

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

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

Programa de Formação de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo,
Gás Natural e Biocombustíveis (PRH-ANP) – Finep Gestora, intitulado “Novas
tecnologias aplicadas à eficiência energética no setor de petróleo, gás natural e
biocombustíveis” (PRH – ANP 13.1 UFRGS – Gestão FINEP)

**Nanotubos de TiO₂ Dopados com Zinco: Síntese,
Caracterização Microestrutural e de Propriedades
Fotoeletroquímicas para Aplicação na Produção de H₂ por
*Water splitting***

Carol Sippel

Dissertação

Porto Alegre

2022

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

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

Programa de Formação de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo,
Gás Natural e Biocombustíveis (PRH-ANP) – Finep Gestora, intitulado “Novas
tecnologias aplicadas à eficiência energética no setor de petróleo, gás natural e
biocombustíveis” (PRH – ANP 13.1 UFRGS – Gestão FINEP)

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

Carol Sippel

Dissertação de mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Minas, Metalurgia e de Materiais, da
Universidade Federal do Rio Grande do Sul,
como parte dos requisitos para a obtenção do
título de Mestre em Engenharia de Materiais.
Área de concentração: Ciência e Tecnologia
dos Materiais.

Porto Alegre

2022

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais e aprovada em sua forma final pela Banca Examinadora.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coorientadora: Dra. Waleska Campos Guaglianoni

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Ana Paula Garcia

Profa. Dra. Sabrina Arcaro

Profa. Dra. Tânia Hubert Ribeiro

Coordenador do PPGE3M: Prof. Dr. Afonso Reguly

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Eliana e Henrique.

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

À minha coorientadora, Dra. Waleska Campos Guaglianoni.

Aos professores da banