportadas, mas a maioria emprega nanopartículas de TiO_2 recobrando os NTCs. Nanomateriais 1D, como os nanotubos, normalmente possuem propriedades melhoradas quando comparados a nanopartículas, como por exemplo maior mobilidade de elétrons. Dessa forma, a utilização do TiO_2 no formato de nanotubos mostra-se promissora. Este trabalho apresenta a síntese de nanoarquiteturas de nanotubos de TiO_2 dopados com cobalto e NTCs. Os nanotubos de Co- TiO_2 foram obtidos pela técnica de anodização. Foram aplicados potenciais de anodização de 40 e 60 V durante 1 h. Posteriormente, os nanotubos de Co- TiO_2 foram empregados como substrato para a síntese de NTCs por Deposição Química por Vapor (CVD). A síntese CVD foi realizada na faixa de temperaturas de 650 a 850 °C. O precursor de carbono utilizado foi o hexano. As nanoestruturas sintetizadas foram caracterizadas por difração de raios X, espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura e transmissão. A densidade de fotocorrente gerada pelos nanotubos de Co- TiO_2 e pelas nanoarquiteturas foi medida por voltametria linear. Os resultados mostraram que a transição de fase anatase-rutilo influencia na formação e qualidade dos NTCs. Os íons de cobalto foram liberados da estrutura do TiO_2 durante a transição de fase e tornaram-se disponíveis para catalisar o crescimento dos NTCs. A amostra obtida a 750 °C apresentou um arranjo de nanotubos de Co- TiO_2 /NTC bem formado. Essa nanoarquitetura apresentou fotocorrente maior (4,3 mA/cm^2) do que a amostra de nanotubos de Co- TiO_2 (0,12 mA/cm^2). Os resultados indicaram que as nanoarquiteturas de Co- TiO_2 /NTCs obtidas são candidatos promissores para a aplicação como materiais fotoativos.

Palavras-chave: TiO_2 , Nanotubos de carbono, Anodização, Deposição química por vapor, *Water splitting*.

ABSTRACT

Nanostructured TiO₂/CNT (carbon nanotubes) hybrids have been lately the focus of extensive research for their application in hydrogen production by water splitting using solar light. A variety of structural combinations of TiO₂ and CNT has been reported, but most of them employ TiO₂ nanoparticles over the carbon nanotubes. One-dimensional nanomaterials, such as nanotubes, usually possess enhanced properties when compared to nanoparticles, like improved electron mobility. Thus, the use of TiO₂ in the form of nanotubes is promising. This work presents a synthesis process of nanoarchitectures of cobalt-doped TiO₂ nanotubes and CNTs. The Co-TiO₂ nanotubes were obtained by anodization process. Anodic voltages of 40 e 60 V were applied for 1 h. Subsequently, the Co-TiO₂ nanotubes were employed as substrate for CNT synthesis by Chemical Vapor Deposition (CVD). CVD was performed in a range of temperatures between 650 and 850 °C. Hexane was used as carbon precursor. The synthesized nanostructures were characterized via X-ray diffraction, Raman spectroscopy, scanning, and transmission electron microscopy. The generated photocurrent density of the Co-TiO₂ nanotubes and nanoarchitectures was measured by linear voltammetry. The results showed that the anatase-rutile phase transition influences the formation and quality of the CNTs. Cobalt ions were released from the TiO₂ structure during phase transition and became available to catalyze the growth of CNTs. The sample obtained at 750 °C exhibited a well-formed Co-TiO₂/CNT array. This nanoarchitecture presented higher photocurrent (4.3 mA/cm²) than the Co-TiO₂ nanotubes sample (0.12 mA/cm²). The results indicated that the Co-TiO₂/CNT nanoarchitectures obtained are promising candidates for application as photoactive materials.

Keywords: TiO₂, Carbon nanotubes, Anodization, Chemical vapour deposition, Water splitting.

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, mais de 80% do consumo mundial de energia está baseado na queima de combustíveis fósseis. A diminuição das reservas e a crescente demanda por combustíveis tornaram a utilização do petróleo como principal fonte de energia a longo prazo incerta. Em paralelo, esse tipo de energia afeta negativamente o clima do planeta, uma vez que poluentes como CO_x , NO_x , SO_x , C_xH_x , cinzas, compostos orgânicos e outros são lançados na atmosfera como resultado da combustão de combustíveis fósseis.

Desta forma, tem-se intensificado a busca por fontes alternativas de energia limpas, renováveis e com baixo impacto como a energia eólica e a energia solar, a biomassa e o hidrogênio. O gás hidrogênio (H_2) é uma das principais substâncias estudadas para futura aplicação como combustível. Seu baixo peso molecular e alta densidade de energia tornam esse gás ideal para uso como fonte de energia móvel [1]. Além disso, o gás H_2 pode ser produzido a partir da reação de eletrólise da água. Nessa reação, o gás hidrogênio é produzido no cátodo enquanto o gás oxigênio é liberado no ânodo [2]. No entanto, a produção de gás hidrogênio é um processo muito intensivo do ponto de vista energético. Dessa forma, para a utilização de H_2 como combustível sustentável e ambientalmente amigável, sua produção deve ser alimentada por fontes renováveis, como a energia solar.

Desde a primeira aplicação como fotocatalisador para a quebra da molécula da água (*water splitting*) em 1972 [3], o dióxido de titânio (TiO_2) tem sido extensivamente estudado para a evolução dos gases H_2 e O_2 . Segundo dados do *Science Direct*, o número de artigos científicos publicados nos últimos anos sobre TiO_2 e *water splitting* vem crescendo continuamente (Figura 1). Apenas nos primeiros quatro meses desse ano (2019) já foram publicados mais de 400 artigos, o que reforça a importância das pesquisas nessa área.

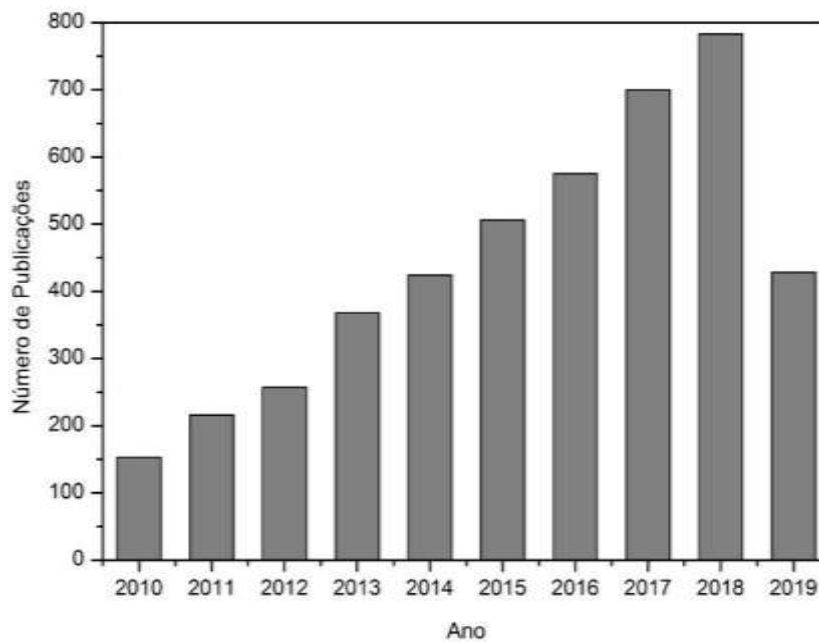


Figura 1: Número de artigos científicos publicados nos últimos anos sobre TiO_2 e *water splitting* (Fonte: Banco de dados do *Science Direct*, acesso em 08/04/2019).

O TiO_2 é um óxido semicondutor tipo *n* com amplo *band gap*: 3,0 eV para a fase rutilo e 3,2 eV para a fase anatase [4]. Esse *band gap* permite a fotoconversão apenas de radiação ultravioleta (UV), limitando o uso do TiO_2 em aplicações que empregam luz visível. Muitas pesquisas têm sido realizadas para diminuir a energia de *band gap* do TiO_2 , por exemplo, através de dopagem com elementos metálicos e não-metálicos, sensibilização com compostos orgânicos e inorgânicos, e utilização de nanomateriais carbonosos [5].

A forma nanoestruturada do TiO_2 apresenta propriedades melhoradas em relação à forma *bulk*. Nanoestruturas de TiO_2 , principalmente na forma anatase, têm atraído grande atenção devido às suas propriedades físicas e químicas. Diversas nanoestruturas sintetizadas como, por exemplo, nanopartículas [6,7], nanofolhas [8,9], nanofibras [10,11], nanobastões [12,13], e nanotubos [14,15], já foram aplicadas como catalisadores na eletrólise da água e tiveram resultados satisfatórios. Dentre essas morfologias, os nanotubos de TiO_2 destacam-se por causa da elevada área superficial, estabilidade química, superior eficiência no transporte de elétrons e reduzida recombinação de cargas [16].

Além das propriedades superiores do TiO_2 na forma nanoestruturada, melhorias adicionais nas propriedades elétricas e ópticas podem ser obtidas através

da dopagem. Vários elementos químicos do grupo principal [17,18], óxidos semicondutores [19–21] e metais de transição [22–25] têm sido utilizados como dopantes.

Outra forma de melhorar o comportamento fotoquímico do TiO_2 é produzir nanocompósitos com materiais carbonosos como grafeno, fulerenos e nanotubos de carbono (NTCs) [26–30]. Dentre esses nanomateriais, os NTCs são amplamente empregados devido às suas propriedades únicas, tais como, seu interessante comportamento elétrico e elevada área superficial. Além disso, NTCs têm desempenhado um importante papel na separação efetiva de cargas no TiO_2 [31,32]. Uma variedade de combinações estruturais de TiO_2 e NTCs têm sido relatada na literatura. Segundo dados do *Science Direct*, foram publicados aproximadamente 6000 trabalhos sobre TiO_2 e nanotubos de carbono. O número de publicações aumentou gradativamente na última década (Figura 2), o que ressalta o grande interesse da comunidade científica sobre esses materiais.

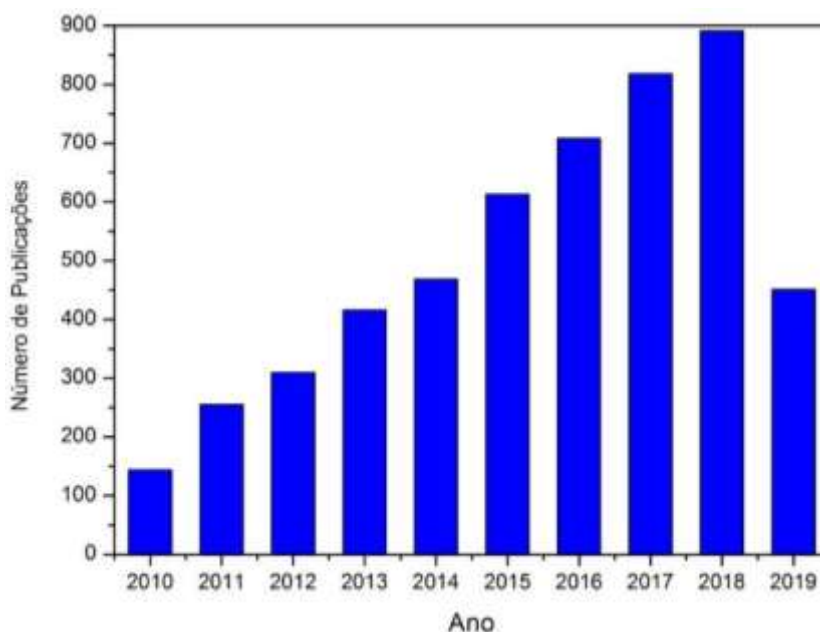


Figura 2: Número de artigos científicos publicados nos últimos anos sobre TiO_2 e nanotubos de carbono (Fonte: Banco de dados do Science Direct, acesso em 08/04/2019).

No entanto, a maioria dos trabalhos emprega nanopartículas de TiO_2 depositadas sobre os NTCs para obter um compósito nanoestruturado [33–37]. Nanomateriais unidimensionais (1D), como os nanotubos, geralmente possuem

propriedades químicas, ópticas, térmicas e elétricas melhoradas quando comparados a nanopartículas [38]. Nesse contexto, a combinação de nanotubos de TiO_2 com NTCs poderia melhorar ainda mais as propriedades fotoelétricas das nanoestruturas, quando comparadas às propriedades obtidas com nanopartículas de TiO_2 . No entanto, a preparação de nanoarquitaturas que combinam nanotubos de TiO_2 e NTCs ainda não foi completamente investigada.

Nesse contexto, esta tese de doutorado propõe avaliar o desenvolvimento da síntese de nanoarquitaturas de nanotubos de TiO_2 dopados com cobalto e nanotubos de carbono e sua aplicação como materiais fotoativos. O conhecimento da relação entre os parâmetros de síntese e a obtenção de nanoestruturas que possam apresentar propriedades de interesse para a otimização da evolução de H_2 a partir de incidência da luz solar é fundamental para um processo que concorra para uma maior eficiência de materiais funcionais na coleta de energias renováveis.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é investigar a síntese e as propriedades fotoeletroquímicas de nanoarquiteturas formadas por nanotubos de TiO_2 dopados com cobalto e nanotubos de carbono para aplicação na produção de H_2 por *water splitting*.

2.2 Objetivos Específicos

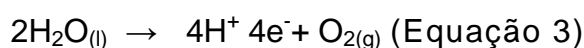
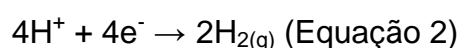
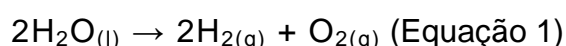
Para alcançar o objetivo geral proposto, foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

- Investigar a síntese de nanotubos de TiO_2 dopados com o metal de transição cobalto;
- Analisar a influência dos parâmetros de síntese por anodização na estrutura e nas propriedades dos nanotubos de Co-TiO_2 ;
- Investigar a utilização dos nanotubos de Co-TiO_2 como substrato para a deposição de nanotubos de carbono por síntese CVD;
- Avaliar a influência dos parâmetros de síntese CVD na estrutura dos nanotubos de carbono;
- Comparar o desempenho fotoeletroquímico dos nanotubos de Co-TiO_2 com o das nanoarquiteturas de $\text{Co-TiO}_2/\text{NTC}$.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Produção de Hidrogênio por *Water Splitting*

O gás hidrogênio (H₂) pode ser produzido pelo processo de *water splitting*, no qual ocorre a separação da água em oxigênio e hidrogênio. A reação para a quebra da molécula da água (Equação 1) requer uma variação na energia livre de Gibbs (ΔG) de 237 kJ mol⁻¹, o que corresponde a um potencial padrão de célula (ΔE°) de 1,23 V. A quebra da molécula da água pode ser descrita pelas seguintes semi-reações catódica (Equação 2) e anódica (Equação 3):



Vários métodos para *water splitting* foram desenvolvidos, como por exemplo: fotoeletroquímico, fotocatalítico, radiólise, fotobiológico e decomposição térmica [39–42]. Os métodos de radiólise, fotobiológico e decomposição térmica possuem limitações em termos de sub-produtos gerados, baixo rendimento na produção de H₂ e alta temperatura empregada. Por outro lado, os processos fotoeletroquímico e fotocatalítico destacam-se por serem métodos simples, eficientes, baratos e limpos para a produção de H₂ [40]. Além disso, é possível utilizar a energia solar nesses dois métodos.

A produção de H₂ através do método fotoeletroquímico tem sido investigada por décadas, desde a primeira demonstração em 1972 por Fujishima e Honda [3]. A Figura 3 ilustra uma célula fotoeletroquímica típica que consiste em um foto-ânodo semicondutor, onde o oxigênio é liberado, e um foto-cátodo (platina), onde o hidrogênio é produzido. Nesse processo, uma diferença de potencial é aplicada para direcionar os elétrons fotogerados do ânodo para o cátodo. A produção de H₂ pode ser resumida nas seguintes etapas:

- 1) O foto-ânodo absorve luz radiante que deve possuir energia maior que o *band gap* do material fotoativo;
- 2) Os elétrons da banda de valência são excitados para a banda de condução e vacâncias permanecem na banda de valência;
- 3) Os elétrons foto gerados chegam ao cátodo e reagem com prótons (H^+), formando o gás H_2 ;
- 4) As vacâncias no foto-ânodo oxidam a molécula de H_2O e produzem gás O_2 .

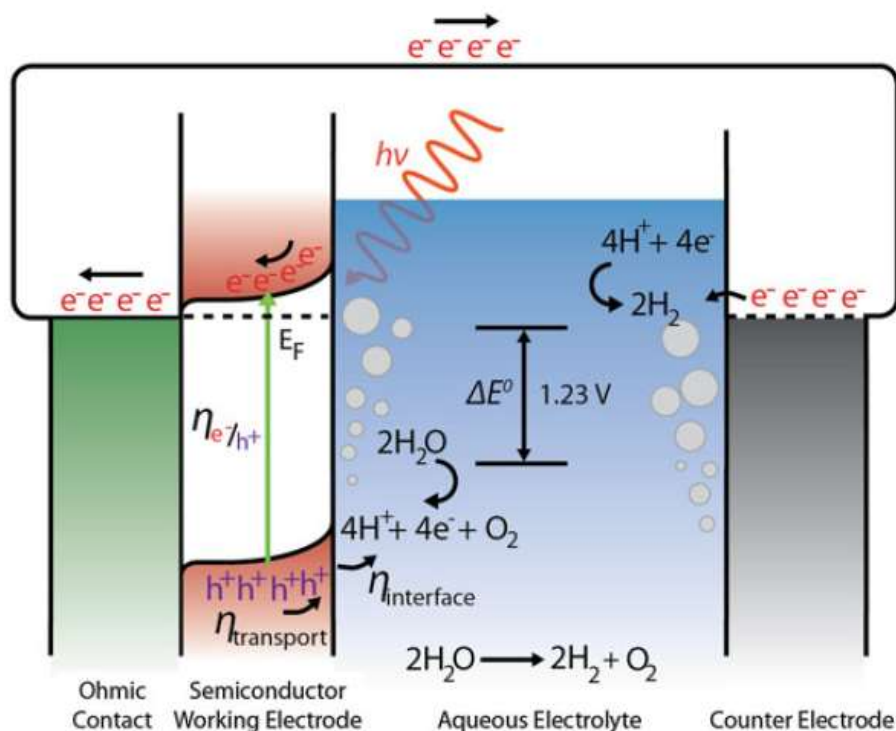


Figura 3: Diagrama de uma célula fotoeletroquímica para a evolução de gás H_2 a partir da eletrólise da água [43].

Diversos materiais têm sido utilizados como ânodo, tais como TiO_2 , ZnO , $CdSe$, CdS , GaP , $SrTiO_3$, Nb_2O_5 , WO_3 e Fe_2O_3 [40]. Dentre os materiais empregados, o TiO_2 é um dos mais estudados e foi o primeiro material descrito como catalisador fotoquímico para cisão da molécula da água.

3.2 Dióxido de Titânio

O dióxido de titânio (TiO_2) é o óxido de metal de transição mais investigado. O TiO_2 é insolúvel em meio aquoso, quimicamente e biologicamente inerte, foto estável e atóxico. Devido a esses atributos interessantes, possui inúmeras aplicações como: degradação de poluentes [44] e bactérias [45], conversão de CO_2 [46], células solares sensibilizadas por corantes [47], sensores [48], sistemas *drug delivery* [49] e geração de gás hidrogênio por *water splitting* [50].

Tipicamente, o TiO_2 apresenta três fases cristalinas principais: rutilo, brookita e anatase (Figura 4). O rutilo possui estrutura tetragonal e contém seis átomos por célula unitária, com o octaedro TiO_6 levemente distorcido. A anatase também possui estrutura tetragonal, mas a distorção do octaedro TiO_6 é maior [4]. A Tabela 1 mostra dados sobre a estrutura cristalina das fases rutilo e anatase. O eixo c na anatase é significativamente mais longo do que no rutilo, por que a anatase possui mais átomos por célula unitária do que o rutilo.

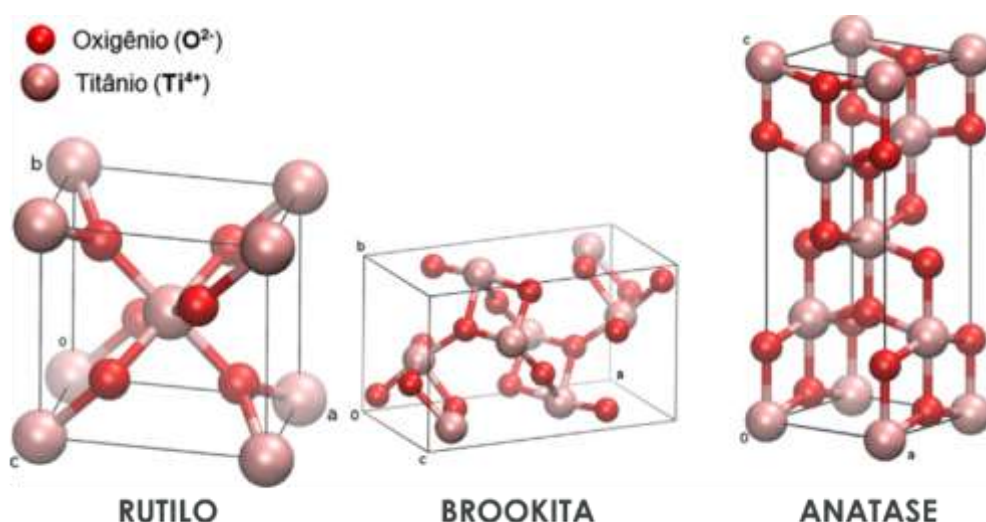


Figura 4: Estruturas cristalinas do TiO_2 (Adaptado de [28]).

As fases rutilo e anatase são as mais importantes para aplicações fotocatalíticas. A energia de *band gap* do TiO_2 para as fases rutilo e anatase é de 3,0 eV e 3,2 eV, respectivamente [4]. Dessa forma, a absorção de radiação pelo óxido ocorre na região ultravioleta do espectro eletromagnético, que corresponde a apenas 4% do espectro solar. Entretanto, a luz visível corresponde a 46% do espectro solar

[51]. Devido a esses aspectos, a utilização do TiO₂ para conversão da luz solar torna-se pouco eficiente.

Tabela 1: Dados das estruturas cristalinas do TiO₂ (Fonte: [52]).

Propriedade	Anatase	Rutilo
Estrutura cristalina	Tetragonal	Tetragonal
Parâmetros de rede (Å)	$a = 3,785$	$a = 4,594$
	$c = 9,514$	$c = 2,959$
Grupo espacial	I41/amd	P42/mnm
Volume (Å ³)	136,3	62,4

Outros fatores que limitam a eficiência do TiO₂ são a rápida recombinação dos pares elétron-lacuna e a recombinação de H₂ e O₂ em água. Algumas das estratégias reportadas na literatura para melhorar as propriedades fotoquímicas do óxido são listadas a seguir:

i) **Síntese de nanoestruturas:** muitas pesquisas têm mostrado que o TiO₂ nanoestruturado é mais efetivo como fotocatalisador do que o TiO₂ na forma *bulk*. A utilização de TiO₂ nanoestruturado possui inúmeras vantagens em relação à forma *bulk* devido à sua elevada relação superfície/volume, transporte de elétrons e tempo de vida das cargas melhorados por causa da anisotropia dimensional, e eficiente contribuição na separação de elétrons e buracos fotogerados [53]. Em vista disso, diversas nanoestruturas de TiO₂ vêm sendo sintetizadas: nanopartículas [6,7], nanoesferas [54], nanofolhas [8,9], nanofibras [10,11], nanobastões [12,13], e nanotubos [14,15,55]. A Figura 5 mostra imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de algumas nanoestruturas sintetizadas.

Dentre as diversas morfologias sintetizadas, os nanotubos de TiO₂, destacam-se por causa da elevada área superficial, a estabilidade química, a superior

eficiência no transporte de elétrons e reduzida recombinação de cargas [16]. Devido a essas propriedades melhoradas, o TiO_2 na forma de nanotubos foi a morfologia escolhida para ser utilizada nesse trabalho. A seção 3.2.1 descreverá os principais métodos de síntese dos nanotubos de TiO_2 .

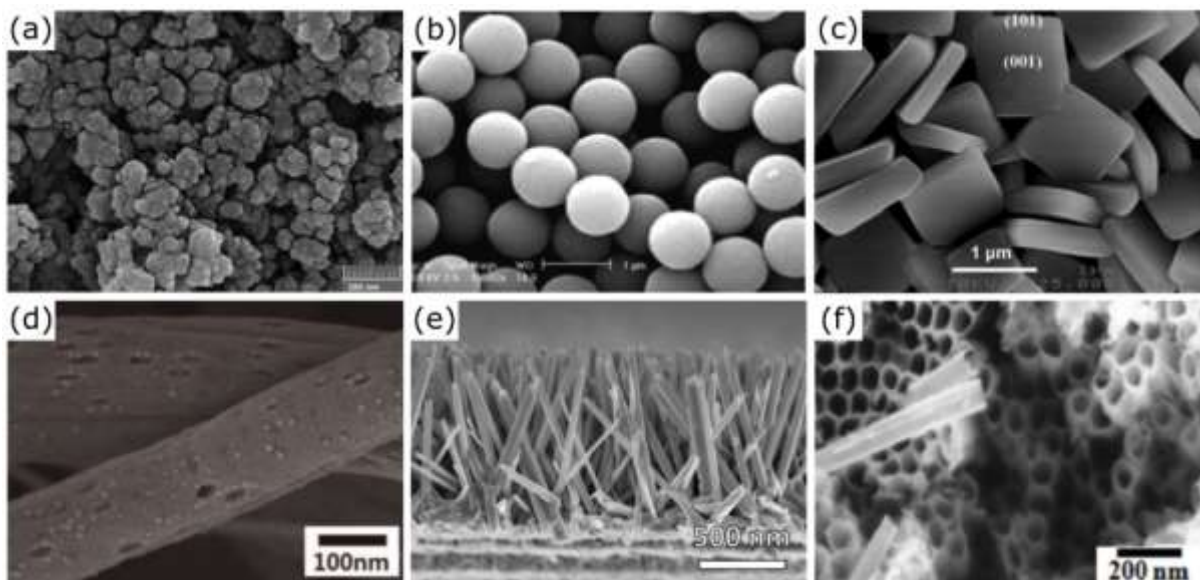


Figura 5: Nanoestruturas de TiO_2 sintetizadas na forma de (a) partículas [56], (b) esferas [54], (c) folhas [8], (d) fibras [10], (e) bastões [13] e (f) tubos [55].

ii) **Dopagem:** a inserção de dopantes na estrutura do TiO_2 melhora a condutividade, diminui a energia de *band gap* e aumenta a absorção óptica do semiconductor. Vários elementos não-metálicos como B [17], C [57], N [58], e S [18], assim como metais de transição como Mn [24], Fe [23], Co [59], Ni [60], e Mo [25] foram utilizados como dopantes.

Do mesmo modo que a utilização do TiO_2 na forma de nanotubos, a dopagem tem mostrado propriedades melhoradas. Portanto, este assunto será melhor abordado em uma seção específica. A seção 3.2.2 trará uma revisão da literatura sobre a dopagem de nanotubos de TiO_2 e propriedades resultantes.

iii) **Compósitos com nanomateriais carbonosos:** Grafeno, fulerenos e nanotubos de carbono (NTCs) já foram aplicados para melhorar o comportamento fotoquímico do TiO_2 [26–30,61]. Dentre essas estruturas, os NTCs são amplamente empregados devido às suas propriedades únicas, tais como seu interessante comportamento

elétrico e elevada área superficial. Além disso, os NTCs tem desempenhado um importante papel na separação efetiva de cargas no TiO_2 [31,32]. A seção 3.2.3 fará uma revisão de trabalhos recentes sobre compósitos de TiO_2 /NTC, abordando diferentes morfologias, métodos de síntese e resultados no comportamento fotoeletroquímico do TiO_2 com a formação desses compósitos.

3.2.1 Métodos de síntese de nanotubos de TiO_2

Os principais métodos de síntese de nanotubos de TiO_2 são o método assistido por *template*, o tratamento hidrotermal e a anodização eletroquímica.

O método assistido por *template* foi o primeiro método de síntese de nanotubos de TiO_2 reportado na literatura [62]. A Figura 6 mostra um desenho esquemático das etapas de síntese reportada por Yao *et al.* [63]. Primeiramente, um substrato de alumínio é anodizado para a obtenção do *template* de Al_2O_3 com uma estrutura de poros altamente organizada. Posteriormente, filmes finos de TiO_2 são depositados no *template* poroso via *Sputtering* ou *Atomic Layer Deposition* (ALD). Finalmente, o *template* é removido por um desbaste químico e obtêm-se nanofios de TiO_2 altamente organizados. Imagens de MEV das estruturas obtidas são mostradas na Figura 7. Apesar de obter estruturas altamente organizadas, o método apresenta algumas limitações, como o custo elevado dos materiais e a necessidade de pós-tratamento para remoção do *template*, que resulta em um processo complexo e que pode destruir as nanoestruturas formadas [64,65].

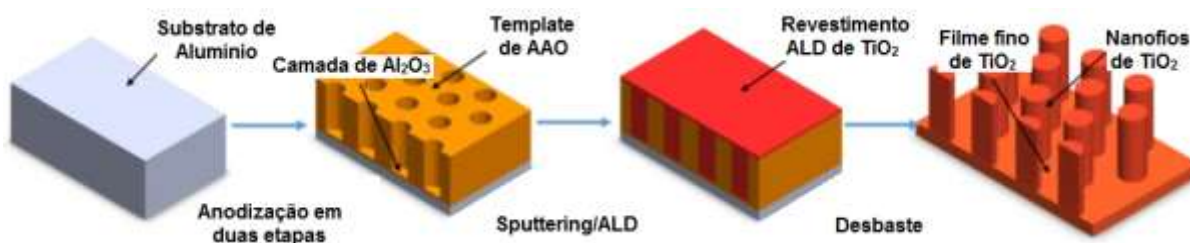


Figura 6: Diagrama esquemático da síntese de nanofios de TiO_2 via método assistido por *template* (Adaptado de [28]).

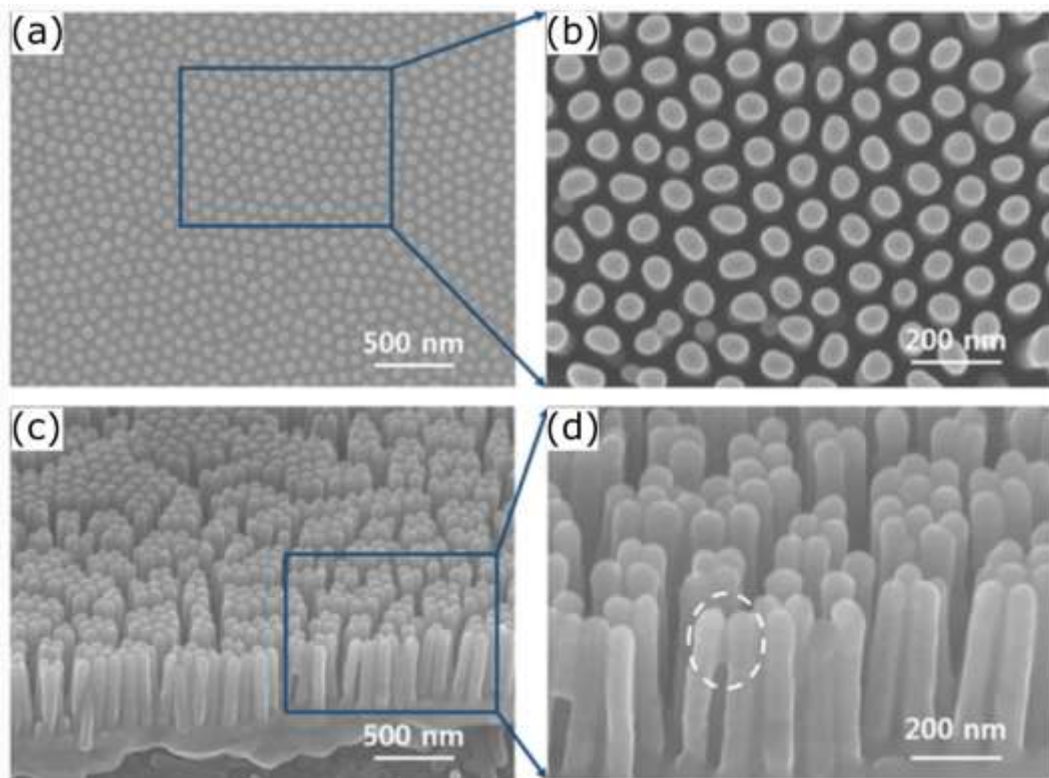


Figura 7: Imagens de MEV de nanofios de TiO_2 sintetizados pelo método assistido por template. (a-b) Vista de topo e (c-d) vista lateral (Fonte: [63]).

Nanoestruturas 1D de TiO_2 também podem ser sintetizadas por tratamento hidrotermal. Na primeira etapa desse método de síntese, TiO_2 na forma pó é misturado com uma solução de NaOH altamente concentrada (10-11 M). Posteriormente, a mistura é tratada em autoclave a temperaturas entre 100 e 150 °C por longos períodos de tempo. Por fim, é realizado um tratamento com HCl [65]. A Figura 8 mostra um desenho esquemático com as etapas do processo. A formação da geometria tubular inicia-se com a esfoliação do cristal de TiO_2 no ambiente alcalino, gerando estruturas de camadas ou nanofolhas. Após essa etapa, ocorre o enrolamento das nanofolhas em tubos durante o resfriamento ou no tratamento com HCl [64]. A quantidade de nanotubos sintetizados e suas características (morfologia, fases cristalinas e área superficial) dependem de parâmetros reacionais como estrutura do precursor, concentração da solução alcalina, tempo e temperatura de reação [5,16,64]. A principal desvantagem da técnica é o longo tempo de síntese (de 20 a 72 h) [14,64].

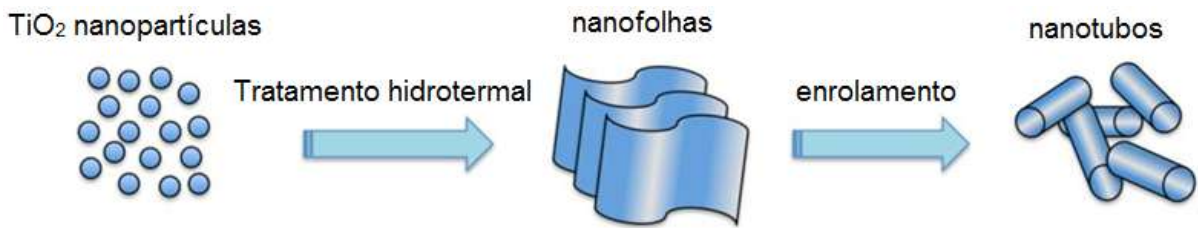


Figura 8: Desenho esquemático com as etapas da síntese de nanotubos de TiO_2 pelo método hidrotermal (Adaptado de [64]).

A Figura 9 apresenta imagens de MEV (Figura 9a) e MET (Figura 9b) de nanotubos sintetizados por tratamento hidrotermal. O material foi sintetizado no LACER (Laboratório de Materiais Cerâmicos da UFRGS) por Manique *et al.* [14], empregando temperatura de síntese de $110\text{ }^\circ\text{C}$ e tempo de 20 h.

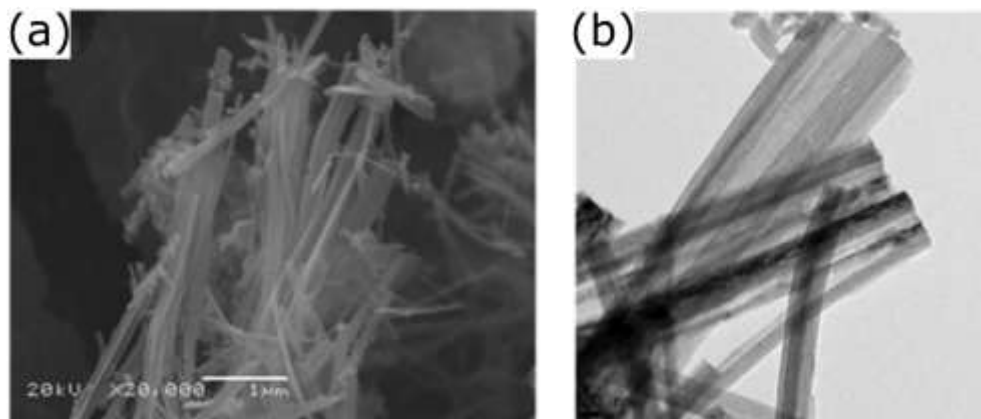


Figura 9: Imagens de (a) MEV e (b) MET de nanotubos de TiO_2 sintetizados por tratamento hidrotermal [14].

Outra técnica largamente utilizada para a síntese de nanotubos de TiO_2 é a anodização eletroquímica. Esse método de síntese será abordado detalhadamente na seção a seguir, pois foi empregado nesse trabalho para a síntese dos nanotubos de TiO_2 dopados com cobalto.

3.2.1.1 Anodização Eletroquímica

A síntese de nanotubos de TiO_2 por anodização eletroquímica foi reportada primeiramente por Zwillig *et al.* [66] em 1999. Desde então, essa técnica tem sido largamente empregada por que é um dos métodos mais rápidos e simples para a produção de nanotubos de TiO_2 (Figura 10). Além disso, esse processo permite maior controle do comprimento dos tubos, estrutura e direcionalidade, o que é de suma importância na aplicação desses materiais em dispositivos fotovoltaicos e fotocatalíticos.

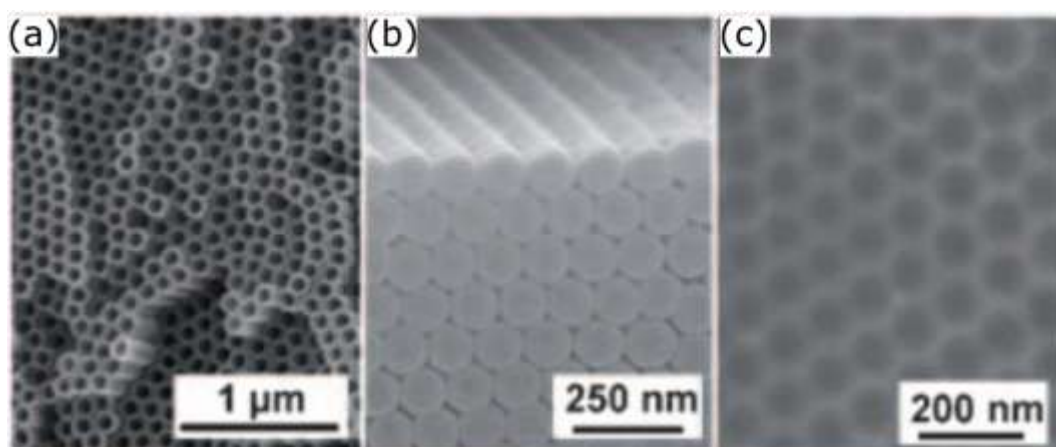


Figura 10: Nanotubos de TiO_2 sintetizados pela técnica de anodização eletroquímica: (a) vista de topo, (b) vista lateral e (c) superfície do titânio após remoção dos nanotubos [16].

O processo de anodização para formar nanotubos de TiO_2 é usualmente realizado com aplicação de um potencial constante. O potencial varia entre 1 e 30 V para eletrólitos aquosos, e entre 5 e 150 V para eletrólitos não-aquosos contendo íons fluoreto (0,1 a 1 % em peso) [16]. Um material inerte (platina ou ouro) é empregado como cátodo e o titânio (material a ser anodizado) como ânodo. Os eletrodos são colocados no eletrólito para estabelecer o fluxo de íons. A Figura 11a apresenta o esquema experimental.

Os diferentes estágios de crescimento do filme anódico podem ser monitorados através da curva de anodização (Figura 11b). Para óxidos que formam uma camada compacta, a densidade de corrente simplesmente decai conforme a camada anódica é formada. Entretanto, para óxidos que formam uma camada porosa, três diferentes estágios são identificados na curva de anodização. No

estágio I o processo de anodização começa e a densidade de corrente decai rapidamente até um valor mínimo. Nessa etapa forma-se uma camada barreira de óxido com alta resistência. Para manter o processo de oxidação, íons (O^{2-} , OH^- , Ti^{4+} , F^-) devem mover-se através da camada de óxido. Nesse estágio a porosidade é induzida pela presença do íon F^- . A corrente decai para um valor mínimo, pois o processo é dominado pela resistência elétrica da barreira de óxido. Posteriormente, o processo de nucleação prossegue e a corrente aumenta até um valor máximo (estágio II). Isso ocorre devido à diminuição na resistência do filme anódico por que mais caminhos estão disponíveis para as espécies iônicas no eletrólito. Finalmente, no estágio III a corrente atinge um valor constante ou decai quando um estado estacionário é atingido durante a formação dos nanotubos de TiO_2 .

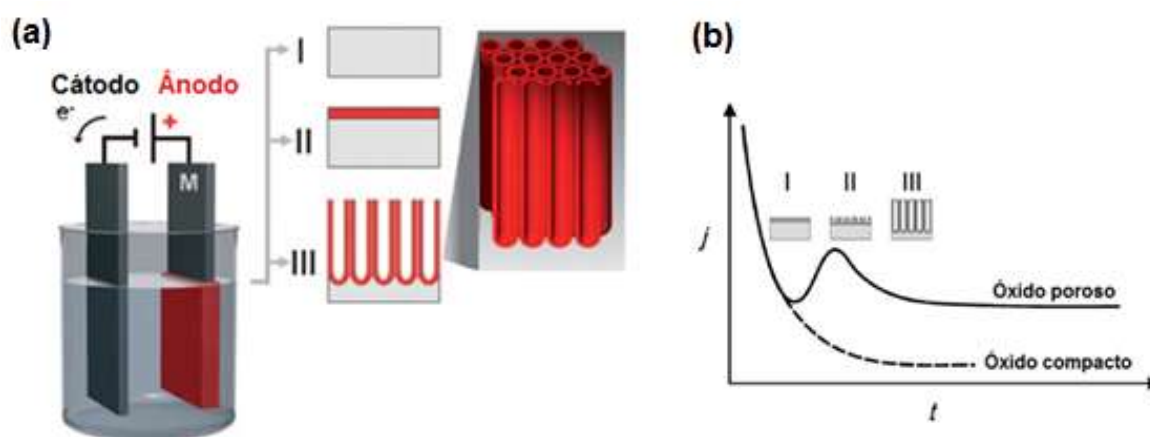


Figura 11: (a) Desenho esquemático do processo de anodização e (b) curva de densidade de corrente versus tempo de anodização (Adaptado de [16]).

Os nanotubos sintetizados eletroquimicamente são estruturas organizadas verticalmente, compactadas e com diâmetro e comprimento semelhantes. Nanotubos com longos comprimentos (superior a $5 \mu m$) podem ser sintetizados empregando-se tempos mais longos de anodização. Entretanto, é comum observar a formação de estruturas superficiais (conhecidas como *nanograss*) geradas a partir da degradação das paredes dos tubos pela ação do íon F^- . A presença desses defeitos diminui o rendimento e aplicabilidade do material.

Assim sendo, algumas técnicas têm sido adotadas para evitar ou remover o *nanograss*, tais como: formação de camada superficial menos solúvel, secagem

supercrítica, aplicação de ultrassom, síntese de arquiteturas com multicamadas e anodização em duas ou mais etapas [67]. Porém, essas técnicas apresentam limitações no que diz respeito à qualidade final e ao longo tempo de produção dos nanotubos.

Recentemente, Bonatto *et al.* [68] propuseram um método para diminuir a presença de *nanograss* na superfície do TiO₂ e evitar etapas de pós-tratamento por meio da adição de agentes quelantes na composição eletrolítica. Os agentes quelantes mais utilizados industrialmente são o ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA) e o ácido pentético (DTPA), sendo que o DTPA apresenta constantes de estabilização de íons metálicos 100 vezes superiores às do EDTA. Quando o EDTA é utilizado na síntese de nanotubos de TiO₂, ele auxilia a liberação dos íons F⁻ através da quelação dos íons de Ti presentes nos complexos [TiF₆]²⁻. Portanto, a utilização de um quelante mais forte, como o DTPA, poderia otimizar a densidade de íons F⁻ no eletrólito e gerar uma taxa de dissolução mais rápida do *nanograss*. Esse comportamento de fato foi observado por Bonatto *et al.* [68] e nanotubos de TiO₂ livres de *nanograss* foram obtidos em uma única etapa de anodização com a utilização de DTPA no eletrólito. Além disso, essa técnica mostrou-se mais rápida que as adotadas usualmente [67].

A Figura 12 mostra o efeito da utilização de DTPA na superfície dos nanotubos de TiO₂. Observa-se na Figura 12a a presença de *nanograss* em toda a superfície da amostra, gerada pela dissolução e colapso das paredes dos nanotubos. Por outro lado, com a adição de DTPA no eletrólito (Figura 12b), as estruturas de *nanograss* não são observadas na superfície dos nanotubos.

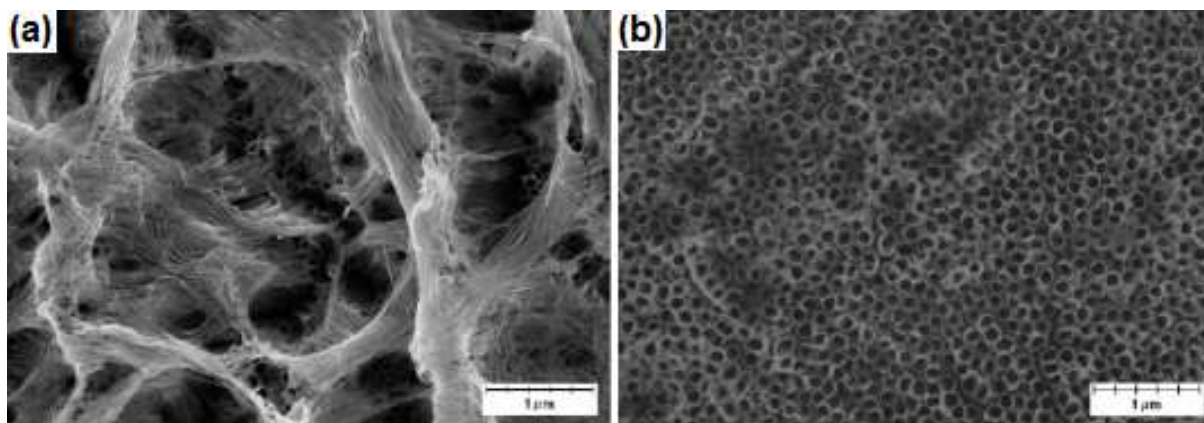


Figura 12: Imagens de MEV da superfície dos nanotubos de TiO_2 de (a) uma amostra anodizada sem DTPA no eletrólito e (b) de uma amostra anodizada com DTPA no eletrólito.

O mecanismo proposto por Bonatto *et al.* [68] para a obtenção de nanotubos de TiO_2 livres de *nanograss* está representado na Figura 13. Como a molécula de DTPA é muito grande para permear a camada de TiO_2 , ele interage com os átomos de titânio da interface metal/óxido. Dessa forma, o DTPA complexa os íons Ti^{4+} que já foram dissolvidos da rede do TiO_2 e libera os íons F^- para a dissolução do *nanograss*.

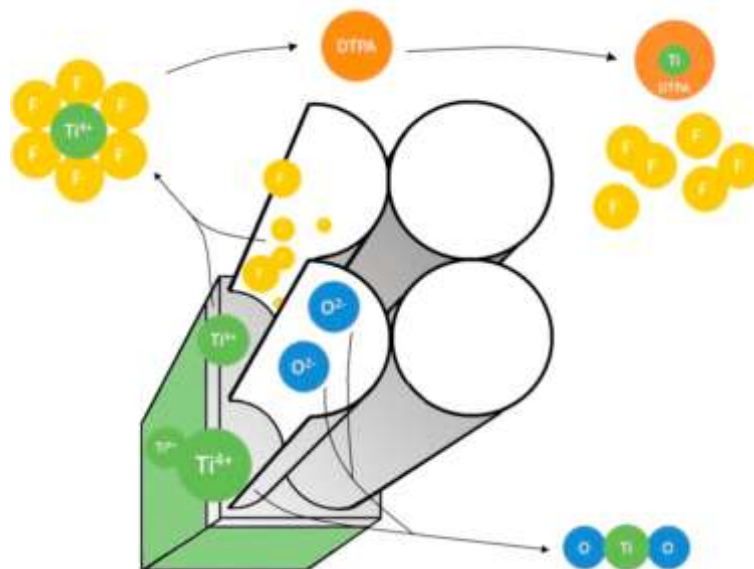


Figura 13: Mecanismo proposto para a obtenção de nanotubos de TiO_2 sem *nanograss* através da ação do agente quelante DTPA (Fonte: [68]).

3.2.2 Dopagem de nanotubos de TiO₂

A dopagem de nanotubos de TiO₂ sintetizados por anodização pode ser realizada através de pós-tratamento das estruturas como por exemplo o trabalho de Yuan *et al.* [58]. Nesse trabalho, nanotubos de TiO₂ dopados com nitrogênio (N-TiO₂) foram sintetizados em duas etapas. Primeiramente, os autores prepararam os nanotubos de TiO₂ por anodização (Potencial: 60 V; Tempo: 6 h; Eletrólito: etilenoglicol/NH₄F/H₂O) e, posteriormente, mergulharam esses nanotubos numa solução de NH₄OH 1M. Os nanotubos N-TiO₂ (Figura 14a) apresentaram diâmetro médio de 140 nm e comprimento de 30 μm. As propriedades fotoeletroquímicas dos nanotubos N-TiO₂ foram avaliadas através do ensaio de fotocorrente. O valor máximo de fotocorrente foi observado para a amostra tratada termicamente a 500 °C. Essa amostra desenvolveu corrente de 0,116 mA, aproximadamente o dobro da corrente atingida pelo material não dopado.

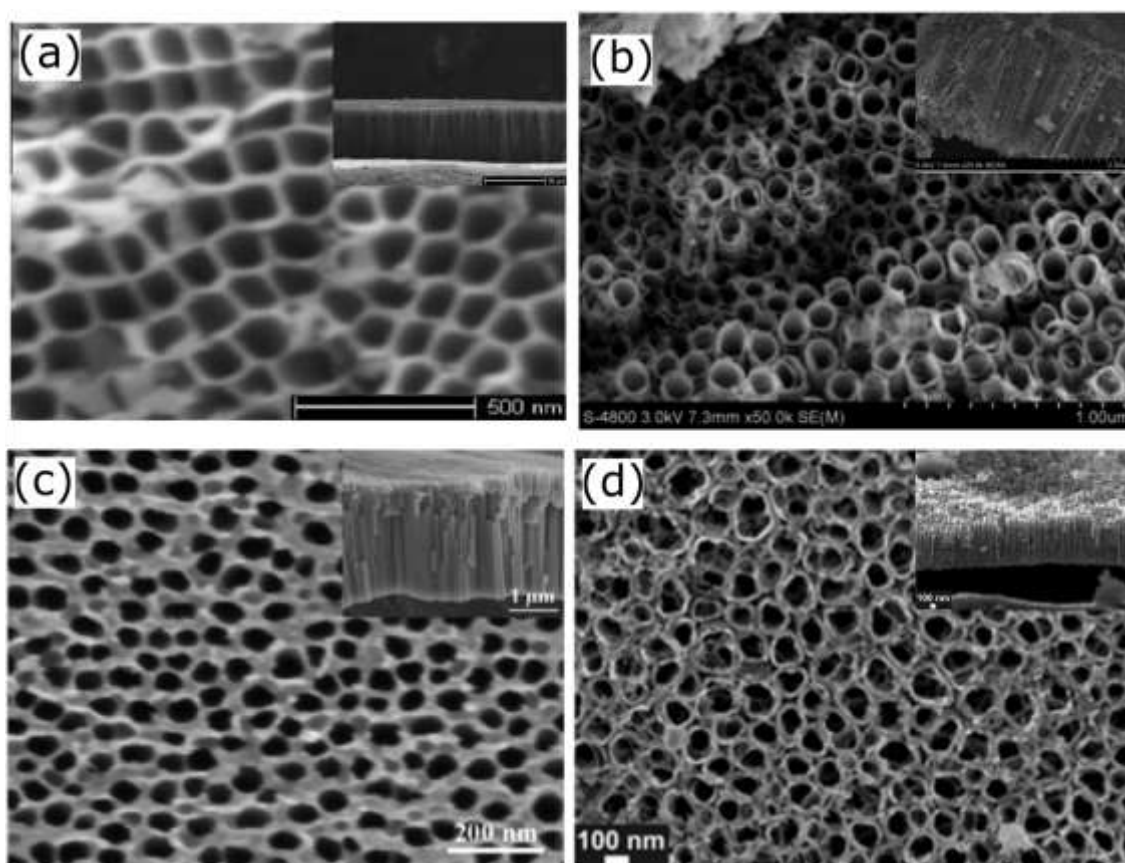


Figura 14: Imagens de MEV da vista de topo de nanotubos de TiO₂ dopados com (a) Nitrogênio, (b) Manganês, (c) Níquel e (d) Boro, com a vista lateral em detalhe (Adaptado de [58], [24], [69] e [17]).

Alguns autores reportaram a síntese de nanotubos de TiO_2 dopados através da anodização de ligas de titânio com o elemento desejado como dopante. Ning *et al.* [24] sintetizaram nanotubos de TiO_2 dopados com manganês (Mn-TiO_2) através da anodização de uma folha de Ti-Mn (Figura 14b). O eletrólito era composto por etilenoglicol, 0,25 m% de NH_4F e H_2O . Utilizando potencial de anodização de 40 V por 3 h, os autores obtiveram nanotubos de Mn-TiO_2 com diâmetro de 110 nm e comprimento de 3,5 μm , aproximadamente. No ensaio de fotocorrente, os nanotubos com 3,02 m% de manganês apresentaram densidade de corrente de 5 mA/cm^2 .

Dong *et al.* [69] utilizaram ligas de Ti-Ni para obter nanotubos de TiO_2 dopados com níquel (Ni-TiO_2) (Figura 14c). Para uma liga com 1 m% de Ni anodizada com potencial de 40 V por 20 min, os nanotubos apresentaram diâmetro de 58,8 nm e comprimento de 2,8 μm . Esses nanotubos de Ni-TiO_2 foram submetidos ao ensaio de desempenho fotoeletroquímico para *water splitting* e apresentaram eficiência em fotoconversão 3,35 vezes maior do que os nanotubos não dopados. A fotocorrente gerada foi de aproximadamente 0,93 mA/cm^2 . Os autores observaram que a dopagem com Ni melhorou a absorção de luz e facilitou a separação dos pares elétron-lacuna fotoexcitados.

A inserção de dopantes no TiO_2 durante o processo de anodização também pode ser realizada através da adição no eletrólito de reagentes com o elemento dopante desejado. Bessegato *et al.* [17] obtiveram nanotubos de TiO_2 dopados com boro (B-TiO_2) adicionando ao eletrólito NaBF_4 . Após 2 horas de anodização com potencial de 20 V, foram sintetizados nanotubos com 110 nm de diâmetro e 800 nm de comprimento (Figura 14d). Os ensaios de voltametria linear mostraram que as amostras de B-TiO_2 desenvolveram fotocorrente maior do que as amostras não dopadas. Segundo os autores, o uso dos nanotubos de B-TiO_2 como ânodo gerou um melhor aproveitamento da luz, já que o material foi ativado tanto pela luz UV quanto pela luz visível irradiada pela lâmpada comercial.

3.2.3 Compósitos de TiO_2 e Materiais Carbonosos

Inúmeras pesquisas provam que nanotubos de carbono (NTCs) aumentam a atividade fotocatalítica do TiO_2 sob irradiação UV e luz visível para a produção de H_2 . Dessa forma, pesquisadores tem sintetizado diversos compósitos de TiO_2 e

nanotubos de carbono de paredes simples (NTCPS) ou nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPM), e estudado suas propriedades.

Reddy *et al.* [70] sintetizaram nanocompósitos de NTCPMs/TiO₂ pelo método hidrotermal e avaliaram a produção de H₂ sob luz UV-visível. Os autores obtiveram o nanocompósito através do tratamento em autoclave de uma mistura de TiO₂ em pó e nanotubos de carbono de paredes múltiplas. A Figura 15a mostra uma imagem de microscopia eletrônica de transmissão (MET) do material sintetizado. A influência da quantidade de NTCs presente no compósito e das temperaturas de tratamento térmico na produção de H₂ foram avaliadas.

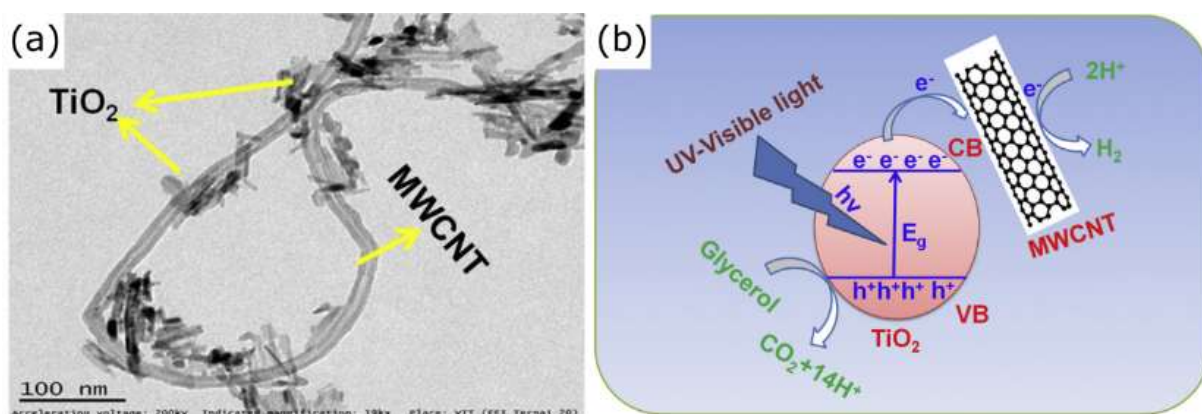


Figura 15: (a) Imagem de MET do nanocompósito de NTCPM/TiO₂ sintetizado por Reddy *et al.* [70]. (b) Mecanismo proposto para o comportamento fotocatalítico do nanocompósito de NTCPM/TiO₂.

A maior taxa de produção de H₂ (8,8 mmol/g.h) foi observada para a amostra com adição de 0,1 m% de NTCPM e tratada termicamente a 450 °C. A quantidade de H₂ produzida pelo nanocompósito é aproximadamente nove vezes maior do que para o TiO₂ puro. A Figura 15b apresenta o mecanismo proposto por Reddy *et al.* [70] para o comportamento fotocatalítico do nanocompósito de NTCPM/TiO₂ sob iluminação com luz UV-Vis. Os autores afirmam que o aumento observado na atividade catalítica pode ser explicado pela formação de ligações Ti-O-C na interface do TiO₂ e dos MWCNT. A formação dessas ligações favoreceu a transferência de carga entre os dois materiais. Os NTCs funcionaram como dissipadores de elétrons e permitiram apenas o fluxo unidirecional de elétrons, o que limitou a recombinação

elétron-lacuna no TiO_2 . Quando o nanocompósito foi irradiado, os pares elétron-lacuna foram formados nas bandas de condução e de valência do TiO_2 . Os elétrons da banda de condução do TiO_2 foram transferidos para os NTCs, deixando buracos na banda de valência que oxidam a água ou o glicerol (agente de sacrifício) presentes em solução.

Nanofibras de TiO_2 /NTCPM foram sintetizadas através da combinação dos métodos sol-gel e *electrospinning* por Moya *et al.* [71]. A Figura 16a mostra um esquema das etapas de síntese das nanofibras de TiO_2 /NTCPM. O TiO_2 foi preparado por meio do método sol-gel a partir de uma solução alcoólica de etóxido de titânio e ácido acético. O sol formado foi misturado com polivinilpirrolidona e os nanotubos de carbono. Em seguida, a mistura obtida foi submetida a *electrospinning*. Após o *electrospinning*, as amostras foram tratadas termicamente para remover o polímero. A fim de cristalizar a titânia, um segundo tratamento térmico foi realizado. As Figuras 16b-c apresentam as imagens de MET da estrutura formada. Observa-se na imagem de MET de alta resolução que os NTCs estão suportando o nanocristal de TiO_2 .

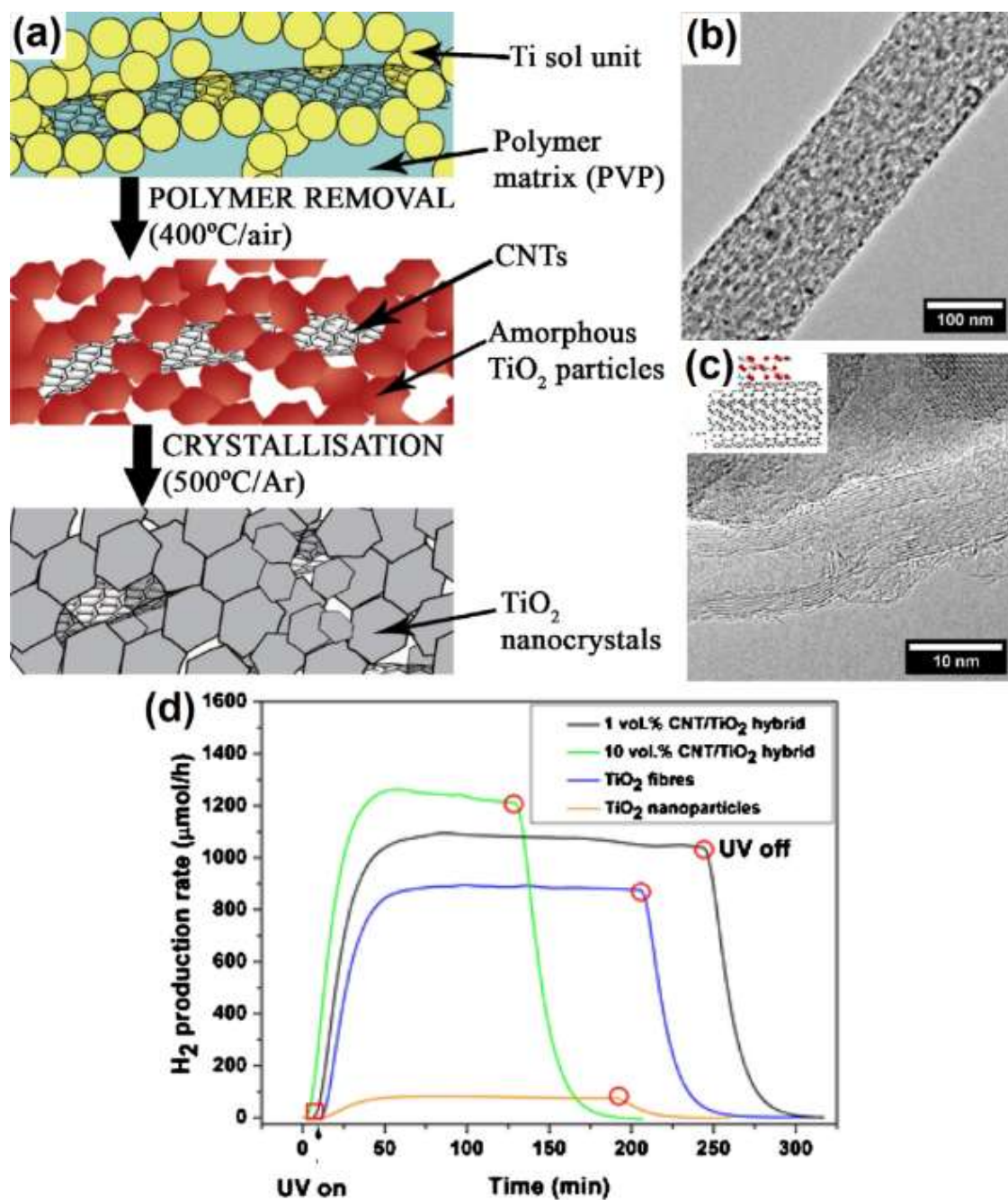


Figura 16: (a) Esquema das etapas de síntese das nanofibras de NTCPM/TiO₂. (b) Imagens de MET e (c) MET de alta resolução do material sintetizado. (d) Produção fotocatalítica de H₂ para os híbridos com adição de 1 e 10% em volume de NTCPM em TiO₂, e amostras de TiO₂ na forma de fibras e nanopartículas que foram usadas como referência (Adaptado de [71]).

A atividade fotocatalítica para a produção de H₂ das nanofibras de TiO₂/NTCPM foi comparada com nanofibras e nanopartículas de TiO₂. Os experimentos empregaram os fotocatalisadores dispersos em uma mistura de água

e metanol. O reator foi irradiado com uma fonte de luz UV-vis equipada com uma lâmpada de Hg de 200 W. A formação dos híbridos NTC/TiO₂ aumentou ainda mais a taxa de produção de H₂ (Figura 16d). Os híbridos com 1 e 10% vol de NTCPM aumentaram a taxa de produção de H₂ para 34,02 e 40,6 μmol/g.h, respectivamente. Os autores afirmam que o grande ganho no desempenho fotocatalítico com o uso de nanofibras se deve ao efeito sinérgico da rede de nanopartículas de TiO₂ na fibra. A nanoestrutura contínua e altamente porosa auxiliou na transferência de carga interfacial e melhorou a adsorção e dessorção de reagentes e produtos de fotoredução de água. A introdução dos NTCs na estrutura levou a um ganho adicional na produção fotocatalítica de H₂, uma vez que auxiliou, ainda mais, a transferência e mobilidade de elétrons.

Similar a Reddy *et al.* [70], Chai *et al.* [72] empregaram o método hidrotermal para sintetizar nanocompósitos de TiO₂ e NTCPs decorados com fulerenos (C₆₀-d-CNTs/TiO₂). A síntese do nanocompósito consistiu em misturar os NTCPs decorados com C₆₀, e sulfato de titânio (Ti(SO₄)₂). A mistura foi tratada em autoclave a 100 °C por 72 h. A Figura 17a mostra a imagem de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução do nanocompósito obtido, na qual podemos observar que as nanopartículas de TiO₂ encontram-se fortemente ligadas à superfície dos C₆₀-d-NTCs.

O comportamento fotoeletroquímico dos materiais foi avaliado por voltametria linear. A Figura 17b mostra a densidade de corrente desenvolvida pelas amostras de TiO₂ puro, 5 m% NTCPs/TiO₂ e 5 m% C₆₀-d-NTCs/TiO₂. O nanocompósito C₆₀-d-NTCs/TiO₂ apresentou fotocorrente de aproximadamente 20 μA/cm², o que corresponde a valores 10 e 2,5 vezes maiores do que o TiO₂ puro e a mistura NTCPs/TiO₂, respectivamente. O aumento da densidade de corrente indica menor recombinação e separação mais eficiente de cargas na interface entre os C₆₀-d-NTCs e o TiO₂. Associado ao ganho em densidade de corrente, observou-se aumento significativo na taxa de evolução de H₂ (Figura 17c). O nanocompósito C₆₀-d-NTCs/TiO₂ produziu cerca de 651 μmol/h de H₂. Os autores propuseram que o aumento na produção de H₂ é devido a suave transferência de elétrons fotogerados do TiO₂ para os NTCs, e a seguir para os C₆₀, inibindo efetivamente a recombinação de cargas. O mecanismo proposto para a evolução de H₂ nos nanocompósitos C₆₀-d-NTCs/TiO₂ é mostrado na Figura 17d.

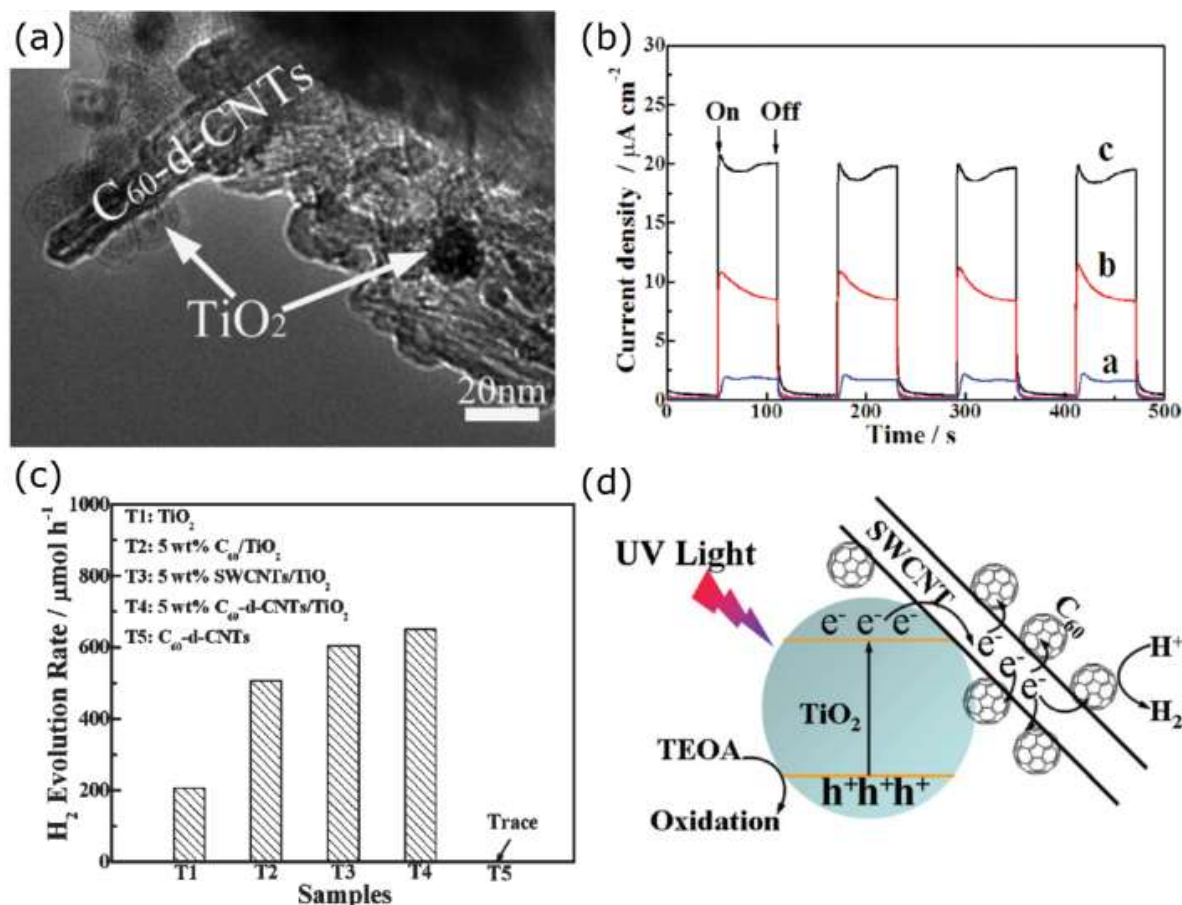


Figura 17: Imagens de MET dos nanocompósito C_{60} -d-NTCs/ TiO_2 sintetizados. (b) Curvas de fotocorrente para as amostras [a] TiO_2 puro, [b] 5 m% NTCPS/ TiO_2 e [c] 5 m% C_{60} -d-NTCs/ TiO_2 . (c) Comparação das taxas de evolução de H_2 . (d) Mecanismo proposto para evolução de H_2 a partir dos nanocompósitos C_{60} -d-NTCs/ TiO_2 (Adaptado de [72]).

Com o objetivo de melhorar o desempenho fotoeletroquímico (PEC) dos nanocompósitos TiO_2 /NTC, alguns trabalhos investigaram a formação de nanocompósitos ternários. Para isso, metais nobres e nanopartículas de metais de terras raras foram adicionados aos nanocompósitos [51,73].

Chaudhary *et al.* [51] obtiveram um nanocompósito ternário de Ag/TiO_2 /NTC com fotoresposta a luz visível e desempenho fotoeletroquímico melhorados. O nanocompósito TiO_2 /NTC foi preparado através do método hidrotermal e decorado com nanopartículas de Ag. A imagem de MET dos nanocompósitos Ag/TiO_2 /NTC (Figura 18a) mostra o TiO_2 e as nanopartículas de Ag na superfície dos NTCPM.

As propriedades ópticas dos materiais foram estudadas por reflectância difusa. As amostras de TiO_2 , TiO_2 /NTC e Ag/TiO_2 /NTC apresentaram valores de

band gap de 3,2, 3,1 e 2,8 eV, respectivamente. O menor valor *band gap* obtido pelo nanocompósito Ag/TiO₂/NTC pode ser explicado pelo efeito de *Surface Plasmon Resonance* (SPR) das nanopartículas de Ag. Sabe-se que nanopartículas metálicas com efeito SPR absorvem irradiação de luz visível e injetam portadores de carga no semicondutor adjacente. Portanto, esta combinação de Ag com TiO₂ se mostrou promissora para ser aplicada em *water splitting* e o desempenho fotoeletroquímico das amostras foi investigado por voltametria linear no escuro e sob luz visível (Figura 18b).

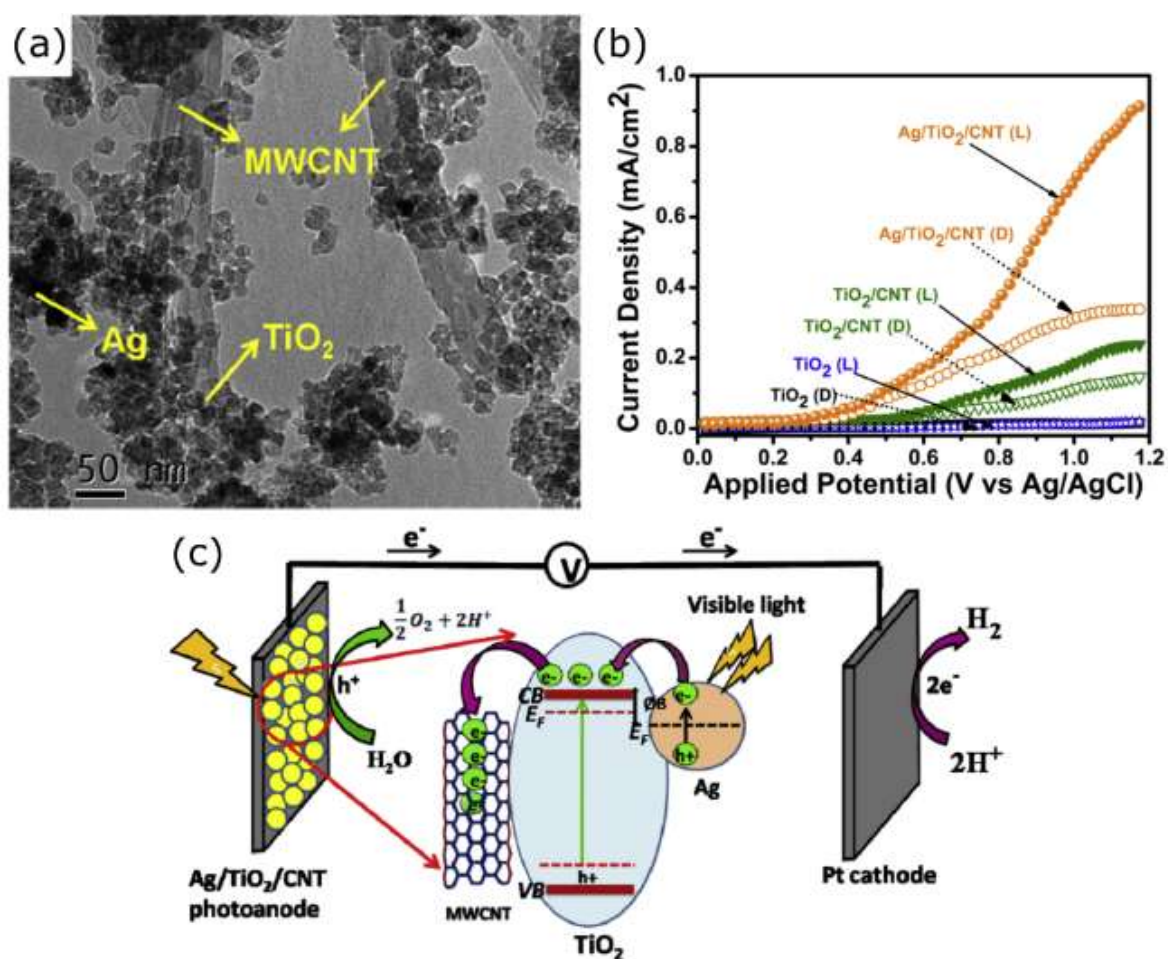


Figura 18: (a) Imagem de MET dos nanocompósitos Ag/TiO₂/CNT. (b) Ensaio de voltametria linear para eletrodos de TiO₂, TiO₂/NTC e Ag/TiO₂/NTC. (c) Representação esquemática do mecanismo de *water splitting* para o nanocompósito de Ag/TiO₂/NTC sob irradiação de luz visível. (Fonte: [51])

Os nanocompósitos ternários de Ag/TiO₂/CNT exibiram densidade de corrente de 0,91 mA/cm², que é quatro vezes maior do que a fotocorrente desenvolvida pelo nanocompósito de TiO₂/NTC (0,23 mA/cm²). Os resultados mostraram que a sinergia entre as nanopartículas de Ag e os NTCs no nanocompósito Ag/TiO₂/NTC resultou em maior absorção de luz visível, menor recombinação de cargas e maior densidade de portadores de carga do que no binário TiO₂/NTC e no TiO₂ puro. A Figura 18c mostra um possível mecanismo de *water splitting* para o nanocompósito de Ag/TiO₂/NTC.

A síntese de nanocompósitos ternários também foi reportada por Tahir [73]. O ternário foi formado pela adição do metal de terra rara Lantânio (La) a um nanocompósito de NTCs/TiO₂. As Figuras 19a-b apresentam imagens de MEV e MET do nanocompósito La-NTCs/TiO₂.

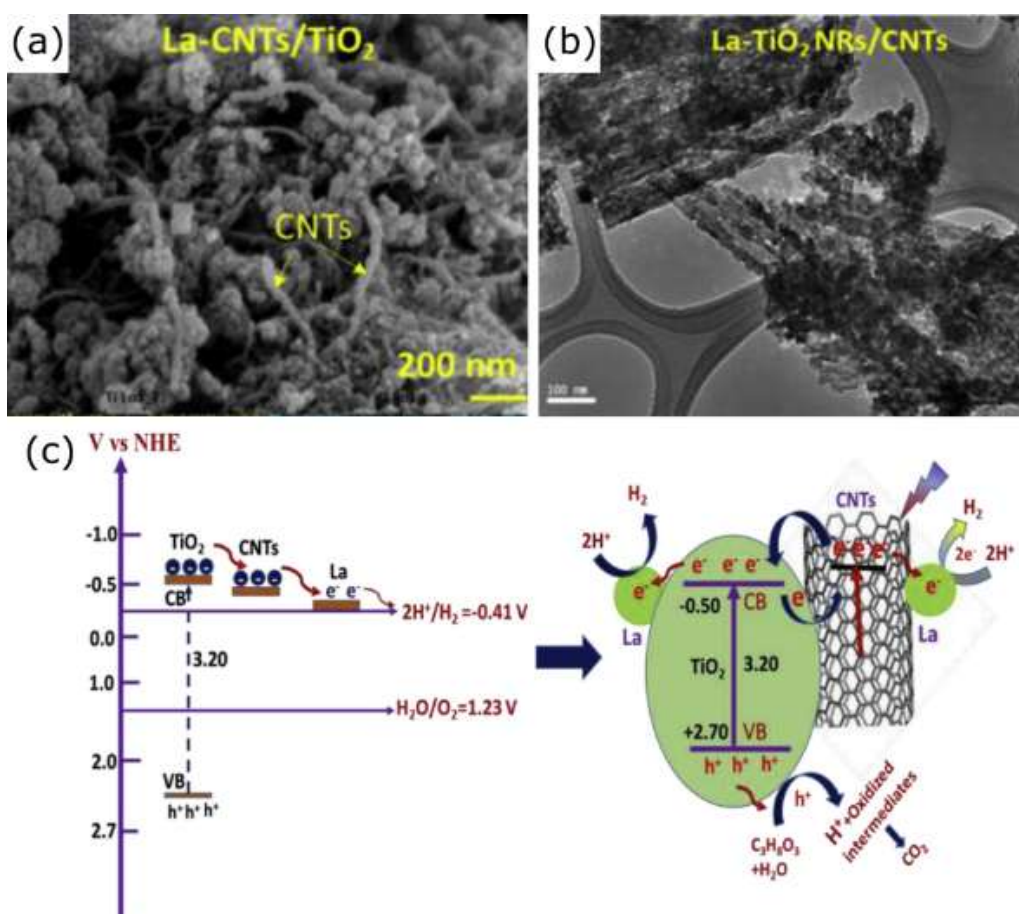


Figura 19: Imagens de (a) MEV e (b) MET do nanocompósito La-NTCs/TiO₂. (c) Mecanismo proposto para produção de hidrogênio a partir do nanocompósito La-NTCs/TiO₂ (Fonte: [69]).

Os valores de *band gap* das amostras foram medidos e constatou-se a diminuição do *band gap* com a formação do ternário La-NTCs/TiO₂. Foram obtidos os valores de 3,1 eV para o TiO₂ puro e 2,98 eV para o nanocompósito La-NTC/TiO₂. Os autores atribuíram a melhora significativa na fotoatividade ao efeito sinérgico entre o La e os NTCs, a maior área superficial, a estrutura de bandas apropriada e a limitação na taxa de recombinação de cargas. O mecanismo proposto para a produção de hidrogênio pelo nanocompósito La-NTCs/TiO₂ é apresentado na Figura 19c. A principal diferença, comparada ao nanocompósito NTC/TiO₂, é que o lantânio captura os elétrons fotoogerados e permite que eles evitem recombinação de cargas.

Como observado, a maioria das pesquisas emprega nanopartículas de TiO₂ para formar os nanocompósitos com NTCs. Nanomateriais unidimensionais (1D), como os nanotubos, em geral melhoram as propriedades químicas, ópticas, térmicas e elétricas quando comparados às nanopartículas [38]. Dessa forma, a combinação de nanotubos de TiO₂ com NTCs pode melhorar ainda mais as propriedades fotoeletroquímicas dos nanocompósitos e será estudada nessa tese.

3.3 Nanotubos de Carbono

Os nanotubos de carbono são alótropos do carbono que possuem uma estrutura tubular formada através do enrolamento de uma única folha de grafeno. Os NTCs são classificados de acordo com o número de camadas gráficas que os formam como: nanotubos de carbono de parede simples (NTCPS), nanotubos de carbono de parede dupla (NTCPD), e nanotubos de carbono de parede múltipla (NTCPM).

O estudo de nanotubos de carbono começou quando Sumio Iijima descobriu microtubos de carbono gráfico com diâmetro externo de 4–30 nm e comprimento de 1 µm [74]. Os microtubos consistiam de dois ou mais cilindros de grafeno arranjados concêntricamente (Figura 20a). Esses NTCPM foram produzidos por uma descarga por arco elétrico entre eletrodos de grafite em uma atmosfera inerte, sem o uso de catalisador metálico (método utilizado na produção de fulerenos). Em 1993, os grupos de pesquisa de Iijima e Ichihashi [75] e Bethune *et al.* [76] reportaram

simultaneamente a síntese de NTCPS (Figura 20b-c) usando descarga por arco elétrico juntamente com catalisadores de metais de transição (Fe e Co).

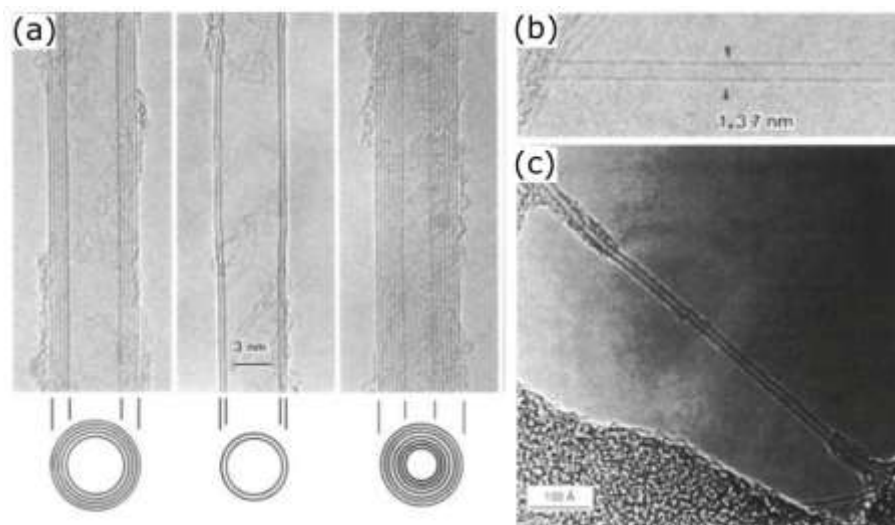


Figura 20: Imagens de MET de (a) NTCPM [74], (b) NTCPS obtidos com Fe como catalisador [75] e (c) NTCPS obtidos com Co como catalisador [76].

Nanotubos de carbono podem ser sintetizados utilizando processos de baixa e alta temperatura. O método de deposição química por vapor (*Chemical Vapor Deposition* - CVD) é classificado como um processo de baixa temperatura, pois utiliza temperaturas abaixo de 1100 °C. Descarga por arco elétrico e ablação por laser estão baseados na sublimação de um alvo de grafite que ocorre em temperaturas relativamente altas (1000-3000 °C).

Na técnica de descarga por arco elétrico (Figura 21), vapor é produzido por uma descarga elétrica entre dois eletrodos de carbono separados por uma distância de 1 mm, sob atmosfera inerte (hélio ou argônio) e pressão reduzida (50 a 700 mbar). Uma corrente contínua de 50 a 120 A com potencial em torno de 30 V gera um plasma de alta temperatura (3000 °C) no espaço entre os dois eletrodos de grafite. Os eletrodos podem ser compostos por grafite puro ou grafite misturado com catalisadores [77]. Na região do plasma, os eletrodos de grafite gradualmente vaporizam e rapidamente condensam para crescer os NTCs com alguns subprodutos carbonáceos. A temperatura na região do plasma é extremamente elevada e assim o carbono é vaporizado e o eletrodo é erodido e consumido. Com isso, o anodo necessita ser continuamente transladado a fim de manter a distância entre os dois eletrodos constante.

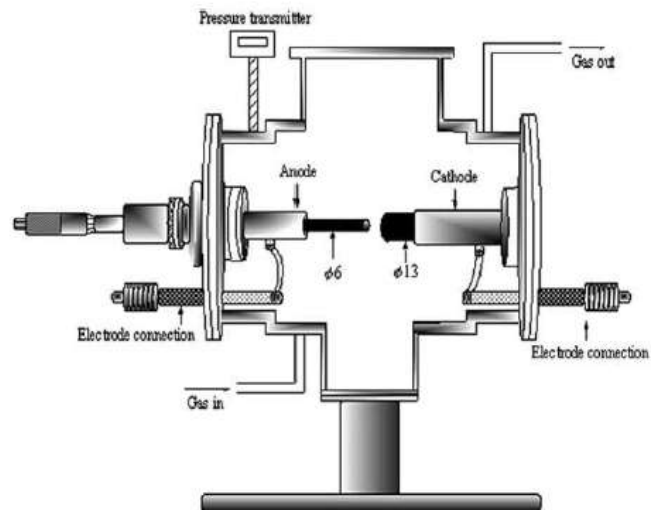


Figura 21: Representação esquemática do equipamento de descarga por arco elétrico [78].

No método de ablação a laser, os princípios e mecanismos são similares aos da técnica de descarga por arco elétrico, com a diferença de que a energia é provida por um laser que incide no alvo de grafite [77]. O laser, que pode operar em modo pulsado ou contínuo, vaporiza o carbono e o metal catalisador (normalmente níquel ou cobalto). As espécies vaporizadas são então direcionadas para um coletor de cobre resfriado por água (através do fluxo de um gás inerte), onde eles condensam (Figura 22).

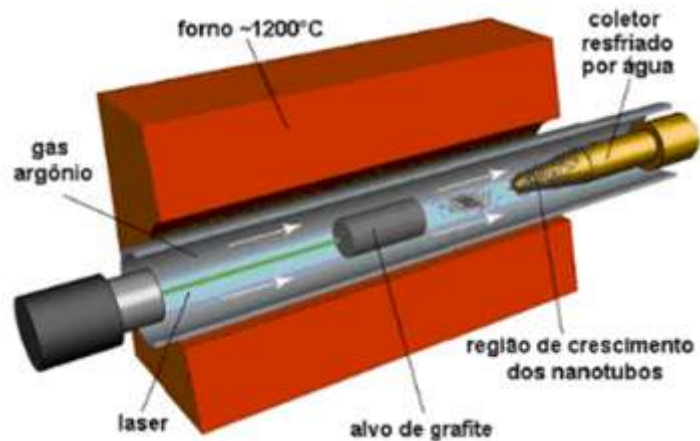


Figura 22: Representação esquemática do equipamento de ablação a laser (Adaptado de [79]).

No método de CVD, ocorre a decomposição catalítica de uma matéria-prima de hidrocarboneto ou monóxido de carbono com o auxílio de catalisador de metal de transição. Geralmente, os experimentos são conduzidos em um reator com forno tubular a pressão atmosférica (Figura 23). O catalisador é colocado em um porta-amostras cerâmico ou de quartzo que é inserido em um tubo de quartzo. A mistura reacional (fonte de hidrocarboneto e gás inerte) é introduzida no tubo de quartzo a temperaturas variando de 500 a 1100 °C [78].

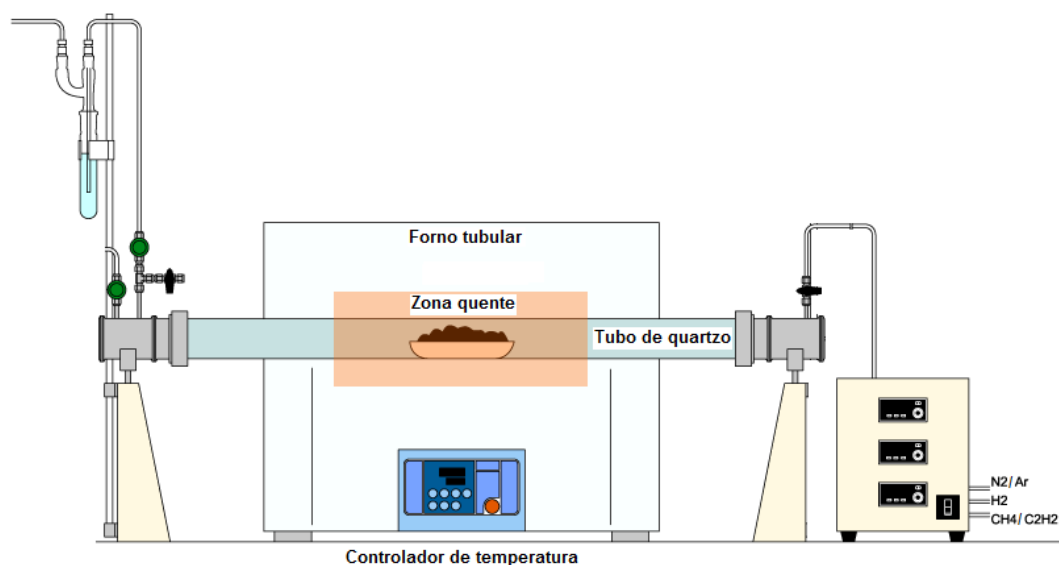


Figura 23: Desenho esquemático de um forno tubular para síntese CVD (Adaptado de: http://www.microphase.jp/e/e_product0105.html).

Os NTCs produzidos por esse método apresentam mais defeitos em sua estrutura do que os produzidos por descarga por arco elétrico ou evaporação por laser. Porém, o método CVD possui vantagens que o tornam preferível aos outros métodos de síntese disponíveis. Primeiramente, os produtos tendem a ser mais puros (poucas impurezas na forma de nanopartículas de grafite ou metal). Em segundo lugar, o crescimento ocorre a uma temperatura menor [80], tornando o processo mais barato e acessível para aplicações em laboratório. Finalmente, o catalisador metálico pode ser depositado em um substrato, que pode levar ao crescimento de nanotubos alinhados em uma direção desejada em relação ao substrato [81].

O mecanismo geral de crescimento de nanotubos envolve a dissociação de moléculas de hidrocarboneto catalisadas por um metal de transição e a saturação de átomos de carbono na nanopartícula metálica. A precipitação de carbono na partícula metálica leva a formação de uma estrutura tubular de carbono com ligações sp^2 [78].

O parâmetro de difusão do carbono depende das dimensões das partículas, características do metal usado como catalisador, temperatura, hidrocarbonetos e gases envolvidos no processo. A formação de NTCPS ou NTCPM é governada pelo tamanho da partícula catalisadora. Se o tamanho de partícula é de poucos nanômetros, formam-se NTCPS, enquanto partículas de poucas dezenas de nanômetros favorecerem a formação de NTCPM.

As características dos NTCs produzidos pelo método de CVD dependem das condições de trabalho como: temperatura e pressão; tipo, volume e concentração de hidrocarbonetos; natureza, tamanho e pré-tratamento do catalisador metálico; natureza do suporte e tempo de reação [77].

O tipo de fonte de carbono varia desde gases leves, como C_2H_4 e C_2H_2 , a pesados líquidos aromáticos como xileno ou benzeno [81]. As fontes de carbono na forma líquida são vaporizadas antes de entrar na câmara de reação.

Para prevenir a oxidação do carbono, a câmara de reação é mantida livre de oxigênio durante o processo de produção. Geralmente um fluxo contínuo de gás inerte é fornecido para a câmara de reação. Nitrogênio, hélio e argônio são os gases mais utilizados para criar uma atmosfera inerte [77].

Os catalisadores mais utilizados em CVD são Fe, Co e Ni, assim como ligas e óxidos desses metais, devido à elevada solubilidade dos átomos de carbono e à elevada taxa de difusão do carbono em altas temperaturas nesses metais [77,82–84]. Organometálicos como ferroceno, cobaltoceno e niqueloceno são frequentemente usados [81,85]. Outros metais como, por exemplo, Cu, Mn, Mo, Cr, Sn, Mg e Al também são reportados [84,86].

4. MATERIAIS E MÉTODOS

A Figura 24 apresenta um fluxograma da metodologia empregada neste estudo. A Etapa 1 consiste na obtenção de nanotubos de TiO_2 dopados pela técnica de anodização eletroquímica. A Etapa 2 utiliza os nanotubos de TiO_2 , sintetizados na Etapa 1, como substrato para a síntese dos nanotubos de carbono por meio da técnica de deposição química por vapor (*Chemical Vapor Deposition - CVD*).

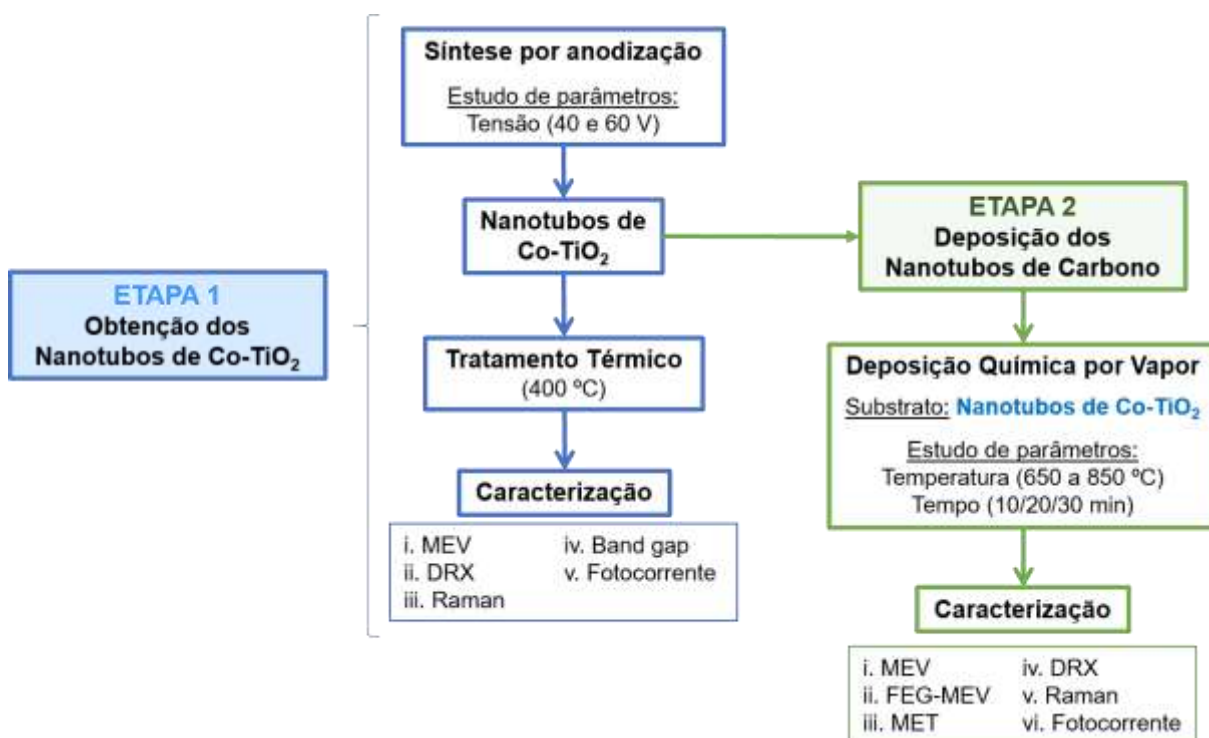


Figura 24: Fluxograma da metodologia empregada nesse trabalho para as etapas de síntese e caracterização dos materiais obtidos.

4.1 Materiais

No processo de anodização foi utilizada uma folha de titânio (Titanews, Grade 2) com 1 mm de espessura e 25 mm de diâmetro. Para o eletrólito foram usados os seguintes reagentes: etilenoglicol (Synth, 99,8%), ácido pentético (DTPA, Sigma-Aldrich, 99,9%), nitrato de cobalto hexahidratado ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Synth, 98%), fluoreto de amônio (NH_4F , Sigma-Aldrich, 99,99%) e água ultrapura.

Para a síntese dos nanotubos de carbono por CVD, foram utilizados hexano (Synth, PA) e os gases argônio (Air Liquid, 99,99%) e hidrogênio (Air Liquid, 99,999%).

No ensaio de fotocorrente utilizou-se sulfito de sódio (Na_2SO_3 , Synth, 98%) e sulfeto de sódio (Na_2S , Synth, 98,5%).

4.2 Métodos

4.2.1 Síntese dos nanotubos de TiO_2

Os nanotubos de TiO_2 foram sintetizados por anodização. O processo de anodização foi realizado utilizando o equipamento mostrado na Figura 25a. O equipamento consiste de uma célula eletroquímica, uma fonte de alimentação, e um computador para controle da fonte de alimentação e coleta de dados. A célula eletroquímica (Figura 25b) possui configuração de dois eletrodos, com uma folha de platina como cátodo e uma folha de titânio como ânodo. A Figura 25c mostra os componentes do eletrodo de teflon utilizado.

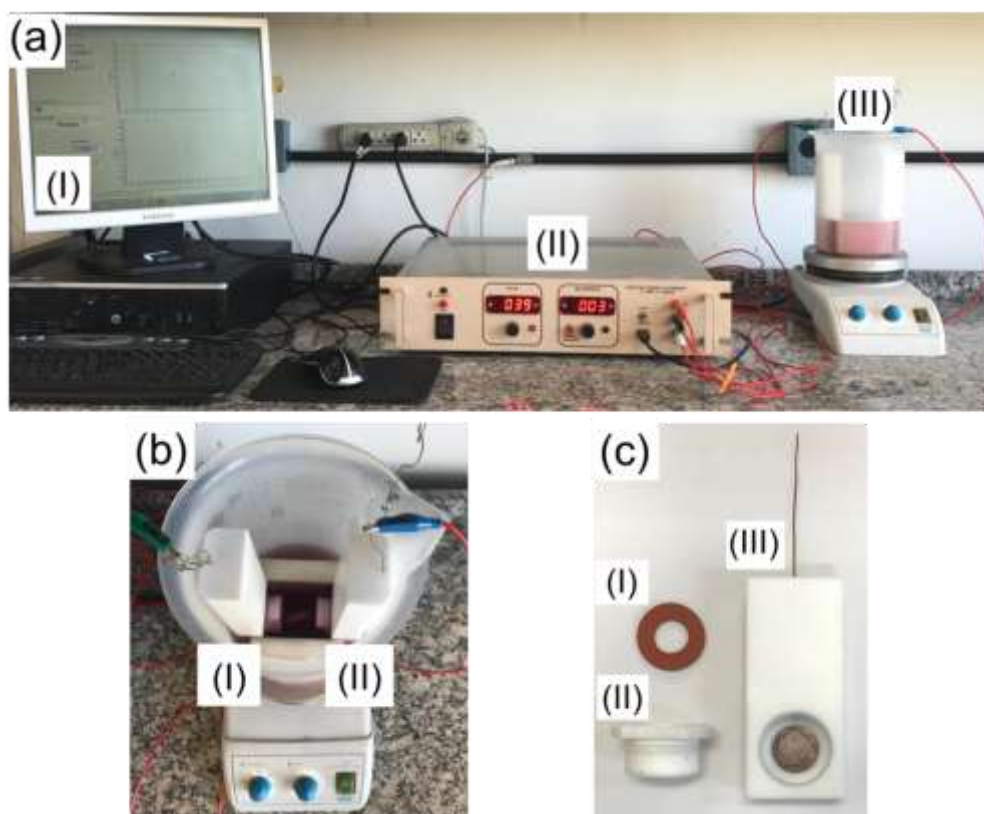


Figura 25: (a) Equipamento utilizado no processo de anodização: (I) computador para controle da fonte de alimentação e coleta de dados, (II) fonte de alimentação, (III) célula eletroquímica. (b) Célula eletroquímica: (I) cátodo e (II) ânodo. (c) Componentes do eletrodo: (I) anel de vedação, (II) suporte, (III) eletrodo com disco de cobre.

O eletrólito possui a seguinte formulação: 300 mL de etilenoglicol, 12,7 mM de DTPA ácido pentético, 0,5 m% de fluoreto de amônia e 2 vol% de água ultrapura. Para a síntese dos nanotubos de TiO₂ dopados com cobalto, 6,35 mM de nitrato de cobalto hexahidratado foram adicionados ao eletrólito base. As concentrações dos reagentes foram baseadas no trabalho de Bonatto *et al.* [68].

Agitação e temperatura do eletrólito (25 °C) foram mantidas constantes durante o processo eletroquímico. Foram aplicados potenciais de anodização de 40 e 60 V durante 1 h. Após a anodização, as amostras de titânio foram lavadas com etanol e secadas. A identificação das amostras e os parâmetros utilizados no processo de anodização estão descritos na Tabela 2.

Tabela 2: Parâmetros de anodização para a obtenção dos nanotubos de TiO₂.

Amostra	Razão de Co(NO₃)₂/DTPA	Potencial de Anodização (V)
TiO ₂ 40V	-	40 V
Co-TiO ₂ 40V	0,5:1	40 V
TiO ₂ 60V	-	60 V
Co-TiO ₂ 60V	0,5:1	60 V

4.2.2 Deposição dos nanotubos de carbono

Os nanotubos de carbono (NTC) foram obtidos pelo método de Deposição Química de Vapor (*Chemical Vapor Deposition – CVD*), utilizando como substrato os nanotubos de TiO₂ sintetizados por anodização. O procedimento experimental e os parâmetros empregados na síntese foram baseados no trabalho de Acauan *et al.* [87].

O equipamento utilizado na síntese CVD (Figura 26 e Figura 27) é um reator de leito fixo horizontal. O reator é composto por um tubo de quartzo (diâmetro: 30 mm e comprimento: 1 m) aquecido por um forno elétrico tubular (Sanchis,

Temperatura máxima: 1050 °C). O tubo de quartzo possui uma redução de seção em uma das extremidades, onde é inserida a canalização que conduz os gases da reação. Na outra extremidade do tubo, tem-se a abertura para a inserção das amostras e a saída dos gases. A saída dos gases é conectada a dois borbulhadores: um com água que serve como filtro e resfria os gases antes que sejam expelidos para o exterior; e outro vazio que evita o contra-fluxo de água para dentro do forno. O reator opera sob pressão ambiente com os fluxos de gases controlados por fluxômetros manuais (DWYER) calibrados para cada gás. O precursor de carbono (hexano) é injetado dentro do reator através da passagem de uma fração controlada de argônio pelo borbulhador que o contém. No início do processo, todos os gases são calibrados separadamente. Na sequência, o reator é pré-aquecido a 800 °C sob fluxo de argônio por alguns minutos, para expurgar impurezas como oxigênio e vapor d'água.

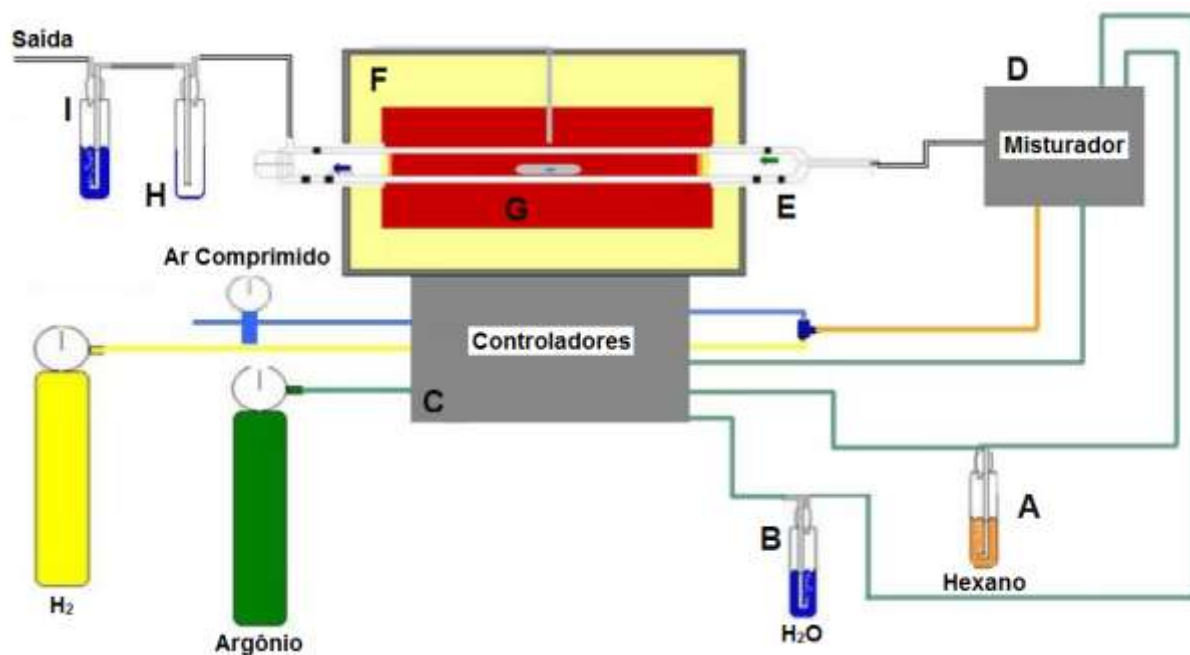


Figura 26: Desenho esquemático do reator utilizado na síntese dos NTCs por CVD. (A) Borbulhador com precursor de carbono, (B) borbulhador com água, (C) controladores de fluxo de gases, (D) misturador na entrada de gases, (E) tubo de quartzo, (F) forno elétrico, (G) porta-amostras, (H) borbulhador de segurança, (I) borbulhador com água para a saída de gases.

O substrato foi colocado sobre um porta amostras de quartzo e inserido no reator sob atmosfera de argônio de 250 mL/min. O aquecimento do forno foi realizado com taxa de aquecimento de 100 °C/min. O fluxo de argônio é interrompido quando o forno atinge a temperatura de síntese desejada (entre 650 e 850 °C), e H₂ (300 mL/min) é introduzido no reator por 3 min. Posteriormente, hexano (100 mL/min) e vapor d'água (50 mL/min) são introduzidos no reator durante o tempo de síntese selecionado (10, 20 ou 30 min). Ao final do tempo de síntese, interrompe-se o fluxo de hexano e vapor d'água, e o aquecimento. O fluxo de H₂ é reduzido para 50 mL/min, e argônio é introduzido com fluxo de 250 mL/min. Na temperatura de 700 °C, o fluxo de H₂ é interrompido, e o resfriamento ocorre sob atmosfera de argônio. As amostras são removidas do reator na temperatura de 500 °C. A identificação das amostras e os parâmetros utilizados na síntese CVD estão descritos na Tabela 3.



Figura 27: Reator CVD utilizado na deposição dos NTCs. (A) Tubo de quartzo, (B) controladores de fluxo de gases, (C) forno elétrico tubular, (D) borbulhador com precursor de carbono.

Tabela 3: Parâmetros da síntese CVD para a deposição dos nanotubos de carbono.

Amostra	Substrato	Temperatura de CVD (°C)
TiO ₂ 40/NTC650	Co-TiO ₂ 40V	650
TiO ₂ 40/NTC700		700
TiO ₂ 40/NTC750		750
TiO ₂ 40/NTC800		800
TiO ₂ 40/NTC850		850
TiO ₂ 60/NTC650	Co-TiO ₂ 60V	650
TiO ₂ 60/NTC700		700
TiO ₂ 60/NTC750		750
TiO ₂ 60/NTC800		800
TiO ₂ 60/NTC850		850

4.2.3 Caracterização

4.2.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia das amostras foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As amostras foram colocadas sobre um porta-amostra que continha uma fita dupla face de carbono. Foram utilizados dois microscópios eletrônicos de varredura:

- Microscópio da marca Carl Zeiss, modelo EVOMA10, operando a 10 kV;
- Microscópio de emissão de campo (MEV-FEG) da marca Carl Zeiss, modelo Auriga, operando a 3 kV.

4.2.3.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A análise por microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi realizada em um microscópio da marca Jeol, modelo JEM-1400, operando a 120 kV. As amostras foram dispersas em acetona com auxílio de ultrassom e depositadas sobre um *grid* de cobre com filme de carbono.

4.2.3.3 Difração de raios X

As fases cristalinas foram determinadas por difração de raios X (DRX) usando um difratômetro da marca Phillips, modelo X'Pert MPD, com radiação de Cu-K α ($\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$). As análises foram realizadas no intervalo de 2θ de 20° a 75° , com passo de $0,02^\circ/2s$. O banco de dados ICSD foi usado para a identificação das fases.

Os parâmetros de rede das fases foram analisados após refinamento o das estruturas pelo método Rietveld [88,89]. O refinamento foi realizado com auxílio do software X'Pert HighScore Plus®.

Uma estimativa da proporção de fases dada em termos da fração de anatase (x_A) foi calculada através do método de Spurr e Myers [90] (Equação 4), onde I_R corresponde à intensidade da reflexão (110) do rutilo e I_A à intensidade da reflexão (101) da anatase. As intensidades das reflexões foram comparadas assumindo que o erro associado é o mesmo para todas as amostras.

$$x_A = \frac{1}{1+1.26 \times \frac{I_R}{I_A}} \quad (\text{Equação 4})$$

4.2.3.4 Espectroscopia Raman

As energias vibracionais das amostras obtidas foram analisadas por Espectroscopia Raman (Invia Raman Spectrometer System, Renishaw), utilizando laser com comprimento de onda de 532 nm. O intervalo de análise para as amostras de TiO₂ e TiO₂ dopado com cobalto foi de 100 a 800 cm⁻¹. Para as nanoarquiteturas Co-TiO₂/NTC, o intervalo de análise foi de 100 a 2000 cm⁻¹.

4.2.3.5 Espectroscopia por Reflectância Difusa

A reflectância difusa das amostras foi realizada utilizando um espectrofotômetro da marca Agilent, modelo Varian Cary 100, equipado com uma esfera integradora modelo DRA-1800. O intervalo de medida foi de 200 a 800 nm. As energias de *band gap* foram calculadas aplicando o método Kubelka-Munk (Equação 5) [91].

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (\text{Equação 5})$$

Onde K e S representam os coeficientes de absorção e de espalhamento da luz, respectivamente, e R representa a reflectância da amostra.

4.2.4 Comportamento fotoeletroquímico

A fim de avaliar o comportamento eletroquímico e medir a densidade de fotocorrente gerada pelas amostras sintetizadas, ensaios de voltametria linear foram conduzidos na região de potencial entre -0,4 a 0,8 V versus Ag/AgCl. A Figura 28 apresenta o desenho esquemático do equipamento utilizado.

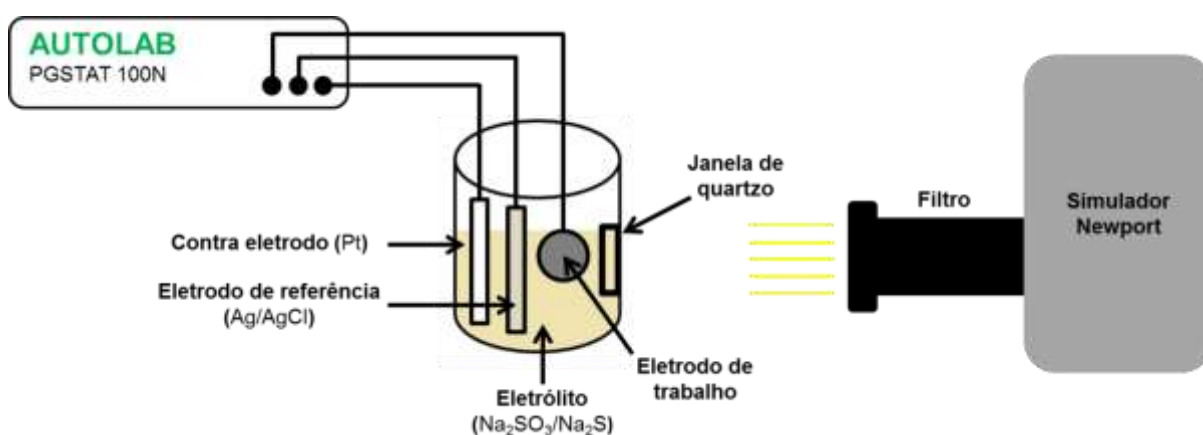


Figura 28: Desenho esquemático do equipamento utilizado para as medidas de fotocorrente.

A célula eletroquímica é composta por três eletrodos: eletrodo de referência de Ag/AgCl, contra eletrodo de Pt e as amostras de Co-TiO₂ e Co-TiO₂/NTC como eletrodo de trabalho. As medidas foram realizadas em um potenciostato (PGSTAT 100N, Autolab) com velocidade de varredura de 10 mV.s⁻¹, com intervalos de 5 s com e sem iluminação. Um simulador de luz solar (modelo 69911, Newport) foi usado para iluminação, com uma lâmpada de xenônio (Oriental Xe) de 100 mW.cm⁻² de potência, e um filtro AM 1.5.

O eletrólito empregado foi uma solução aquosa de Na₂SO₃ (0,35 M) e Na₂S (0,24 M). O sulfeto de sódio foi adicionado à solução eletrolítica como reagente de sacrifício. Além de evitar a formação de espécies reativas de oxigênio, o ânion S²⁻ facilita a separação do exciton e, portanto, melhora a eficiência do sistema para a produção de hidrogênio. A mistura de sulfeto/sulfito reage na célula eletroquímica de acordo com as Equações 6 e 7.



No cátodo, a produção de H₂ ocorre como mostrado na Equação 8.



5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Síntese e Caracterização dos Nanotubos de TiO₂

5.1.1 Curvas de anodização

O crescimento dos nanotubos de TiO₂ pode ser monitorado através da curva de densidade de corrente versus tempo de anodização [16]. As Figuras 29 e 30 mostram as curvas de anodização adquiridas para as amostras de TiO₂ e Co-TiO₂ anodizadas a 40 e 60 V, respectivamente. Observa-se, para todas as curvas de anodização, os três estágios da formação dos nanotubos de TiO₂. No estágio (I), a densidade de corrente decresce rapidamente. Nessa etapa, ocorre a formação da camada passiva de óxido de titânio. No estágio (II), a densidade de corrente aumenta levemente. A formação de poros ou nucleação dos nanotubos ocorre nessa etapa. No estágio (III), a densidade de corrente volta a diminuir, porém com uma taxa mais lenta até atingir um estado estacionário. Isto é devido à corrente iônica nos sítios de nucleação e é responsável pelo aumento do comprimento dos nanotubos.

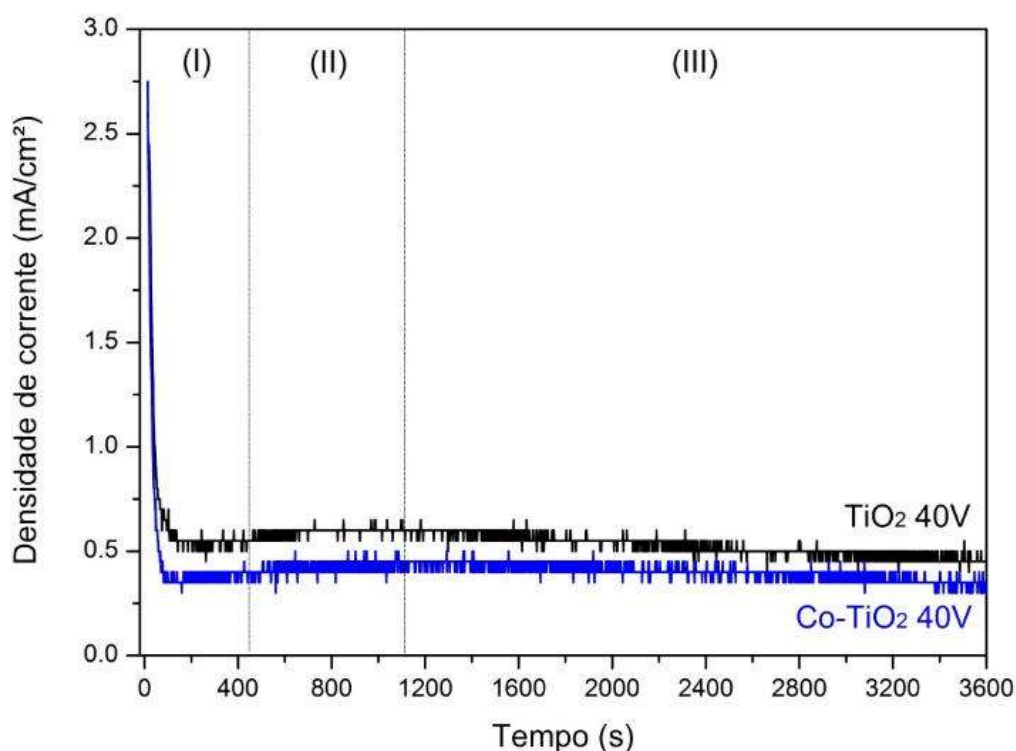


Figura 29: Curva de densidade de corrente versus tempo de anodização para as amostras anodizadas a 40 V, com e sem íons de cobalto no eletrólito.

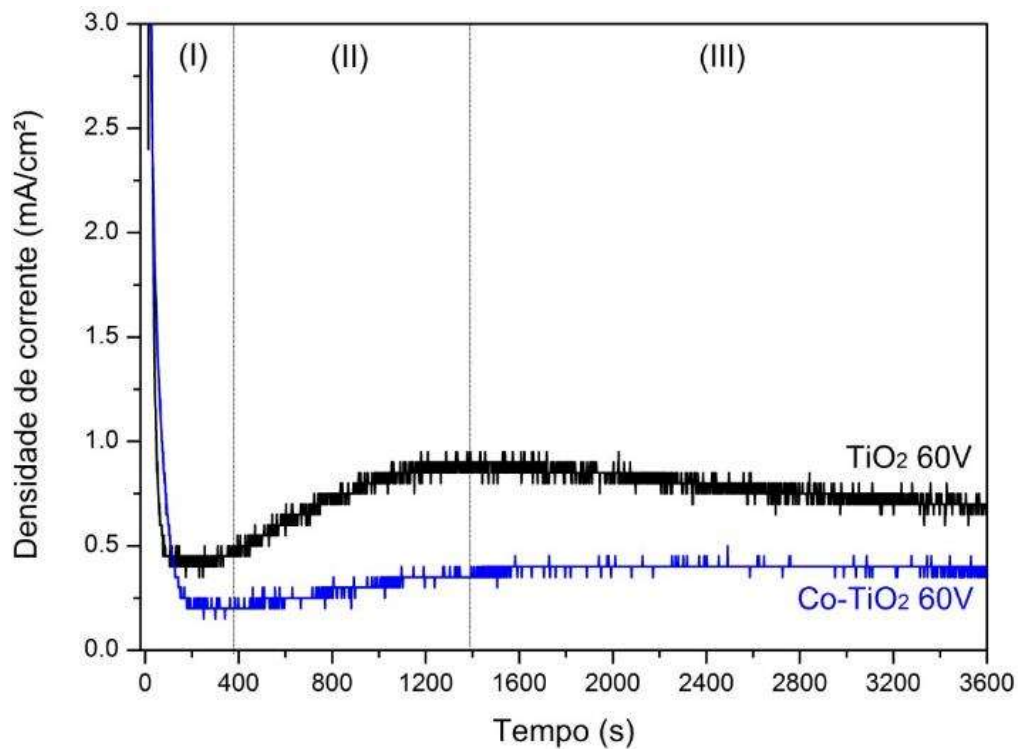


Figura 30: Curva de densidade de corrente versus tempo de anodização para as amostras anodizadas a 60 V, com e sem íons de cobalto no eletrólito.

5.1.2 Morfologia dos Nanotubos de Co-TiO₂

Análises de MEV foram realizadas para verificar a morfologia das estruturas obtidas. As imagens de MEV das amostras anodizadas a 40 e 60 V com a adição de íons de cobalto no eletrólito são mostradas na Figura 31. Observa-se a formação de nanotubos para ambos potenciais de anodização.

Os nanotubos preparados a 40 V (Figura 31a) apresentam uma superfície uniforme sem uma camada passiva (*nanograss*) sobre as estruturas. Por outro lado, a amostra obtida a 60 V (Figura 31c) possui uma camada amorfa na sua superfície. Esse tipo de camada passiva é comumente observada em nanotubos de TiO₂ anodizados em uma única etapa [92].

Como pode ser observada na vista lateral (Figura 31b) da amostra Co-TiO₂40V, a rede de nanotubos é altamente organizada e possui comprimento em torno de 2 µm. A amostra Co-TiO₂60V (Figura 31d) também apresenta uma rede de nanotubos de TiO₂ bem organizada, porém o comprimento dos nanotubos é maior, aproximadamente 4 µm.

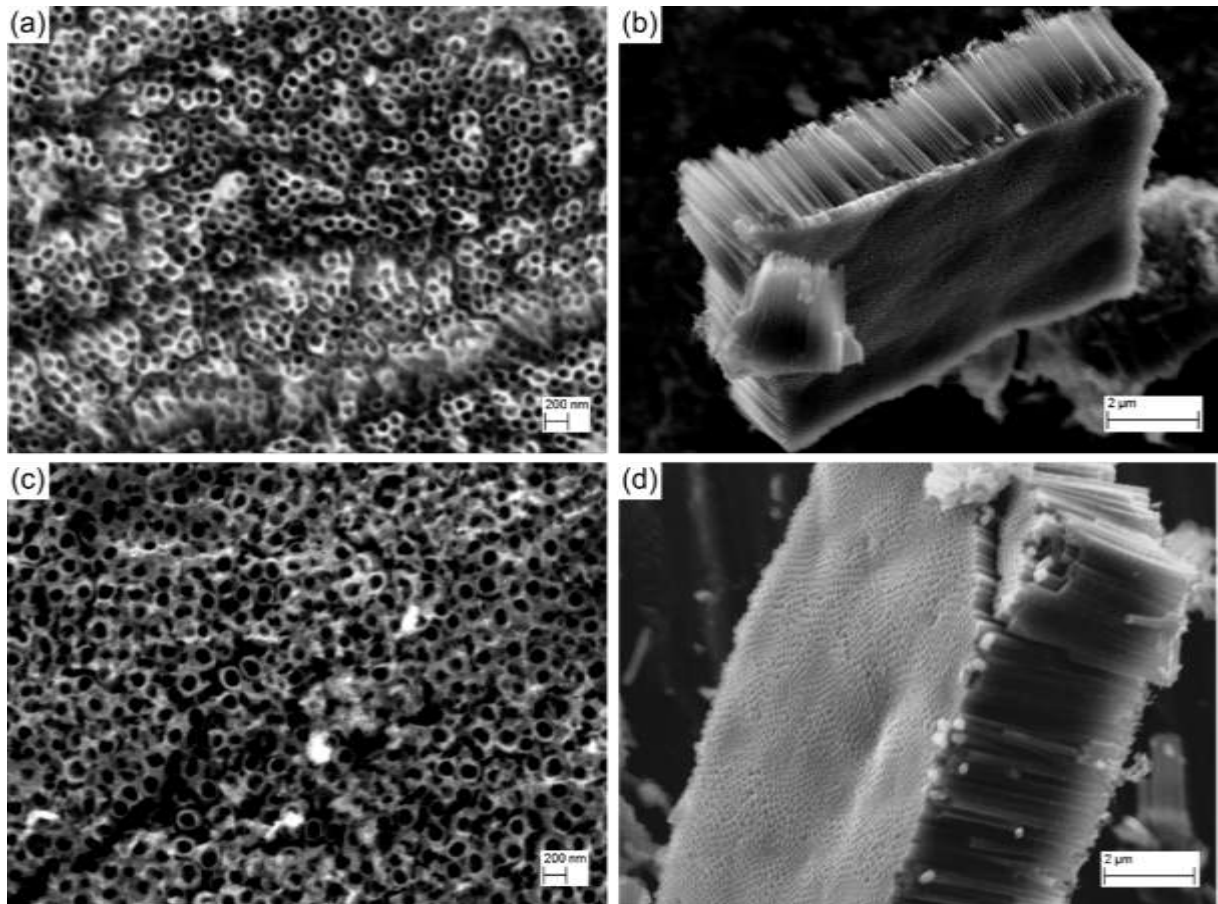


Figura 31: Imagens de MEV dos nanotubos de Co-TiO_2 dopados com cobalto anodizados em 40 V: (a) vista superior e (b) lateral; e anodizados em 60 V (c) vista superior e (d) lateral.

Observa-se que o potencial de anodização também influencia no diâmetro dos nanotubos. As amostras preparadas a 40 V apresentaram diâmetro médio de aproximadamente 150 nm, enquanto que as amostras anodizadas em potencial mais elevado tiveram diâmetros da ordem de 300 nm, ou seja, duas vezes maior. Esse aumento do diâmetro dos nanotubos com o aumento do potencial de anodização está de acordo com o que tem sido reportado na literatura [16].

5.1.3 Influência da Dopagem na Estrutura dos Nanotubos de TiO_2

As amostras foram submetidas a tratamento térmico e analisadas por DRX. A Figura 32 apresenta os difratogramas das amostras preparadas com e sem a adição de cobalto no eletrólito para as voltagens de anodização de 40 e 60 V. Os resultados mostram reflexões de TiO_2 na fase anatase (ICSD 71-1168, grupo espacial $I4_1/amd$,

n° 141) e de titânio (ICSD 01-1198, grupo espacial $P6_3/mmc$, n° 194). Provavelmente, as reflexões da folha de titânio são observadas devido à espessura reduzida das camadas anodizadas. Reflexões relacionadas ao cobalto não foram identificadas, sugerindo que não ocorreu a formação de uma segunda fase.

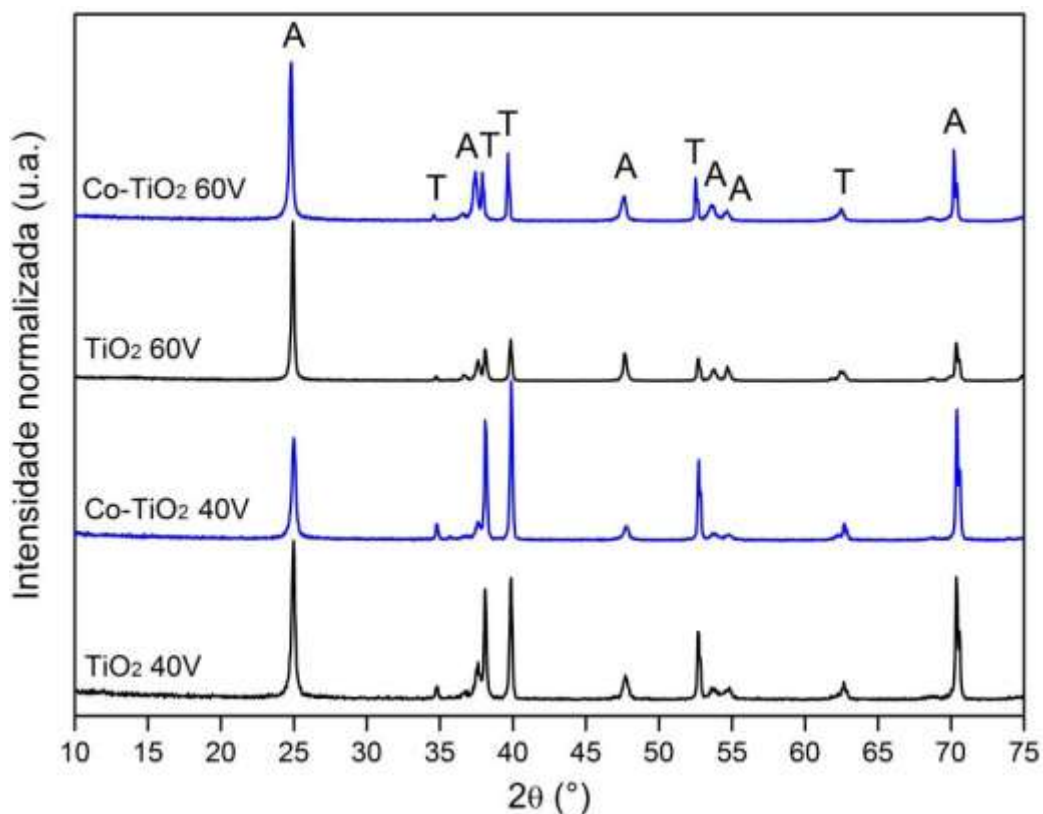


Figura 32: Difratogramas de raios X dos nanotubos de TiO₂ anodizados a 40 e 60 V, com e sem cobalto no eletrólito. Reflexões indicadas com A são referentes à fase anatase (I41/amd, n° 141) e T, a titânio (P63/mmc, n°194).

A principal reflexão da fase anatase (101) apresenta um pequeno desvio para menores valores de 2θ nas amostras preparadas com íons de cobalto no eletrólito, o que indica que o material possivelmente foi dopado [93]. A Figura 33 mostra um aumento dessa reflexão para as amostras anodizadas a 60 V com e sem cobalto no eletrólito.

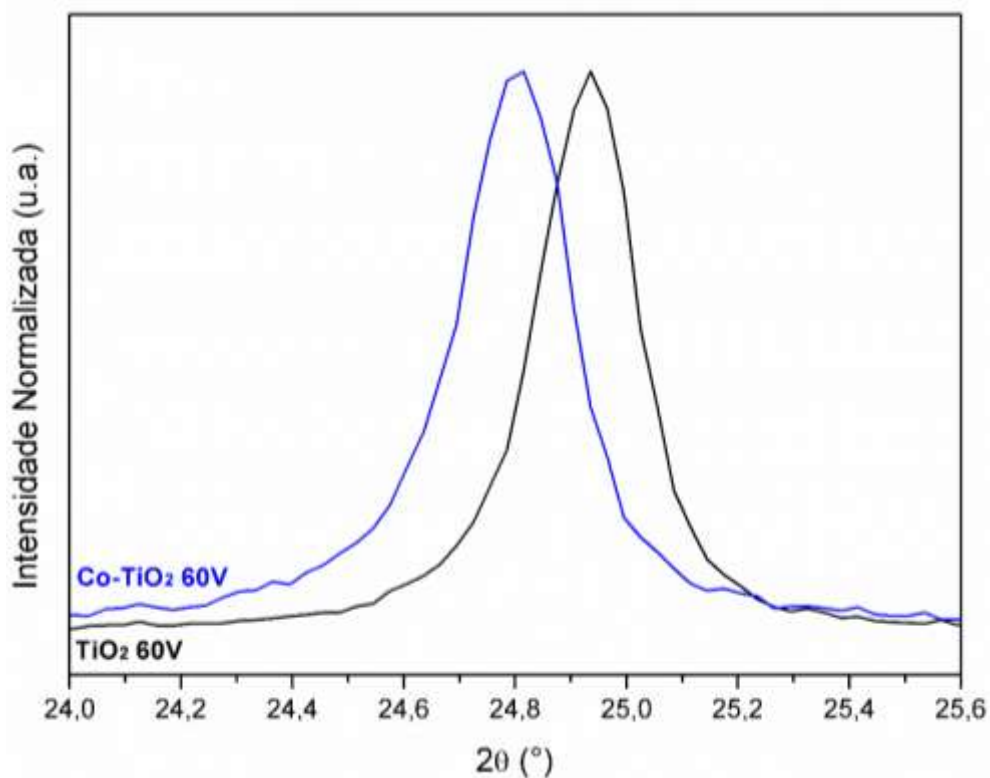


Figura 33: Região dos difratogramas de raios X mostrando a principal reflexão da fase anatase (101) para as amostras TiO₂60V e Co-TiO₂60V.

Com o objetivo de avaliar o efeito do cobalto na rede cristalina da anatase, os parâmetros de rede foram calculados para as amostras anodizadas a 40 e 60 V com e sem cobalto no eletrólito. Os valores calculados a partir do refinamento das estruturas pelo método Rietveld são mostrados na Tabela 4. Observa-se um alongamento na direção *c* para as amostras anodizadas com cobalto no eletrólito (Co-TiO₂40V e Co-TiO₂60V). Além disso, houve um encurtamento ao longo do eixo *a* para a amostra Co-TiO₂60V. Isso faz com que o volume da célula unitária da anatase seja menor para essa amostra. A redução de volume pode ser explicada pelo mecanismo de dopagem aliovalente, no qual a inserção do cobalto no sítio do titânio ocasiona a liberação de átomos de oxigênio para que a neutralidade elétrica seja mantida [94]. Com a liberação dos átomos de oxigênio são criadas vacâncias, que por sua vez, fazem com que ocorra a diminuição de volume da anatase. Por esse motivo também, é que houve o deslocamento na reflexão (101) da fase anatase, conforme mostrado na Figura 33.

Tabela 4: Parâmetros de rede e volumes de célula unitária obtidos a partir do refinamento Rietveld para as amostras anodizadas a 40 e 60 V com e sem cobalto no eletrólito.

Amostra	a (Å)	c (Å)	Volume (Å ³)
TiO ₂ 40V	3,783	9,479	135,6
Co-TiO ₂ 40V	3,783	9,484	135,7
TiO ₂ 60V	3,783	9,463	135,4
Co- TiO ₂ 60V	3,778	9,467	135,1

Os espectros Raman das amostras anodizadas a 40 e 60 V são apresentados nas Figuras 34 e 35, respectivamente. Observa-se que todas as amostras sintetizadas apresentam os seis modos Raman ativos referentes à fase anatase identificados por: E_{g(1)} (148 cm⁻¹), E_{g(2)} (198 cm⁻¹), B_{1g(1)} (395 cm⁻¹), A_{1g}/B_{1g(2)} (sobrepostos a 515 cm⁻¹) e E_{g(3)} (635 cm⁻¹). A presença do modo E_{g(2)}, que normalmente é difícil de detectar, evidencia o alto grau de cristalinidade das amostras anodizadas [95].

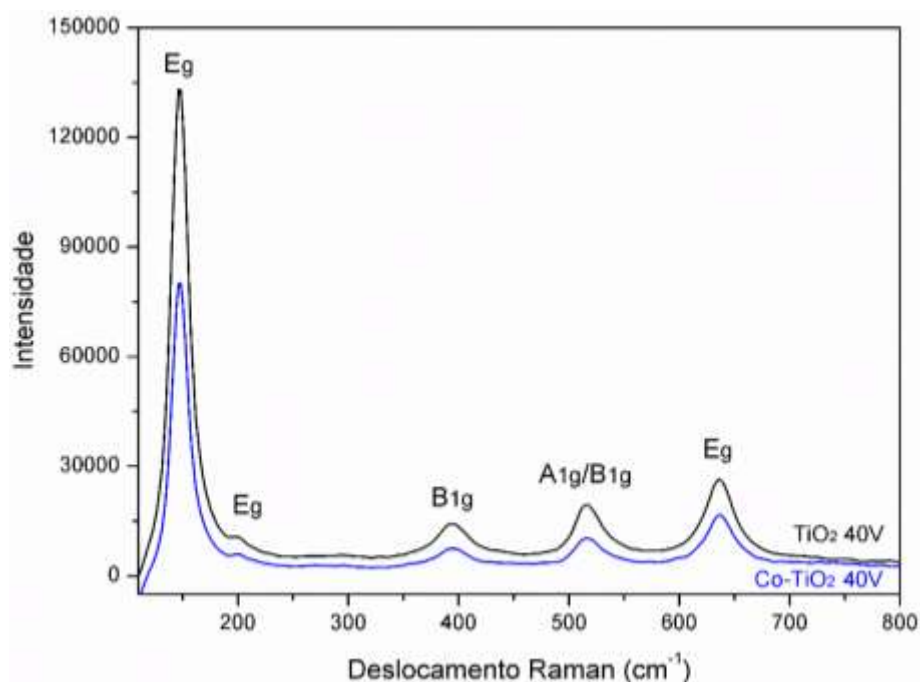


Figura 34: Espectros Raman das amostras TiO₂40 V e Co-TiO₂40V.

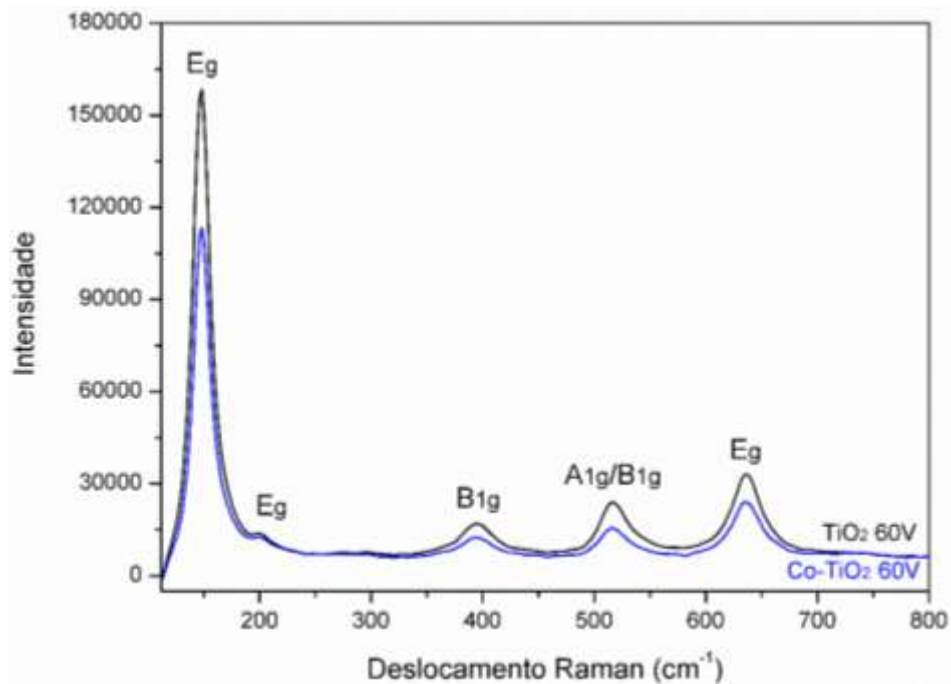


Figura 35: Espectros Raman das amostras TiO₂60 V e Co-TiO₂60V.

As amostras preparadas com a presença de íons de cobalto no eletrólito, para ambos potenciais de anodização, apresentam uma diminuição na intensidade dos modos Raman. Essa menor intensidade pode estar associada à desordem na rede induzida pela introdução de cobalto [96–98]. Outro aspecto que evidenciaria a dopagem com cobalto seria um desvio do modo $E_{g(1)}$. Esse modo vibracional tem sido associado ao aumento da densidade de vacâncias de oxigênio, como seria esperado no caso da dopagem com cobalto [94,99]. Porém, desvios no modo E_g não foram observados para ambos potenciais de anodização. As condições mais severas de um maior potencial aplicado podem ter criado vacâncias de oxigênio suficientes para que o efeito da inserção de cobalto fosse ofuscado [59].

5.1.4 Influência da Dopagem na Energia de *Band Gap*

A Tabela 5 apresenta os valores de *band gap* calculados para as amostras anodizadas com e sem cobalto no eletrólito. As amostras sintetizadas apresentaram *band gap* menor do que o valor reportado na literatura para a fase anatase, que é 3,2 eV [100]. Os valores também são menores do que os valores de *band gap* para nanopartículas de TiO₂ dopadas com cobalto obtidos por Jiang *et al.* [101].

Tabela 5: *Band gap* para as amostras anodizadas a 40 e 60 V com e sem cobalto no eletrólito.

Amostra	TiO ₂ 40V	Co-TiO ₂ 40V	TiO ₂ 60V	Co- TiO ₂ 60V
Band gap (eV)	2,83	2,64	2,89	2,88

A dopagem com cobalto resultou em uma diminuição do *band gap* para a amostra obtida no potencial de anodização de 40 V. No entanto, o mesmo comportamento não foi observado para a amostra anodizada a 60 V, onde os valores são praticamente iguais. As condições de síntese são mais severas para maiores potenciais de anodização e podem ter levado à formação de um maior número de vacâncias de oxigênio na estrutura da anatase. Esse maior número de vacâncias resulta em um reduzido *band gap*, mesmo para a amostra não dopada.

Considerando que o material inicialmente tinha uma alta densidade de vacâncias de oxigênio, a inserção de cobalto na fase anatase não afetou os nanotubos da mesma forma que aqueles preparados no potencial de anodização menor. Em outras palavras, o possível efeito da inserção de cobalto já havia atingido a saturação na amostra não dopada, anodizada a 60 V.

5.2 Síntese e Caracterização de NTC sobre Nanotubos de Co-TiO₂

5.2.1 Testes Preliminares para Definição dos Parâmetros de Síntese

Com o objetivo de sintetizar as nanoarquiteturas de nanotubos de TiO₂ e nanotubos de carbono, nanotubos de TiO₂ dopados com cobalto anodizados a 40 V foram empregados como substrato na síntese de CVD. Testes preliminares foram realizados para definir o melhor tempo de síntese. Amostras foram sintetizadas durante 10, 20 e 30 min em duas temperaturas de síntese, 700 e 800 °C.

A Figura 36a-c mostra as imagens de MEV das amostras sintetizadas a 700 °C nos três tempos. Nota-se nas regiões analisadas que a quantidade de NTCs cobrindo os nanotubos de TiO₂ praticamente não se altera para os tempos de 10 e 20 min e diminui para 30 min de síntese. A Figura 36d apresenta os espectros de Raman e os valores calculados de I_D/I_G . Observa-se em todas as amostras a presença dos modos característicos da fase anatase entre 100 e 700 cm⁻¹ e dos NTCs em 1342 cm⁻¹ (banda D) e 1598 cm⁻¹ (banda G). Nota-se que os valores de

I_D/I_G aumentam à medida que o tempo de reação aumenta, ou seja, a qualidade dos NTCs diminui.

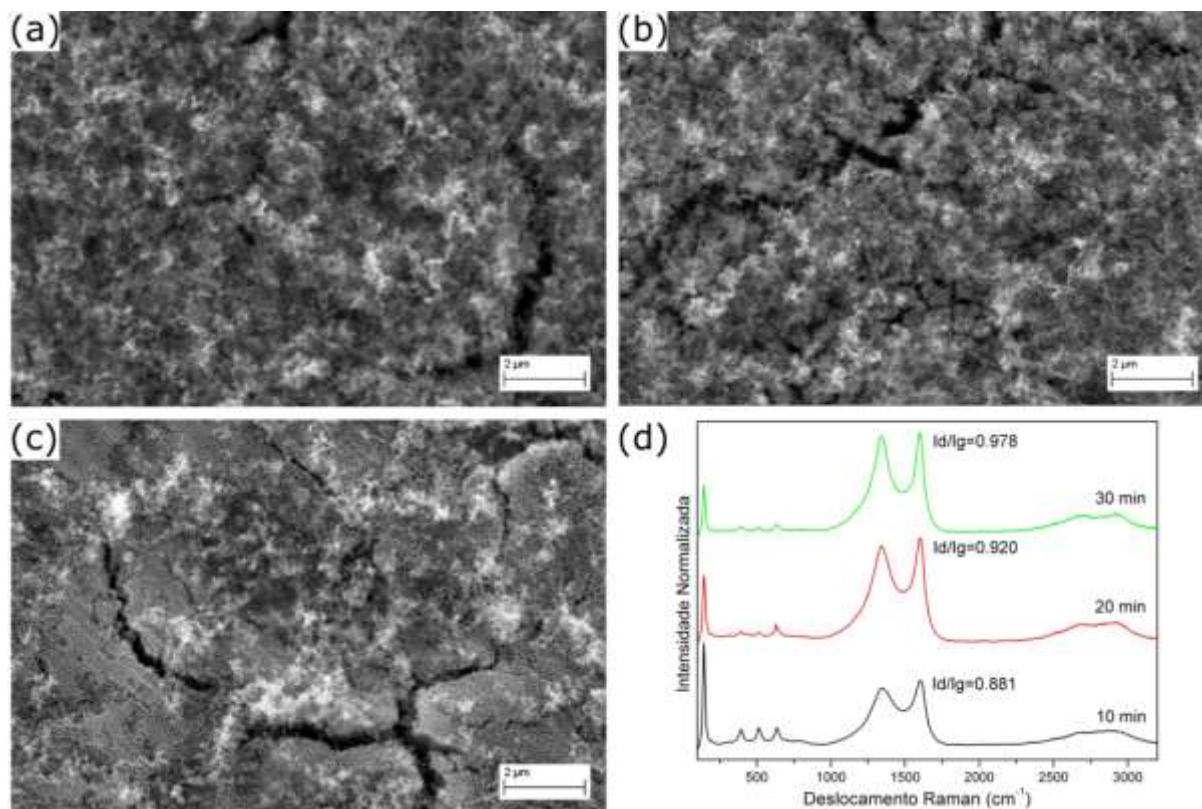


Figura 36: Imagens de MEV das amostras sintetizadas a 700 °C para os tempos de síntese de (a) 10, (b) 20 e (c) 30 min. (d) Espectros Raman das amostras sintetizadas.

Imagens de MEV das amostras sintetizadas a 800 °C nos três tempos são apresentadas nas Figuras 37a-c. Comportamento similar é observado para as amostras sintetizadas na temperatura de 800 °C no que diz respeito à quantidade de NTCs depositados na superfície dos nanotubos de TiO₂. Porém, nota-se deterioração dos nanotubos de TiO₂ para tempo de síntese de 20 minutos. Nos espectros Raman (Figura 37d), é possível observar a presença de modos ativos da fase rutilo em 144, 444 e 610 cm⁻¹ para as amostras sintetizadas por 20 e 30 min. Ou seja, para maiores tempos de síntese, constatou-se a mudança de fase de anatase para rutilo. Também se observa o grande aumento dos valores de I_D/I_G para maiores tempos de síntese na temperatura de 800 °C. Em outras palavras, os NTCs sintetizados nessa temperatura e por mais tempo apresentam mais defeitos na sua estrutura.

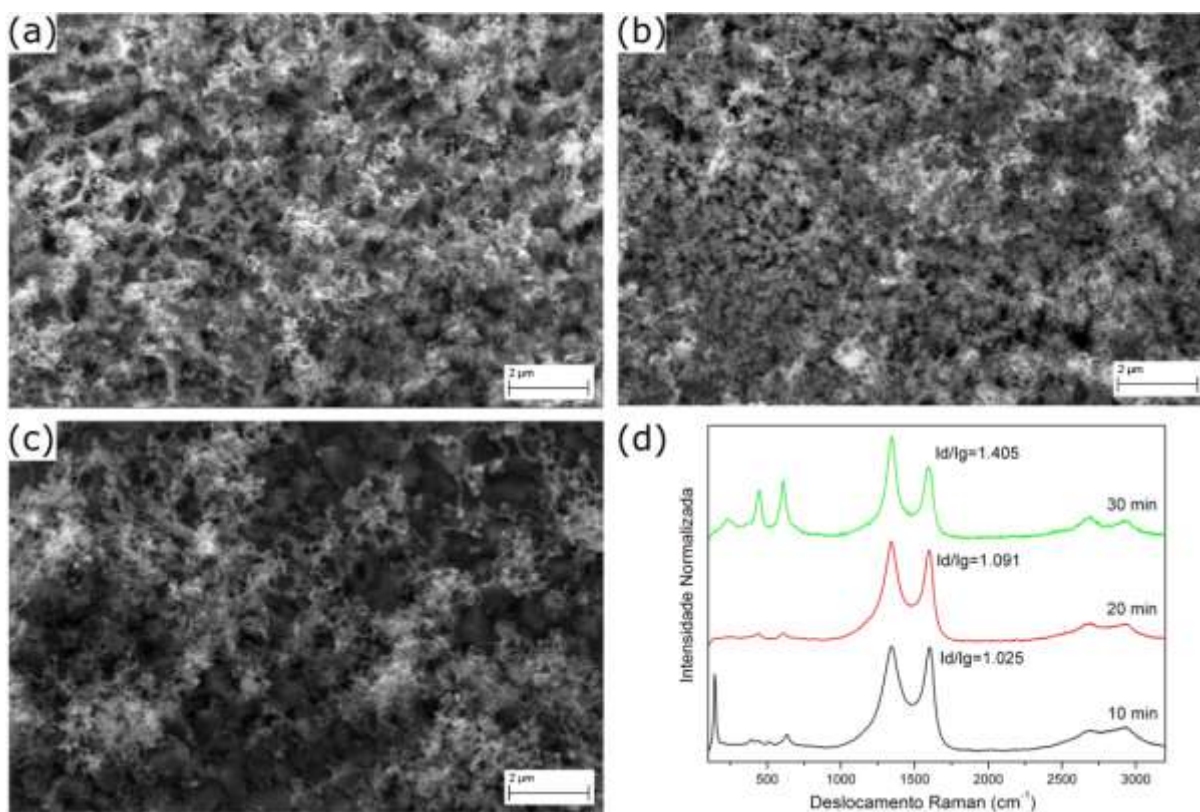


Figura 37: Imagens de MEV das amostras sintetizadas a 800 °C para os tempos de síntese de (a) 10, (b) 20 e (c) 30 min. (d) Espectros Raman das amostras sintetizadas.

Assim, os resultados dos testes preliminares mostraram que o tempo de síntese de 10 min é mais adequado, pois as amostras apresentaram boa deposição de NTCs, mantiveram a estrutura dos nanotubos de Co-TiO₂, e a fase de TiO₂ obtida foi a anatase. Dessa forma, o tempo de 10 minutos foi definido como tempo padrão para as sínteses posteriores.

5.2.2 Influência da Temperatura na Morfologia e Estrutura das Nanoarquiteturas

A Figura 38 mostra as imagens de FEG-MEV das amostras sintetizadas em diferentes temperaturas, utilizando como substrato os nanotubos de Co-TiO₂ anodizados a 40 V. É possível observar que o método foi bem-sucedido para a produção de NTCs e que a temperatura da síntese por CVD tem uma grande influência na quantidade de NTCs produzidos. As amostras obtidas a 650 e 700 °C

(Figura 38a-b) apresentam uma pequena quantidade de NTCs. Por outro lado, a amostra preparada a 750 °C (Figura 38c) apresenta a cobertura superficial com NTCs mais homogênea entre todas as temperaturas estudadas. As nanoestruturas de carbono são mais aglomeradas quando preparadas a 800 e 850 °C (Figuras 38d-e). A quantidade de NTCs sobre o substrato aparentemente aumenta à medida que a temperatura de síntese aumenta.

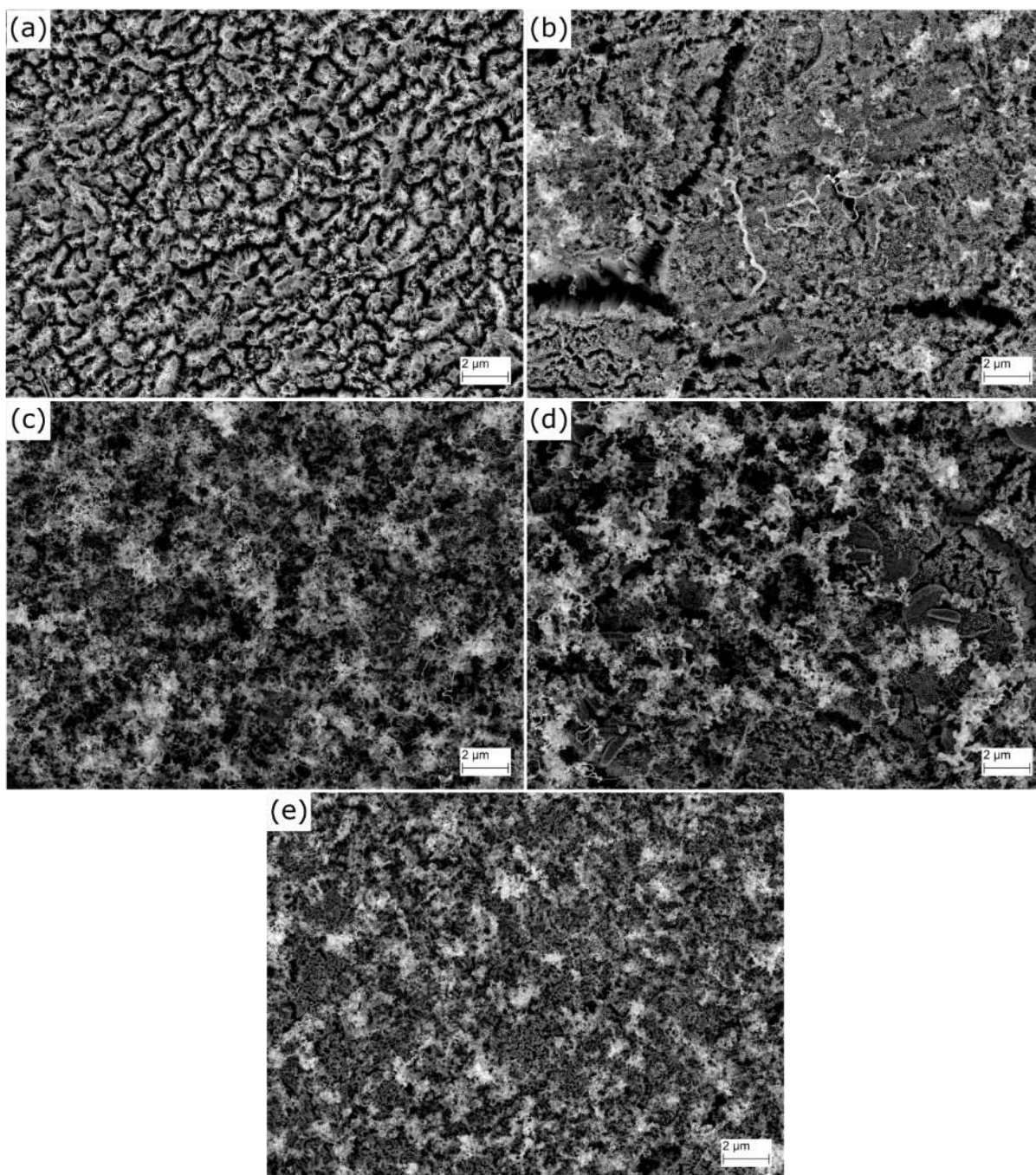


Figura 38: Imagens de FEG-MEV das amostras de Co-TiO₂/40V/NTC sintetizadas nas temperaturas de (a) 650 °C, (b) 700 °C, (c) 750 °C, (d) 800 °C e (e) 850 °C.

As imagens de FEG-MEV em alta magnificação da vista de topo das amostras sintetizadas a 650, 750 e 850 °C são mostradas na Figura 39. Partículas esféricas de carbono amorfo podem ser vistas a 650 °C (Figura 39a). Isso sugere que, em baixas temperaturas de síntese, não há energia suficiente para a nucleação e crescimento dos NTCs. As partículas de carbono amorfo não são observadas para temperaturas mais altas (Figuras 39b-c). A amostra obtida a 750 °C (Figura 39b) apresenta um arranjo de nanotubos de Co-TiO₂ bem formado sob os NTCs. No entanto, os nanotubos de Co-TiO₂ são praticamente destruídos a 850 °C (Figura 39c).

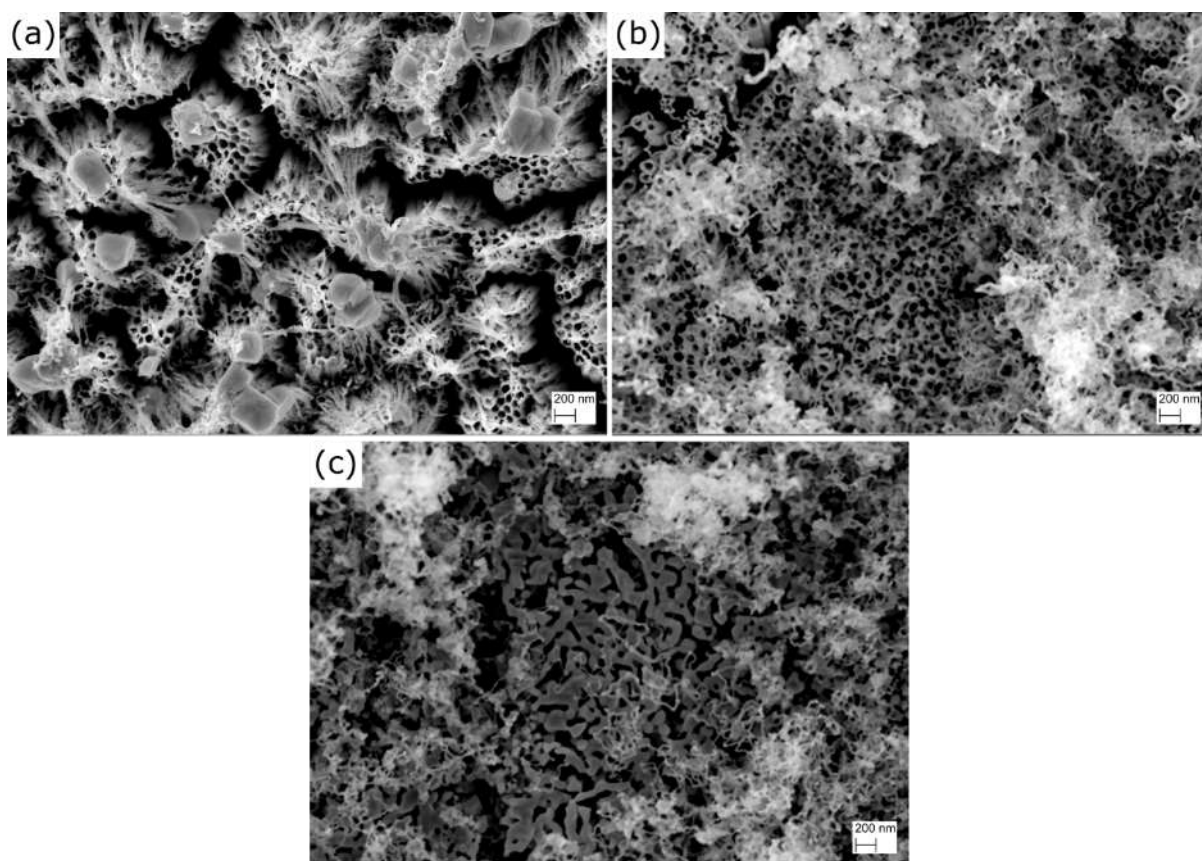


Figura 39: Imagens de FEG-MEV em alta magnificação da vista de topo das amostras de Co-TiO₂/NTC sintetizadas nas temperaturas de (a) 650 °C, (b) 750 °C e (c) 850 °C.

A Figura 40 mostra que a temperatura de síntese afeta a morfologia do arranjo de TiO₂. Os nanotubos de titânia são observados para a amostra sintetizada a 650 °C (Figura 40a). Camadas de estratificação podem ser vistas ao longo dos nanotubos de Co-TiO₂, também conhecida como morfologia do tipo bambu [102].

Segundo Roy *et al.* [16], esses nanotubos com morfologia do tipo bambu apresentam áreas superficiais mais altas do que os nanotubos regulares de TiO_2 . Uma fina camada (aproximadamente 400 nm) também pode ser vista na base dos nanotubos de Co-TiO_2 , provavelmente relacionada com o aparecimento da fase rutilo do TiO_2 . Essa formação é provavelmente devido à oxidação térmica do substrato (folha de titânio) para rutilo [16]. No entanto, os nanotubos de TiO_2 são completamente degradados para a amostra sintetizada a 850 °C (Figura 40b). A formação de rachaduras na superfície da amostra também é identificada. Essas rachaduras podem ser explicadas pela contração da rede cristalina que ocorre na transformação da fase de TiO_2 , uma vez que a transição anatase/rutilo envolve uma redução do eixo c e uma contração do volume da célula unitária de aproximadamente 8% [103]. Além disso, nanoestruturas de carbono não são formadas ao longo da área fraturada, embora sejam observadas em regiões onde os nanotubos de Co-TiO_2 não estão totalmente degradados. Este resultado é uma boa indicação de que o rutilo não possui a capacidade de catalisar a produção de NTC. Nanoestruturas de carbono podem ser formadas durante a transição de fase, com o cobalto saindo da célula unitária da anatase.

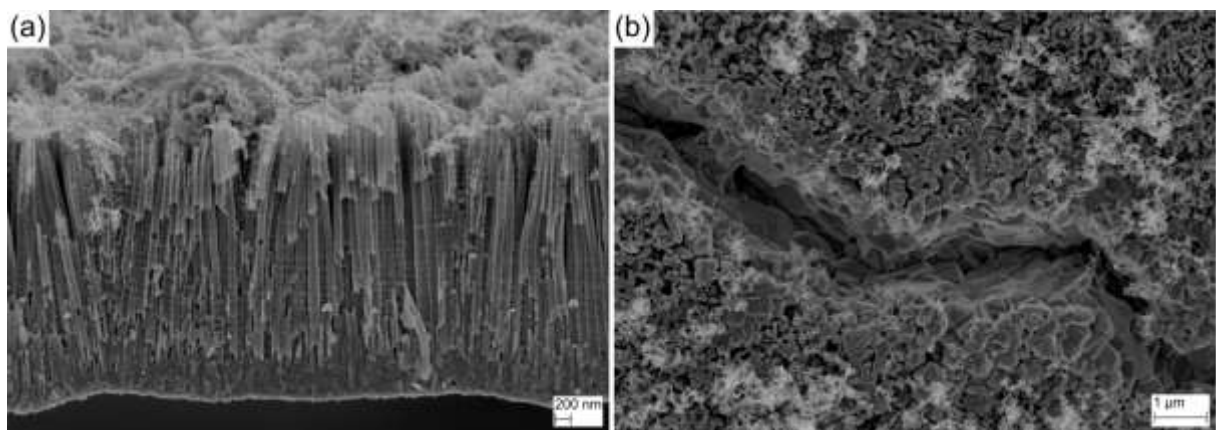


Figura 40: Imagens de FEG-MEV (a) da vista lateral da amostra sintetizada 650 °C e (e) da vista superior da amostra sintetizada a 850 °C.

A fim de avaliar a influência do potencial de anodização do substrato na obtenção das nanoarquiteturas $\text{Co-TiO}_2/\text{NTC}$, os nanotubos de $\text{Co-TiO}_2/60\text{V}$ foram também utilizados como substrato na síntese CVD. A Figura 41 mostra as imagens de MEV das amostras sintetizadas em diferentes temperaturas. Similarmente às

amostras sintetizadas com o substrato Co-TiO₂40V, observou-se a dependência da quantidade de NTCs depositados com o aumento da temperatura de síntese. Entretanto, as amostras apresentaram alterações significativas na sua forma final, prejudicando a realização de sua caracterização por DRX e aplicação nos ensaios de fotocorrente. Pode-se observar nas imagens fotográficas (Figura 42) que a amostra TiO₂60/NTC750 (Figura 42b) apresenta grande deformação se comparada a amostra TiO₂40/NTC750 (Figura 42a). Isso pode ser justificado por uma maior tensão nos nanotubos anodizados a 60 V, que possuem diâmetro maior do que os nanotubos anodizados a 40 V.

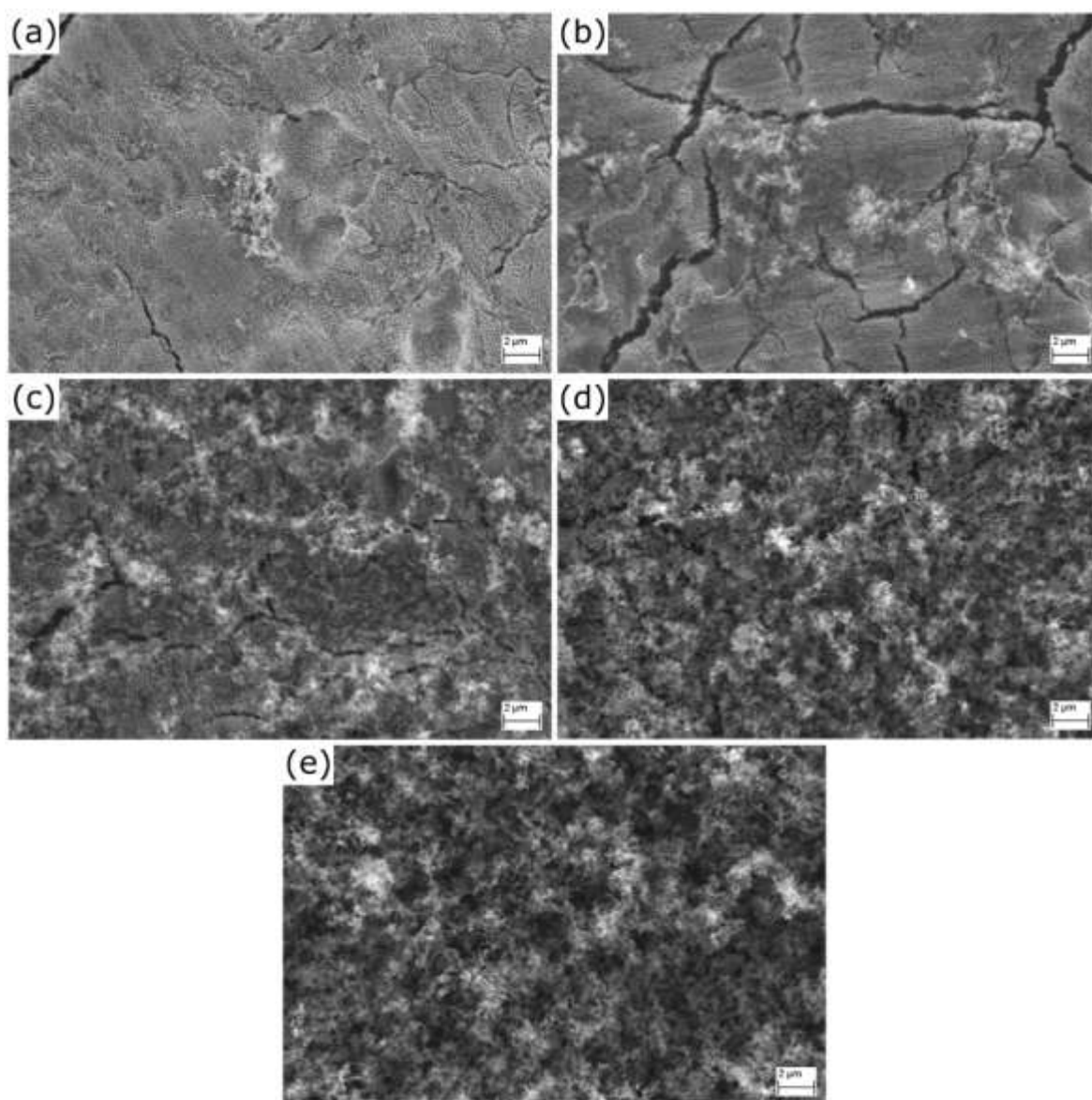


Figura 41: Imagens de MEV da vista superior das amostras de Co-TiO₂60V/NTC sintetizadas nas temperaturas de (a) 650 °C, (b) 700 °C, (c) 750 °C, (d) 800 °C e (e) 850 °C.

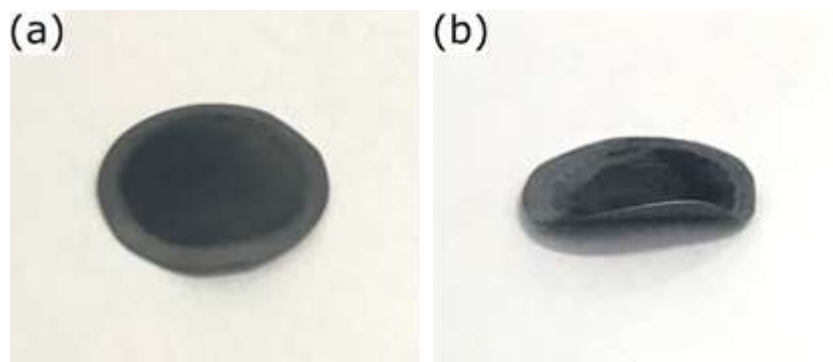


Figura 42: Imagens fotográficas das amostras (a) $\text{TiO}_2/40/\text{NTC750}$ e (b) $\text{TiO}_2/60/\text{NTC750}$.

Análises de DRX foram realizadas para avaliar a influência da temperatura de síntese na estrutura das nanoarquiteturas. Os difratogramas das amostras após CVD são apresentadas na Figura 43. As reflexões características das fases anatase (ICSD 71-1168, grupo espacial $I4_1/amd$, n° 141) e rutilo (ICSD 76-0324, grupo espacial $P4_2/mnm$, n° 1136) são observadas em 25° e 27° , respectivamente. Reflexões da folha de titânio (ICSD 01-1197, grupo espacial $P6_3/mmc$, n°194) também podem ser identificadas, devido a pequena espessura da camada de TiO_2 anodizado e das nanoestruturas de carbono crescidas por CVD. A reflexão de estruturas gráficas deveria ser observada em $2\theta = 26^\circ$ [104]. Entretanto, essa reflexão característica não é observada nos difratogramas por causa da elevada intensidade das reflexões da fase titânia relacionadas à alta cristalinidade dos nanotubos de TiO_2 .

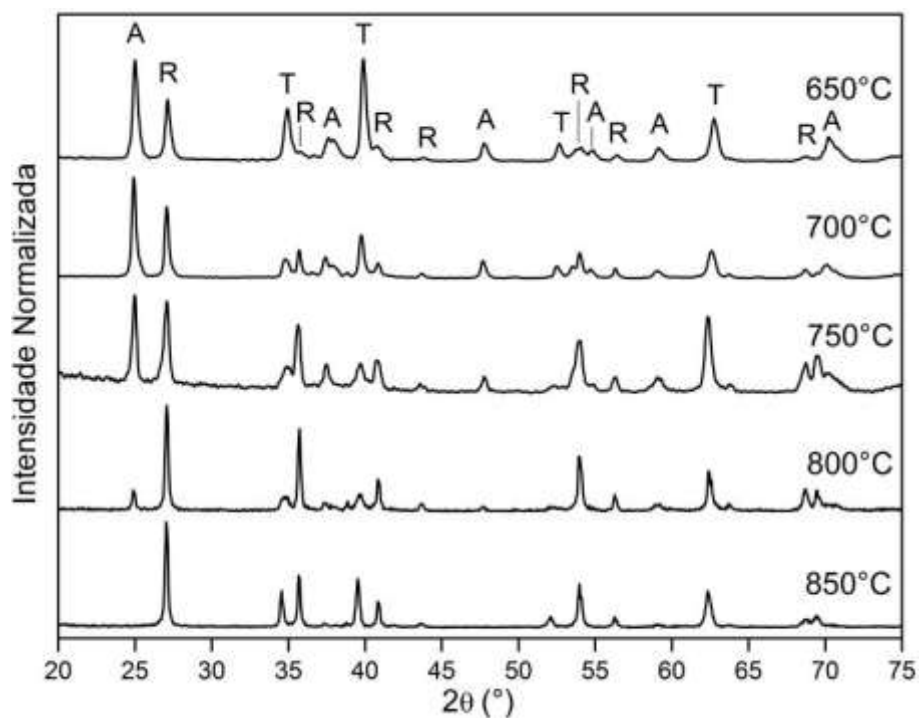


Figura 43: DRX das amostras obtidas a diferentes temperaturas de síntese CVD utilizando como substrato amostras de Co-TiO₂ anodizadas a 40 V. Reflexões indicadas com A são referentes à fase anatase (I41/amd, n° 141), R a rutilo (P42/mnm, n° 136), e T a titânio (P6₃/mmc, n°194).

As medidas de DRX mostradas na Figura 43 indicam que, à medida que a temperatura de síntese aumenta, a intensidade dos sinais de difração de anatase (101) diminui, enquanto que a das reflexões de rutilo (110) aumenta. As condições em que a anatase é convertida em rutilo dependem de muitas variáveis, incluindo a presença de dopantes e a atmosfera usada durante o tratamento térmico [105–107]. Promotores de transformação de fase (tal como cobalto) e atmosferas redutoras (por exemplo, hidrogênio) podem aumentar o número de vacâncias de oxigênio na rede da anatase, promovendo a transformação de fase anatase/rutilo [52]. Dessa forma, a sinergia entre a presença de cobalto e a atmosfera empregada levou a tempos mais curtos do que seria esperado para a completa transição anatase/rutilo [108,109].

A transformação de fase também pode ser observada na análise de espectroscopia Raman. A Figura 44 mostra os espectros obtidos para as amostras após CVD que utilizaram como substrato os nanotubos de Co-TiO₂ anodizados a 40 V. Os espectros Raman das amostras exibem os modos característicos do TiO₂ na faixa de 100 a 700 cm⁻¹. A fase anatase possui seis modos ativos em Raman: $E_{g(1)}$

(144 cm^{-1}), $E_{g(2)}$ (198 cm^{-1}), $B_{1g(1)}$ (394 cm^{-1}), $A_{1g}/B_{1g(2)}$ (sobrepostos a 512 cm^{-1}), e $E_{g(3)}$ (635 cm^{-1}) [108], que estão presentes nas amostras sintetizadas entre $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. As amostras obtidas a $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ também apresentam evidências de dois modos, um a 444 cm^{-1} (E_g) e outro a 610 cm^{-1} (A_{1g}), atribuídos à fase rutilo [108]. Apenas os modos ativos relacionados à fase rutilo (a 144 , 444 e 610 cm^{-1}) são observados para a amostra preparada em $850\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Além dos modos Raman ativo do TiO_2 , foram observadas a banda D (1342 cm^{-1}) e a banda G (1598 cm^{-1}), modos característicos de nanotubos de carbono. A banda G origina-se da natureza gráfica dos NTCs, enquanto a banda D está relacionada a defeitos na estrutura dos NTCs (por exemplo, vacâncias, dopantes, extremidades de tubos e impurezas carbonosas, como carbono amorfo) [80,110,111]. O aparecimento da banda D é também uma indicação de que as estruturas sintetizadas são nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPM) [112].

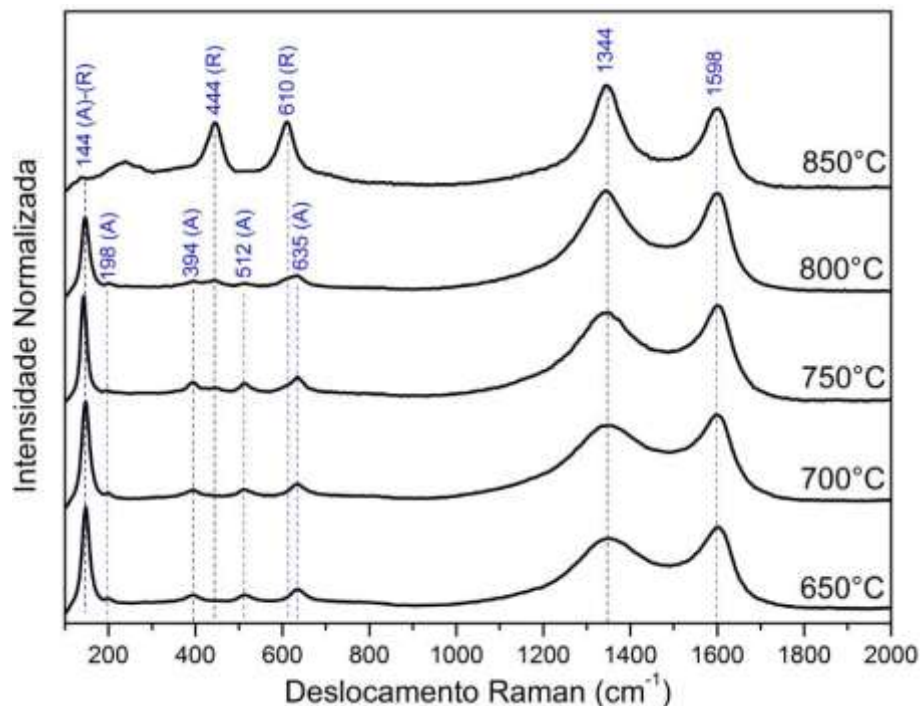


Figura 44: Espectros de Raman das amostras preparadas em diferentes temperaturas de síntese CVD utilizando como substrato as amostras anodizadas a 40 V. Modos Raman ativos indicados com A referem-se à fase anatase e com R à fase rutilo.

A densidade de defeitos na estrutura dos NTCs é calculada pela razão entre as intensidades da banda *D* e *G* (I_D/I_G) [112]. A variação de I_D/I_G com a temperatura é apresentada na Figura 45. Um pequeno aumento na relação I_D/I_G foi observado com um aumento inicial na temperatura de CVD de 650 °C ($I_D/I_G=0,87$) para 750 °C ($I_D/I_G=0,92$). O maior valor de I_D/I_G ocorreu para as amostras sintetizadas em 850 °C ($I_D/I_G=1,28$). Os valores de I_D/I_G obtidos revelam que os NTCs crescidos a partir dos substratos de nanotubos de Co-TiO₂ apresentam uma estrutura gráfica com defeitos. Resultados similares são reportados na literatura para o uso de cobalto como catalisador na síntese de NTCPM por síntese CVD [82,113,114].

O aumento dos valores de I_D/I_G revela que a cristalinidade dos NTCs produzidos diminui com o aumento da temperatura de síntese. Comportamento similar é observado na literatura para compósitos de NTC/TiO₂ após tratamento térmico [115]. A transição de fase anatase/rutilo é supostamente responsável por esse efeito. Como as nanoestruturas de carbono estão intimamente conectadas ao substrato de TiO₂, as tensões associadas à contração da célula unitária do TiO₂ devem ser transmitidas aos NTCs. Como resultado, observa-se um aumento na distorção da rede dos NTCs, e conseqüentemente, na razão I_D/I_G .

A Figura 45 também mostra a quantificação da proporção de fases dada em termos da fração de anatase (x_A) calculada através do método de Spurr e Myers [90]. Uma leve diminuição na fração de anatase (x_A) é observada com um aumento inicial na temperatura de CVD de 650 °C ($x_A = 0,55$) para 700 °C ($x_A = 0,53$). Para a amostra obtida a 750 °C, x_A é aproximadamente 0,47. Essa amostra apresenta maior cobertura superficial pelos nanotubos de carbono, mantendo intacto o conjunto de nanotubos de TiO₂, de acordo com as imagens de FEG-MEV (Figuras 38c e 39b). Uma redução significativa em x_A ocorre a 800 °C ($x_A = 0,14$). A transição de fase completa pode ser vista a 850 °C, onde x_A é zero.

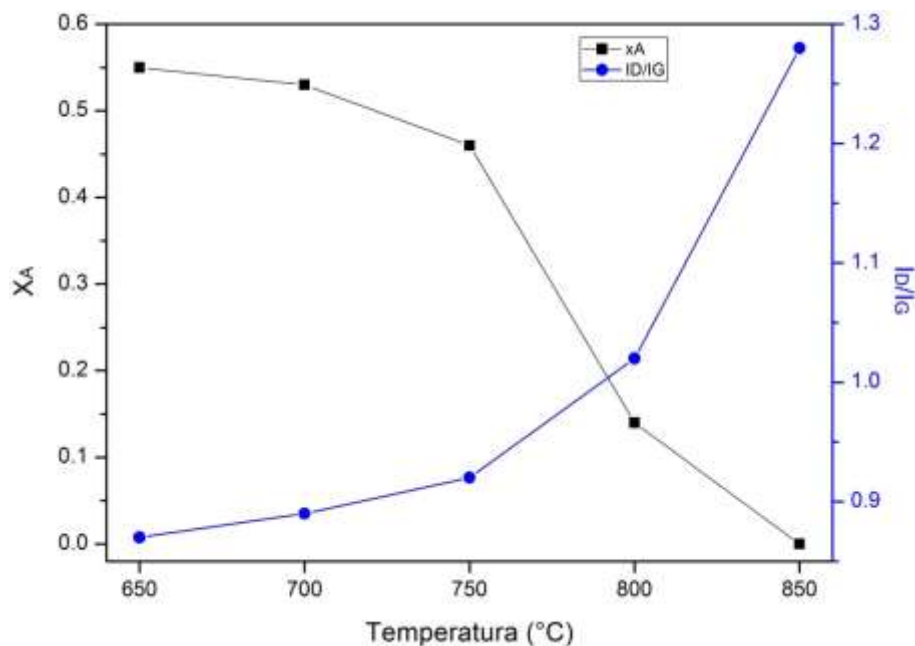


Figura 45: Valores de I_D/I_G e quantificação da proporção de fases (x_A) das amostras sintetizadas por CVD empregando como substrato os nanotubos de Co-TiO₂ anodizados a 40 V.

A qualidade e a estrutura dos NTCs foram analisadas por microscopia eletrônica de transmissão (MET). As imagens por MET (Figura 46) confirmam que as estruturas nanotubulares observadas na Figura 38 são de fato NTCs. Os NTCs têm diâmetros menores que 50 nm. A estrutura dos nanotubos (Figura 46) e as análises de Raman (Figura 44) indicam que os NTCs são nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPM).

Na amostra sintetizada a 800 °C (Figura 46c), partículas alongadas dentro dos nanotubos podem ser vistas, indicando que o mecanismo de crescimento dos NTCs é do tipo *tip-growth*. A parede dos nanotubos fica mais desordenada com o aumento da temperatura (Figura 46d). Esse resultado está em boa concordância com os valores de I_D/I_G (Figura 45).

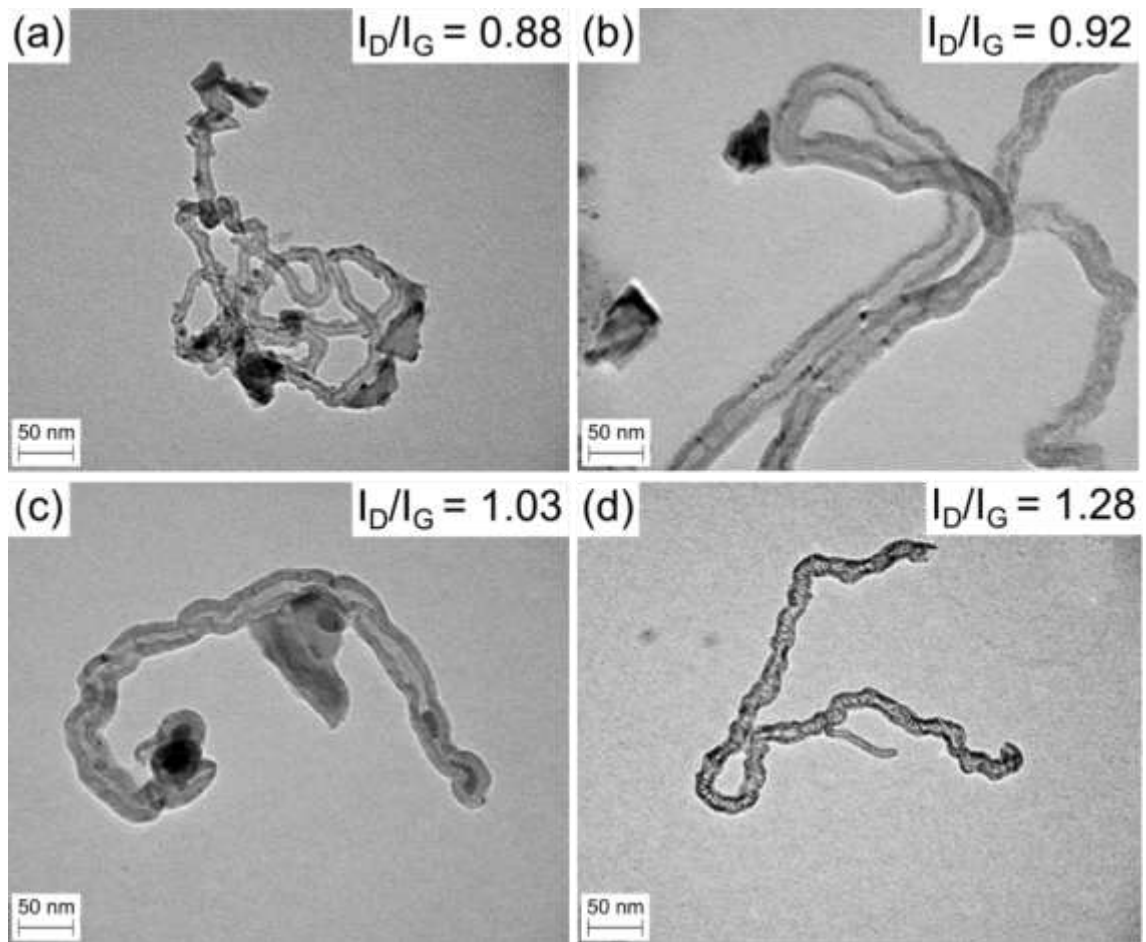


Figura 46: Imagens por MET dos NTCs sintetizados a (a) 700 °C, (b) 750 °C, (c) 800 °C, e (d) 850 °C.

As Figuras 46a-c também revelam a presença de partículas ao longo dos NTCs, que foram separadas da superfície do catalisador. A presença dessas partículas é devida à preparação da amostra para a análise de MET, onde os NTCs provavelmente se destacaram dos nanotubos de TiO_2 . Isso sugere que os nanotubos de NTCs e $Co-TiO_2$ estão fortemente conectados.

5.2.3 Mecanismo de Crescimento dos Nanotubos de Carbono

Com base nos resultados apresentados, propõe-se um mecanismo para o crescimento de NTCs sobre os nanotubos de TiO_2 dopados com cobalto. Em baixas temperaturas de síntese, o cobalto está fortemente ligado aos nanotubos de TiO_2 . Portanto, o dopante não está inteiramente disponível para ser ativado pela ação de H_2 durante a síntese CVD. No processo de CVD, o hidrogênio é usado

principalmente para reduzir as partículas de catalisador oxidado como um pré-tratamento [116]. Durante a síntese, o H_2 também remove as impurezas da superfície do catalisador; estendendo sua atividade. O mecanismo proposto é que o H_2 penetra uma fina camada na ponta dos nanotubos de TiO_2 e ativa o dopante. Além disso, o H_2 auxilia a transição de fase anatase/rutilo. Essa transformação ocorre à medida que a temperatura de síntese aumenta, conforme mostrado nas análises de DRX (Figura 43) e Raman (Figura 44). A transição de fase do TiO_2 é uma transformação reconstrutiva, que envolve uma contração do eixo c e uma redução de volume da célula unitária de quase 8% [103]. Com a reorganização da estrutura do TiO_2 durante a fase de transição, os íons cobalto são liberados da célula unitária e estão disponíveis para catalisar o crescimento dos NTCs. Tal fenômeno também pode ser observado nas imagens do FEG-MEV (Figura 38), que indicam claramente que a quantidade de NTCs sobre o substrato aumenta à medida que a transformação de fase ocorre. Em resumo, a transformação anatase/rutilo tem papel fundamental na síntese das nanoarquiteturas de $Co-TiO_2/NTC$.

5.3 Comportamento Fotoeletroquímico

Dada a potencial aplicação das estruturas sintetizadas como materiais fotoativos, seu comportamento fotoeletroquímico foi avaliado via voltametria linear (Figura 47). As curvas de fotocorrente das nanoarquiteturas de $Co-TiO_2/NTC$ mostram um crescimento da densidade de corrente à medida que aumenta a temperatura de síntese CVD, até a temperatura de 800 °C. Entretanto, observa-se um decréscimo na densidade de corrente para a amostra sintetizada a 850 °C ($Co-TiO_2/NTC_{850}$), possivelmente devido à sinterização dos nanotubos de $Co-TiO_2$ e completa transição de fase anatase/rutilo. Alguns autores afirmam que a separação e transporte de cargas podem ser mais efetivos para amostras que apresentam mistura das fases cristalinas anatase e rutilo [31,69]. Porém, com o aumento da temperatura de tratamento térmico e, conseqüentemente, transição de fase do TiO_2 para rutilo, o desempenho fotoeletroquímico decresce.

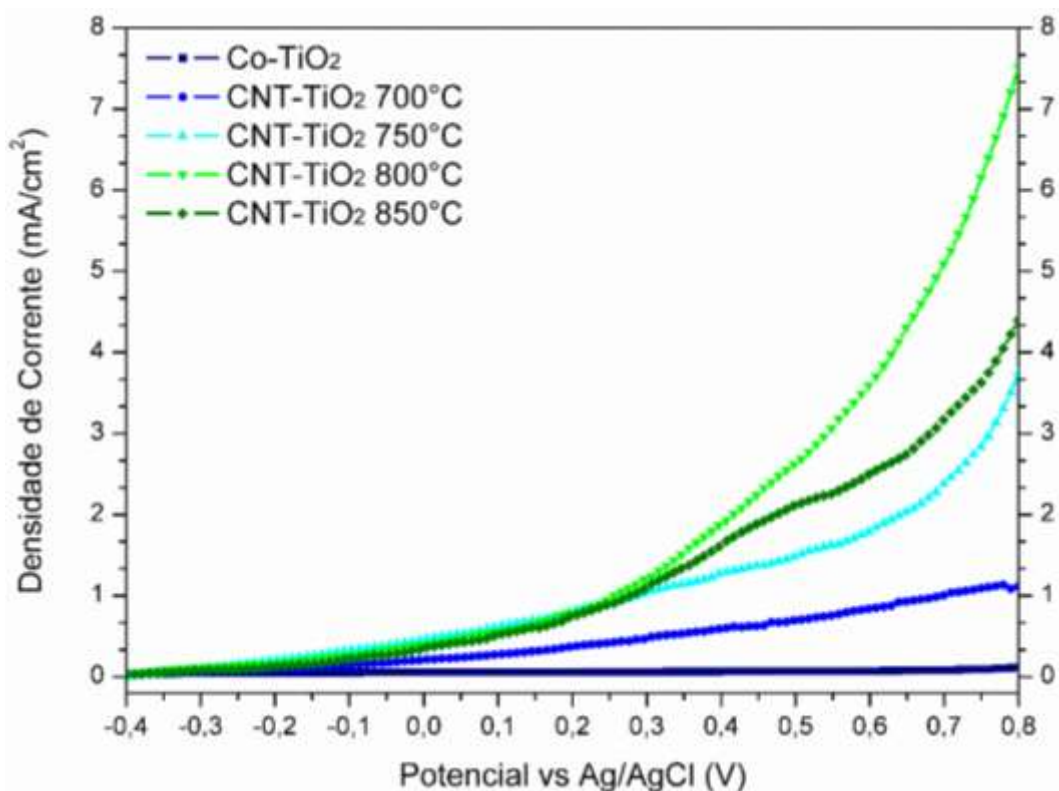


Figura 47: Curvas de fotocorrente dos nanotubos de Co-TiO₂ anodizados a 40 V e das nanoarquiteturas de Co-TiO₂/NTC, sintetizadas por CVD a temperaturas entre 700 e 850 °C.

A Figura 48 mostra a densidade de corrente desenvolvida pela amostra de nanotubos de Co-TiO₂40V (curva azul) e pela nanoarquitetura de Co-TiO₂/NTC sintetizada por CVD a 750 °C (curva preta). A curva da amostra TiO₂40/NTC750 é mostrada em detalhe, pois a mesma apresentou boa cobertura superficial com NTC, assim como, baixo valor de I_D/I_G e integridade estrutural. O formato quadrado de ambas as curvas é característico de sistemas com taxas de recombinação lentas, o que é uma melhoria quando comparado ao TiO₂ *bulk*.

A amostra Co-TiO₂40V apresentou uma densidade de corrente de aproximadamente 0,04 mA/cm² a 0,4 V. A adição de nanotubos de carbono melhorou o desempenho da fotocorrente. Exceto para baixos potenciais (menos de -0,35 V), a amostra de TiO₂40/NTC750 produziu maior densidade de corrente do que a amostra de Co-TiO₂40V. A diferença entre o desempenho da fotocorrente das duas amostras aumenta exponencialmente à medida que o potencial aumenta. Por exemplo, para o caso de 0,4 V, a amostra TiO₂40/NTC750 apresenta uma densidade de corrente 25 vezes maior (1,02 mA/cm²) do que a da amostra de Co-TiO₂40V.

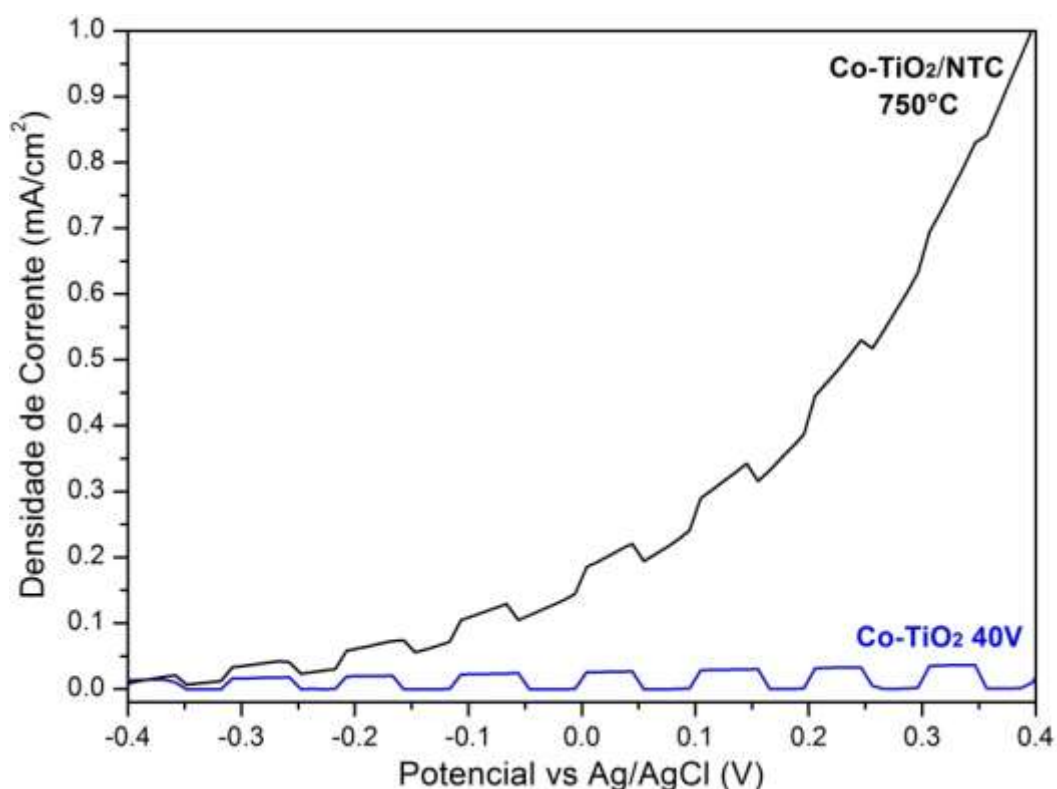


Figure 48: Curvas de fotocorrente dos nanotubos de Co-TiO₂ anodizados a 40 V e da nanoarquitetura Co-TiO₂/NTC sintetizada por CVD a 750 °C.

O aumento no desempenho fotoquímico devido a adição dos nanotubos de carbono pode estar associado à transferência de carga entre o TiO₂ e os CNTs. O TiO₂ apresenta elevada taxa de recombinação do par e^-/h^+ [5]. Os elétrons fotoexcitados são transferidos para os NTCs, que concentram as cargas, permitindo o desenvolvimento de uma corrente elevada. De tal modo, o efeito sinérgico dos dois nanomateriais na resposta da fotocorrente é evidente.

A fotocorrente desenvolvida pelas amostras é muito maior do aquela que é reportada na literatura para compósitos de NTCs e nanopartículas de TiO₂. Por exemplo, Chaudhary *et al.* [51] obtiveram densidade de corrente de 0,91 mA/cm² (no potencial de 0,8 V) para nanocompósitos ternários de Ag/TiO₂/NTC. Portanto, fica evidente o ganho em desempenho ao utilizar nanotubos de TiO₂ associados a NTCs.

A Tabela 6 apresenta um comparativo da fotocorrente desenvolvida (no potencial de 0,8 V) pelas nanoarquiteturas com trabalhos encontrados na literatura, na qual se observa que as nanoarquiteturas de Co-TiO₂/NTC sintetizadas nesta tese

apresentaram uma melhora significativa na conversão de energia eletromagnética em energia química. Consequentemente, esses materiais possuem grande potencial para aplicação como catalisadores para a produção de hidrogênio por *water splitting*.

Tabela 6: Comparação da fotocorrente desenvolvida pelas nanoarquiteturas de Co-TiO₂/NTC com a literatura.

Material	Morfologia	Fotocorrente	Referência
N-TiO ₂	Nanotubos de N-TiO ₂	0,116 mA	[58]
Ni-TiO ₂	Nanotubos de Ni-TiO ₂	0,93 mA/cm ²	[69]
TiO ₂ /NTC	NTCPM + nanopartículas de TiO ₂	0,23 mA/cm ²	[51]
C ₆₀ -d-NTCs/TiO ₂	Fulerenos + NTCPs + nanopartículas de TiO ₂	0,02 mA/cm ²	[72]
Ag/TiO ₂ /CNT	NTCPM + nanopartículas de TiO ₂	0,91 mA/cm ²	[51]
Co-TiO₂	Nanotubos de Co-TiO ₂	0,12 mA/cm²	Este trabalho
Co-TiO₂40/NTC750	NTCPM + nanotubos de Co-TiO ₂ a 750 °C	4,3 mA/cm²	Este trabalho
Co-TiO₂40/NTC800	NTCPM + nanotubos de Co-TiO ₂ a 800 °C	7,8 mA/cm²	Este trabalho

6. CONCLUSÕES

A partir dos resultados experimentais obtidos neste trabalho, pode-se inferir as seguintes conclusões:

- Foi possível sintetizar nanotubos de TiO_2 dopados com cobalto através da síntese por anodização eletroquímica. Verificou-se que o potencial de anodização utilizado influencia no diâmetro e comprimento dos nanotubos;
- Os nanotubos de Co-TiO_2 mostraram-se ativos como catalisadores para a deposição de nanotubos de carbono através da técnica de Deposição Química por Vapor. A quantidade de nanotubos de carbono (NTCs) depositada sobre o substrato de Co-TiO_2 aumenta com o aumento da temperatura de síntese;
- Durante a síntese dos NTCs pode ocorrer uma transformação de fase anatase-rutilo, o que pode ser constatado pelas análises de DRX e Espectroscopia Raman, e influencia na formação e na qualidade dos NTCs. Os íons de cobalto são liberados da estrutura do TiO_2 durante a transição de fase e tornam-se disponíveis para catalisar o crescimento dos NTCs;
- Em relação às propriedades fotoeletroquímicas das nanoarquiteturas sintetizadas, observou-se um ganho significativo na fotocorrente desenvolvida pelos sistemas com deposição de NTCs. A amostra obtida a $750\text{ }^\circ\text{C}$ apresentou fotocorrente maior ($4,3\text{ mA/cm}^2$) do que a amostra de nanotubos de Co-TiO_2 ($0,12\text{ mA/cm}^2$). A maior fotocorrente observada para as nanoarquiteturas de $\text{Co-TiO}_2/\text{NTC}$ é explicada pela transferência de cargas entre o TiO_2 e os NTCs. Os resultados indicam que as nanoarquiteturas de $\text{Co-TiO}_2/\text{NTC}$ obtidas neste trabalho são candidatas promissoras a materiais fotoativos para a produção de hidrogênio.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados apresentados nesta tese, pode-se propor como trabalhos futuros:

- Quantificar o gás hidrogênio produzido pelos nanotubos de TiO_2 dopados e pelas nanoarquiteturas Co- TiO_2 /NTCs;

- Investigar a dopagem dos nanotubos de TiO_2 com outros metais de transição (Ni e Fe) diretamente durante o processo de anodização;

- Investigar a formação de nanocompósitos ternários através da decoração com nanopartículas metálicas.

REFERÊNCIAS

- [1] S.J.A. Moniz, S.A. Shevlin, D.J. Martin, Z.X. Guo, J. Tang, Visible-light driven heterojunction photocatalysts for water splitting-a critical review, *Energy Environ. Sci.* 8 (2015) 731–759. doi:10.1039/c4ee03271c.
- [2] H. Ahmad, S.K. Kamarudin, L.J. Minggu, M. Kassim, Hydrogen from photocatalytic water splitting process: A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* (2015). doi:10.1016/j.rser.2014.10.101.
- [3] K. Fujishima, A., & Honda, Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature.* 238 (1972) 37–38. doi:10.1038/238037a0.
- [4] S.M. Gupta, M. Tripathi, A review of TiO₂ nanoparticles, *Chinese Sci. Bull.* 56 (2011) 1639–1657. doi:10.1007/s11434-011-4476-1.
- [5] X. Chen, S.S. Mao, Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications and applications, *Chem. Rev.* 107 (2007) 2891–2959. doi:10.1021/cr0500535.
- [6] R. Singh, S. Dutta, Synthesis and characterization of solar photoactive TiO₂ nanoparticles with enhanced structural and optical properties, *Adv. Powder Technol.* 29 (2018) 211–219. doi:10.1016/j.appt.2017.11.005.
- [7] M. Kardanzadeh, I. Kazeminezhad, S. Mosivand, Electro-synthesis and characterization of TiO₂ nanoparticles and their application in removal of congo red from water without UV radiation, *Ceram. Int.* 44 (2018) 5652–5659. doi:10.1016/j.ceramint.2017.12.214.
- [8] H.G. Yang, G. Liu, S.Z. Qiao, C.H. Sun, Y.G. Jin, S.C. Smith, J. Zou, H.M. Cheng, Solvothermal Synthesis and Photoreactivity of Anatase TiO₂ Nanosheets with Dominant { 001 } Facets, *J. AM. CHEM. SOC.* (2009) 4078–4083.
- [9] H. Lin, L. Li, M. Zhao, X. Huang, X. Chen, G. Li, R. Yu, Synthesis of high-quality brookite TiO₂ single-crystalline nanosheets with specific facets exposed: Tuning catalysts from inert to highly reactive, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 8328–8331. doi:10.1021/ja3014049.
- [10] K. Il Choi, W. Lee, S.H. Lee, C. Lim, Synthesis of hierarchical hollow electrospun TiO₂ nanofibers, *Mater. Lett.* 158 (2015) 36–39.

doi:10.1016/j.matlet.2015.05.066.

[11] J. Zhang, X. Hou, Z. Pang, Y. Cai, H. Zhou, P. Lv, Q. Wei, Fabrication of hierarchical TiO₂ nanofibers by microemulsion electrospinning for photocatalysis applications, *Ceram. Int.* 43 (2017) 15911–15917. doi:10.1016/j.ceramint.2017.08.166.

[12] S. Zhang, Y. Du, H. Jiang, Y. Liu, R. Chen, Controlled synthesis of TiO₂ nanorod arrays immobilized on ceramic membranes with enhanced photocatalytic performance, *Ceram. Int.* 43 (2017) 7261–7270. doi:10.1016/j.ceramint.2017.03.019.

[13] Y. Chen, X. Li, Z. Bi, X. He, G. Li, X. Xu, X. Gao, Design and construction of hierarchical TiO₂ nanorod arrays by combining layer-by-layer and hydrothermal crystallization techniques for electrochromic application, *Appl. Surf. Sci.* 440 (2018) 217–223. doi:10.1016/j.apsusc.2018.01.115.

[14] M.C. Manique, A.P. Silva, A.K. Alves, C.P. Bergmann, Application of hydrothermally produced TiO₂ nanotubes in photocatalytic esterification of oleic acid, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 206 (2016) 17–21. doi:10.1016/j.mseb.2016.01.001.

[15] T. Tenkyong, J. Sahaya Selva Mary, B. Praveen, K. Pugazhendhi, D.J. Sharmila, J.M. Shyla, Structural modulation and band gap optimisation of electrochemically anodised TiO₂ nanotubes, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 83 (2018) 150–158. doi:10.1016/j.mssp.2018.04.032.

[16] P. Roy, S. Berger, P. Schmuki, TiO₂ nanotubes: Synthesis and applications, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 50 (2011) 2904–2939. doi:10.1002/anie.201001374.

[17] G.G. Bessegato, J.C. Cardoso, M.V.B. Zanoni, Enhanced photoelectrocatalytic degradation of an acid dye with boron-doped TiO₂ nanotube anodes, *Catal. Today.* 240 (2015) 100–106. doi:10.1016/j.cattod.2014.03.073.

[18] J. Ni, S. Fu, C. Wu, J. Maier, Y. Yu, L. Li, Self-Supported Nanotube Arrays of Sulfur-Doped TiO₂ Enabling Ultrastable and Robust Sodium Storage, *Adv. Mater.* 28 (2016) 2259–2265. doi:10.1002/adma.201504412.

[19] M.M. Momeni, Y. Ghayeb, M. Davarzadeh, Electrochemical construction of different titania–tungsten trioxide nanotubular composite and their photocatalytic activity for pollutant degradation: a recyclable photocatalysts, *J. Mater. Sci. Mater.*

Electron. 26 (2015) 1560–1567. doi:10.1007/s10854-014-2575-x.

[20] M.M. Momeni, Y. Ghayeb, S. Gheibee, Silver nanoparticles decorated titanium dioxide-tungsten trioxide nanotube films with enhanced visible light photo catalytic activity, *Ceram. Int.* 43 (2017) 564–570. doi:10.1016/J.CERAMINT.2016.09.195.

[21] M.M. Momeni, Y. Ghayeb, F. Ezati, Fabrication, characterization and photoelectrochemical activity of tungsten-copper co-sensitized TiO₂ nanotube composite photoanodes, *J. Colloid Interface Sci.* 514 (2018) 70–82. doi:10.1016/J.JCIS.2017.12.021.

[22] M.M. Momeni, Y. Ghayeb, Z. Ghonchehi, Fabrication and characterization of copper doped TiO₂ nanotube arrays by in situ electrochemical method as efficient visible-light photocatalyst, *Ceram. Int.* 41 (2015) 8735–8741. doi:10.1016/j.ceramint.2015.03.094.

[23] X. Fan, J. Fan, X. Hu, E. Liu, L. Kang, C. Tang, Y. Ma, H. Wu, Y. Li, Preparation and characterization of Ag deposited and Fe doped TiO₂ nanotube arrays for photocatalytic hydrogen production by water splitting, *Ceram. Int.* 40 (2014) 15907–15917. doi:10.1016/j.ceramint.2014.07.119.

[24] X. Ning, X. Wang, X. Yu, J. Li, J. Zhao, Preparation and capacitance properties of Mn-doped TiO₂ nanotube arrays by anodisation of Ti-Mn alloy, *J. Alloys Compd.* 658 (2016) 177–182. doi:10.1016/j.jallcom.2015.10.204.

[25] T. Zhang, B. Yu, D. Wang, F. Zhou, Molybdenum-doped and anatase/rutile mixed-phase TiO₂ nanotube photoelectrode for high photoelectrochemical performance, *J. Power Sources.* 281 (2015) 411–416. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.02.017.

[26] R. Leary, A. Westwood, Carbonaceous nanomaterials for the enhancement of TiO₂ photocatalysis, *Carbon N. Y.* 49 (2011) 741–772. doi:10.1016/j.carbon.2010.10.010.

[27] C. Nguyen Van, N. Thanh Hai, J. Olejnicek, P. Ksirova, M. Kohout, M. Dvorakova, P. Van Hao, P. Ngoc Hong, M. Cuong Tran, D. Hoang Tung, D. Van Thanh, Preparation and photoelectrochemical performance of porous TiO₂/graphene nanocomposite films, *Mater. Lett.* 213 (2018) 109–113. doi:10.1016/j.matlet.2017.11.008.

- [28] E. Cho, J. Ciou, J. Zheng, J. Pan, Y. Hsiao, K. Lee, J. Huang, Fullerene C 70 decorated TiO₂ nanowires for visible-light-responsive photocatalyst, *Appl. Surf. Sci.* 355 (2015) 536–546. doi:10.1016/j.apsusc.2015.07.062.
- [29] K. Cao, M. Phan, M. Van Nguyen, Enhanced photocatalytic activity of nanohybrids TiO₂ / CNTs materials, *Mater. Lett.* 165 (2016) 247–251.
- [30] K. Cendrowski, M. Jedrzejczak, M. Peruzynska, A. Dybus, M. Drozdziak, E. Mijowska, Preliminary study towards photoactivity enhancement using a biocompatible titanium dioxide/carbon nanotubes composite, *J. Alloys Compd.* 605 (2014) 173–178. doi:10.1016/j.jallcom.2014.03.112.
- [31] Y.K. Kho, A. Iwase, W.Y. Teoh, L. Mädler, A. Kudo, R. Amal, Photocatalytic H₂ Evolution over TiO₂ Nanoparticles. The Synergistic Effect of Anatase and Rutile, *J. Phys. Chem. C.* 114 (2010) 2821–2829.
- [32] K. Woan, G. Pyrgiotakis, W. Sigmund, Photocatalytic Carbon-Nanotube-TiO₂ Composites, *Adv. Mater.* 21 (2009) 2233–2239. doi:10.1002/adma.200802738.
- [33] Y. Yao, G. Li, S. Ciston, R.M. Lueptow, Photoreactive TiO₂/Carbon Nanotube Composites: Synthesis and Reactivity, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 4952–4957.
- [34] and J.S. Wugang Fan, Lian Gao, Anatase TiO₂ -Coated Multi-Wall Carbon Nanotubes with the Vapor Phase Method, *Commun. Am. Ceram. Soc.* 89 (2006) 731–733. doi:10.1111/j.1551-2916.2005.00755.x.
- [35] B.-S. Huang, F.-Y. Chang, M.-Y. Wey, An efficient composite growing N-doped TiO₂ on multi-walled carbon nanotubes through sol–gel process, *J. Nanoparticle Res.* 12 (2010) 2503–2510. doi:10.1007/s11051-009-9818-4.
- [36] S. Da Dalt, A.K. Alves, C.P. Bergmann, Photocatalytic degradation of methyl orange dye in water solutions in the presence of MWCNT / TiO₂ composites, *Mater. Res. Bull.* 48 (2013) 1845–1850. doi:10.1016/j.materresbull.2013.01.022.
- [37] J. Liu, H. Feng, J. Jiang, D. Qian, J. Li, S. Peng, Y. Liu, Anatase-TiO₂/CNTs nanocomposite as a superior high-rate anode material for lithium-ion batteries, *J. Alloys Compd.* 603 (2014) 144–148. doi:10.1016/j.jallcom.2014.03.089.
- [38] C. Chen, Y. Fan, J. Gu, L. Wu, S. Passerini, L. Mai, One-dimensional nanomaterials for energy storage, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 51 (2018). doi:10.1088/1361-6463/aaa98d.

- [39] A. Fujishima, TiO₂ photoelectrochemistry and photocatalysis, *Nature*. 213 (2001) 8656.
- [40] J. Joy, J. Mathew, S.C. George, Nanomaterials for photoelectrochemical water splitting – review, *Int. J. Hydrogen Energy*. 43 (2018) 4804–4817. doi:10.1016/J.IJHYDENE.2018.01.099.
- [41] D. Das, T.N. Veziroğlu, Hydrogen production by biological processes: a survey of literature, *Int. J. Hydrogen Energy*. 26 (2001) 13–28. doi:10.1016/S0360-3199(00)00058-6.
- [42] J. Lédé, F. Lopicque, J. Villermaux, Production of hydrogen by direct thermal decomposition of water, *Int. J. Hydrogen Energy*. 8 (1983) 675–679. doi:10.1016/0360-3199(83)90175-1.
- [43] Z. Chen, H.N. Dinh, E.L. Miller, Photoelectrochemical water splitting, *Energy Environ. Sci*. 8 (2015) 2809–2810. doi:10.1039/c5ee90047f.
- [44] T. Xu, H. Zheng, P. Zhang, W. Lin, Photocatalytic degradation of a low concentration pharmaceutical pollutant by nanoporous TiO₂ film with exposed {001} facets, *RSC Adv*. 6 (2016) 95818–95824. doi:10.1039/c6ra22011h.
- [45] D. Yañez, S. Guerrero, I. Lieberwirth, M.T. Ulloa, T. Gomez, F.M. Rabagliati, P.A. Zapata, Photocatalytic inhibition of bacteria by TiO₂ nanotubes-doped polyethylene composites, *Appl. Catal. A Gen*. 489 (2015) 255–261. doi:10.1016/J.APCATA.2014.10.051.
- [46] C.W. Lee, R. Antoniou Kourounioti, J.C.S. Wu, E. Murchie, M. Maroto-Valer, O.E. Jensen, C.W. Huang, A. Ruban, Photocatalytic conversion of CO₂ to hydrocarbons by light-harvesting complex assisted Rh-doped TiO₂ photocatalyst, *J. CO₂ Util*. 5 (2014) 33–40. doi:10.1016/j.jcou.2013.12.002.
- [47] B.X. Lei, J.Y. Liao, R. Zhang, J. Wang, C.Y. Su, D. Bin Kuang, Ordered crystalline TiO₂ nanotube arrays on transparent FTO glass for efficient dye-sensitized solar cells, *J. Phys. Chem. C*. 114 (2010) 15228–15233. doi:10.1021/jp105780v.
- [48] L. Zhang, S. Wang, Z. Yuan, C. Lu, A controllable selective cataluminescence sensor for diethyl ether using mesoporous TiO₂ nanoparticles, *Sensors Actuators, B Chem*. 230 (2016) 242–249. doi:10.1016/j.snb.2016.02.055.
- [49] M.F. Kunrath, R. Hubler, R.S.A. Shinkai, E.R. Teixeira., Application of TiO₂

Nanotubes as a Drug Delivery System for Biomedical Implants: A Critical Overview, *ChemistrySelect*. 3 (2018) 11180–11189. doi:10.1002/slct.201801459.

[50] J. Gong, Y. Lai, C. Lin, Electrochemically multi-anodized TiO₂ nanotube arrays for enhancing hydrogen generation by photoelectrocatalytic water splitting, *Electrochim. Acta*. 55 (2010) 4776–4782. doi:10.1016/J.ELECTACTA.2010.03.055.

[51] D. Chaudhary, S. Singh, V.D. Vankar, N. Khare, A ternary Ag/TiO₂/CNT photoanode for efficient photoelectrochemical water splitting under visible light irradiation, *Int. J. Hydrogen Energy*. 42 (2017) 7826–7835. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.12.036.

[52] D.A.H. Hanaor, C.C. Sorrell, Review of the anatase to rutile phase transformation, *J Mater Sci*. 46 (2011) 855–874. doi:10.1007/s10853-010-5113-0.

[53] Y. Wang, Y. He, Q. Lai, M. Fan, Review of the progress in preparing nano TiO₂: An important environmental engineering material, *J. Environ. Sci. (China)*. 26 (2014) 2139–2177. doi:10.1016/j.jes.2014.09.023.

[54] S. Eiden-Assmann, J. Widoniak, G. Maret, Synthesis and Characterization of Porous and Nonporous Monodisperse Colloidal TiO₂ Particles, *Chem. Mater*. 16 (2004) 6–11. doi:10.1021/cm0348949.

[55] K. Indira, U.K. Mudali, T. Nishimura, N. Rajendran, A Review on TiO₂ Nanotubes: Influence of Anodization Parameters, Formation Mechanism, Properties, Corrosion Behavior, and Biomedical Applications, *J. Bio- Tribo-Corrosion*. 1 (2015) 1–22. doi:10.1007/s40735-015-0024-x.

[56] M. Kardanzadeh, I. Kazeminezhad, S. Mosivand, Electro-synthesis and characterization of TiO₂ nanoparticles and their application in removal of congo red from water without UV radiation, *Ceram. Int*. 44 (2018) 5652–5659. doi:10.1016/j.ceramint.2017.12.214.

[57] Z. Wu, F. Dong, W. Zhao, H. Wang, Y. Liu, B. Guan, The fabrication and characterization of novel carbon doped TiO₂ nanotubes, nanowires and nanorods with high visible light photocatalytic activity, *Nanotechnology*. 20 (2009). doi:10.1088/0957-4484/20/23/235701.

[58] B. Yuan, Y. Wang, H. Bian, T. Shen, Y. Wu, Z. Chen, Nitrogen doped TiO₂ nanotube arrays with high photoelectrochemical activity for photocatalytic

- applications, *Appl. Surf. Sci.* 280 (2013) 523–529. doi:10.1016/j.apsusc.2013.05.021.
- [59] J. Venturini, F. Bonatto, W.C. Guaglianoni, T. Lemes, S. Arcaro, A.K. Alves, C.P. Bergmann, Cobalt-doped titanium oxide nanotubes grown via one-step anodization for water splitting applications, *Appl. Surf. Sci.* 464 (2019) 351–359. doi:10.1016/j.apsusc.2018.09.093.
- [60] Z. Dong, D. Ding, T. Li, C. Ning, Ni-doped TiO₂ nanotubes photoanode for enhanced photoelectrochemical water splitting, *Appl. Surf. Sci.* 443 (2018) 321–328. doi:10.1016/J.APSUSC.2018.03.031.
- [61] W.C. Guaglianoni, C.L. Florence, F. Bonatto, J. Venturini, S. Arcaro, A.K. Alves, C.P. Bergmann, Novel Nanoarchitected Cobalt-doped TiO₂ and Carbon Nanotube Arrays: Synthesis and Photocurrent Performance, *Ceram. Int.* (2018). doi:10.1016/j.ceramint.2018.10.169.
- [62] P. Hoyer, Formation of a Titanium Dioxide Nanotube Array, (1996) 1411–1413. doi:10.1021/la9507803.
- [63] Z. Yao, C. Wang, Y. Li, N. Kim, AAO-assisted synthesis of highly ordered , large-scale TiO₂ nanowire arrays via sputtering and atomic layer deposition, (2015) 1–7. doi:10.1186/s11671-015-0872-9.
- [64] N. Liu, X. Chen, J. Zhang, J.W. Schwank, A review on TiO₂ -based nanotubes synthesized via hydrothermal method : Formation mechanism , structure modification , and photocatalytic applications, 225 (2014) 34–51.
- [65] M. Abdullah, S.K. Kamarudin, Titanium dioxide nanotubes (TNT) in energy and environmental applications : An overview, 76 (2017) 212–225.
- [66] V. Zwillling, M. Aucouturier, E. Darque-Ceretti, Anodic oxidation of titanium and TA6V alloy in chromic media. An electrochemical approach, *Electrochim. Acta.* 45 (1999) 921–929. doi:10.1016/S0013-4686(99)00283-2.
- [67] Q. Gui, D. Yu, D. Li, Y. Song, X. Zhu, L. Cao, S. Zhang, W. Ma, S. You, Efficient suppression of nanograss during porous anodic TiO₂ nanotubes growth, *Appl. Surf. Sci.* 314 (2014) 505–509. doi:10.1016/j.apsusc.2014.07.046.
- [68] F. Bonatto, J. Venturini, A.C. Frantz, T.C.L. dos Santos, C.P. Bergmann, A.G. Brolo, One-step synthesis of nanograss-free TiO₂ nanotubes using DTPA-enriched electrolytes, *Ceram. Int.* (2018). doi:10.1016/J.CERAMINT.2018.08.360.

- [69] Z. Dong, D. Ding, T. Li, C. Ning, Ni-doped TiO₂ nanotubes photoanode for enhanced photoelectrochemical water splitting, *Appl. Surf. Sci.* 443 (2018) 321–328. doi:10.1016/j.apsusc.2018.03.031.
- [70] N. Ramesh Reddy, M. Mamatha Kumari, K.K. Cheralathan, M. V. Shankar, Enhanced photocatalytic hydrogen production activity of noble metal free MWCNT-TiO₂ nanocomposites, *Int. J. Hydrogen Energy.* 43 (2018) 4036–4043. doi:10.1016/j.ijhydene.2018.01.011.
- [71] A. Moya, A. Cherevan, S. Marchesan, P. Gebhardt, M. Prato, D. Eder, J.J. Vilatela, Oxygen vacancies and interfaces enhancing photocatalytic hydrogen production in mesoporous CNT/TiO₂ hybrids, *Appl. Catal. B Environ.* 179 (2015) 574–582. doi:10.1016/J.APCATB.2015.05.052.
- [72] B. Chai, T. Peng, X. Zhang, J. Mao, K. Li, X. Zhang, Synthesis of C60-decorated SWCNTs (C60-d-CNTs) and its TiO₂-based nanocomposite with enhanced photocatalytic activity for hydrogen production, *Dalt. Trans.* 42 (2013) 3402–3409. doi:10.1039/c2dt32458j.
- [73] M. Tahir, La-modified TiO₂/carbon nanotubes assembly nanocomposite for efficient photocatalytic hydrogen evolution from glycerol-water mixture, *Int. J. Hydrogen Energy.* 44 (2019) 3711–3725. doi:10.1016/j.ijhydene.2018.12.095.
- [74] S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature.* 354 (1991) 56–58. doi:10.1038/354056a0.
- [75] S. Iijima, T. Ichihashi, Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter, *Nature.* 363 (1993) 603–605.
- [76] D.S. Bethune, C.H. Kiang, M.S. Devries, G. Gorman, R. Savoy, C.H. Klang, M.S. De-Vries, J. Vazquez, R. Beyers, Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls, *Nature.* 363 (1993) 605–607.
- [77] Y. Yan, J. Miao, Z. Yang, F.X. Xiao, H. Bin Yang, B. Liu, Y. Yang, Carbon nanotube catalysts: Recent advances in synthesis, characterization and applications, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 3295–3346. doi:10.1039/c4cs00492b.
- [78] A. Szabó, C. Perri, A. Csató, G. Giordano, D. Vuono, J.B. Nagy, Synthesis methods of carbon nanotubes and related materials, *Materials (Basel).* 3 (2010) 3092–3140. doi:10.3390/ma3053092.

- [79] Y. Lan, Y. Wang, Z.F. Ren, Physics and applications of aligned carbon nanotubes, *Adv. Phys.* 60 (2011) 553–678. doi:10.1080/00018732.2011.599963.
- [80] M.S.D. Ado Jorio, Gene Dresselhaus, Carbon Nanotubes: Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications, Springer Science & Business Media, 2007. doi:10.1071/978-3-540-72865-8.
- [81] K. Koziol, B.O. Boskovic, N. Yahya, Carbon and Oxide nanostructures: Synthesis, Characterisation and applications, Carbon and Oxide Nanostructures, Synth. Characterisation Appl. (2011) 23–49. doi:10.1007/8611.
- [82] E. Terrado, M. Redrado, E. Muñoz, W.K. Maser, A.M. Benito, M.T. Martínez, Carbon nanotube growth on cobalt-sprayed substrates by thermal CVD, *Mater. Sci. Eng. C* 26 (2006) 1185–1188. doi:10.1016/j.msec.2005.09.054.
- [83] S.P. Chai, S.H.S. Zein, A.R. Mohamed, Preparation of carbon nanotubes over cobalt-containing catalysts via catalytic decomposition of methane, *Chem. Phys. Lett.* 426 (2006) 345–350. doi:10.1016/j.cplett.2006.05.026.
- [84] G. Hong, Y. Chen, P. Li, J. Zhang, Controlling the growth of single-walled carbon nanotubes on surfaces using metal and non-metal catalysts, *Carbon N. Y.* 50 (2012) 2067–2082. doi:10.1016/j.carbon.2012.01.035.
- [85] A.G. Osorio, C.P. Bergmann, Effect of surface area of substrates aiming the optimization of carbon nanotube production from ferrocene, *Appl. Surf. Sci.* 264 (2013) 794–800.
- [86] P. Mierczynski, S. V Dubkov, S. V Bulyarskii, A.A. Pavlov, S.N. Skorik, A. Yu, A. Mierczynska, E.P. Kitsyuk, S.A. Gavrilov, T.P. Maniecki, D.G. Gromov, Growth of carbon nanotube arrays on various CtxMey alloy films by chemical vapour deposition method, *J. Mater. Sci. Technol.* (2017) 1–9.
- [87] L. Acauan, A.C. Dias, M.B. Pereira, F. Horowitz, C.P. Bergmann, Influence of Different Defects in Vertically Aligned Carbon Nanotubes on TiO₂ Nanoparticle Formation through Atomic Layer Deposition, (2016) 4–10. doi:10.1021/acsami.6b04001.
- [88] M. Sakata, M.J. Cooper, An analysis of the Rietveld refinement method, *J. Appl. Crystallogr.* 12 (1979) 554–563. doi:10.1107/S002188987901325X.
- [89] H.M. Rietveld, The Rietveld method, *Phys. Scr.* 89 (2014). doi:10.1088/0031-

8949/89/9/098002.

- [90] R.A. Spurr, H. Myers, Quantitative Analysis of Anatase-Rutile Mixtures with an X-Ray Diffractometer, *Anal. Chem.* 29 (1957) 760–762. doi:10.1021/ac60125a006.
- [91] R. López, R. Gómez, Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: A comparative study, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 61 (2012) 1–7. doi:10.1007/s10971-011-2582-9.
- [92] Q. Gui, D. Yu, D. Li, Y. Song, X. Zhu, L. Cao, S. Zhang, W. Ma, S. You, Efficient suppression of nanograss during porous anodic TiO₂ nanotubes growth, *Appl. Surf. Sci.* 314 (2014) 505–509. doi:10.1016/j.apsusc.2014.07.046.
- [93] C. Huang, X. Liu, Y. Liu, Y. Wang, Room temperature ferromagnetism of Co-doped TiO₂ nanotube arrays prepared by sol-gel template synthesis, *Chem. Phys. Lett.* 432 (2006) 468–472. doi:10.1016/j.cplett.2006.10.010.
- [94] A. Chanda, K. Rout, J. Singh, M. Vasundhara, S.R. Joshi, Structural and magnetic study of undoped and cobalt doped TiO₂ nanoparticles, *RSC Adv.* (2018). doi:10.1039/c8ra00626a.
- [95] D. Wang, J. Zhao, B. Chen, C. Zhu, Lattice vibration fundamentals in nanocrystalline anatase investigated with Raman scattering, *J. Phys. Condens. Matter.* 20 (2008). doi:10.1088/0953-8984/20/8/085212.
- [96] G. Gouadec, P. Colomban, How spectra relate to disorder, particle size and mechanical properties, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* In Press, (2007).
- [97] C.I. Lin, C.M. Tseng, Y.D. Lee, V. Yeh, Y.L. Huang, Raman scattering and growth disorders in single as-grown TiO₂ nanowires, *Nanotechnology.* 22 (2011). doi:10.1088/0957-4484/22/28/285707.
- [98] G.C. Vásquez, D. Maestre, A. Cremades, J. Piqueras, Assessment of the Cr doping and size effects on the Raman-active modes of rutile TiO₂ by UV/Visible polarized Raman spectroscopy, *J. Raman Spectrosc.* 48 (2017) 847–854. doi:10.1002/jrs.5133.
- [99] E. García-López, G. Marci, B. Megna, F. Parisi, L. Armelao, A. Trovarelli, M. Boaro, L. Palmisano, SrTiO₃-based perovskites: Preparation, characterization and photocatalytic activity in gas–solid regime under simulated solar irradiation, *J. Catal.* 321 (2015) 13–22. doi:10.1016/j.jcat.2014.10.014.

- [100] M. Ge, C. Cao, J. Huang, S. Li, Z. Chen, K.-Q. ZHANG, S.S. Al-deyab, Y. Lai, A Review of One-dimensional TiO₂ Nanostructured Materials for Environmental and Energy Applications, *J. Mater. Chem. A.* 4 (2016) 6772–6801. doi:10.1039/C5TA09323F.
- [101] P. Jiang, W. Xiang, J. Kuang, W. Liu, W. Cao, Effect of cobalt doping on the electronic, optical and photocatalytic properties of TiO₂, *Solid State Sci.* 46 (2015) 27–32. doi:10.1016/J.SOLIDSTATESCIENCES.2015.05.007.
- [102] S.P. Albu, D. Kim, P. Schmuki, Growth of Aligned TiO₂ Bamboo-Type Nanotubes and Highly Ordered Nanolace, *Angew. Chemie Int. Ed.* 47 (2008) 1916–1919. doi:10.1002/anie.200704144.
- [103] J.A. R.D. Shannon, Pask, Kinetics of the Anatase-Rutile Transformation, *J. Am. Ceram. Soc.* 48 (1965).
- [104] A.G. Osorio, L.G. Pereira, J.B.M. Cunha, C.P. Bergmann, Controlling the magnetic response of carbon nanotubes filled with iron-containing material, *Mater. Res. Bull.* 48 (2013) 4168–4173. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.06.045.
- [105] J.A. Gamboa, D.M. Pasquevich, Effect of Chlorine Atmosphere on the Anatase-Rutile Transformation, *J. Am. Ceram. Soc.* 75 (1992) 2934–2938. doi:10.1111/j.1151-2916.1992.tb04367.x.
- [106] F. Gennari, D. Pasquevich, Kinetics of the anatase rutile transformation in TiO₂ in the presence of Fe₂O₃, *J. Mater. Sci.* 33 (1998) 1571–1578. doi:10.1023/A:1017515804370.
- [107] A. Ogden, J.A. Corno, J. Il Hong, A. Fedorov, J.L. Gole, Maintaining particle size in the transformation of anatase to rutile titania nanostructures, *J. Phys. Chem. Solids.* 69 (2008) 2898–2906. doi:10.1016/j.jpcs.2008.07.016.
- [108] U. Balachandran, N.G. Eror, Raman Spectra of Titanium Dioxide, *J. Solid State Chem.* 42 (1982) 276–282.
- [109] S. Miszczak, B. Pietrzyk, Anatase–rutile transformation of TiO₂ sol–gel coatings deposited on different substrates, *Ceram. Int.* (2015). doi:10.1016/J.CERAMINT.2015.02.066.
- [110] R.A. Dileo, B.J. Landi, R.P. Raffaele, R.A. Dileo, Purity assessment of

multiwalled carbon nanotubes by Raman spectroscopy, *J. Appl. Phys.* 064307 (2007). doi:10.1063/1.2712152.

[111] M.S. Dresselhaus, A. Jorio, M. Hofmann, G. Dresselhaus, *Perspectives on Carbon Nanotubes and Graphene Raman Spectroscopy*, (2010) 751–758. doi:10.1021/nl904286r.

[112] R. Saito, M. Hofmann, G. Dresselhaus, A. Jorio, M.S. Dresselhaus, M. Hofmann, G. Dresselhaus, A. Jorio, M.S. Dresselhaus, *Raman spectroscopy of graphene and carbon nanotubes*, 8732 (2011). doi:10.1080/00018732.2011.582251.

[113] Y. Huh, M.L.H. Green, Y. Heon, J. Yong, C. Jin, *Control of carbon nanotube growth using cobalt nanoparticles as catalyst*, 249 (2005) 145–150. doi:10.1016/j.apsusc.2004.11.059.

[114] Y. Huh, J.Y. Lee, J. Cheon, Y.K. Hong, J.Y. Koo, T.J. Lee, C.J. Lee, *Controlled growth of carbon nanotubes over cobalt nanoparticles by thermal chemical vapor deposition*, *J. Mater. Chem.* 13 (2003) 2297. doi:10.1039/b304582j.

[115] M. Pianassola, D.N. Travessa, *Production of TiO₂ Coated Multiwall Carbon Nanotubes by the Sol-Gel Technique*, 20 (2017) 96–103. doi:https://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2017-0406.

[116] Y. Ma, A.B. Dichiara, D. He, L. Zimmer, J. Bai, *Control of product nature and morphology by adjusting the hydrogen content in a continuous chemical vapor deposition process for carbon nanotube synthesis*, *Carbon N. Y.* 107 (2016) 171–179. doi:10.1016/j.carbon.2016.05.060.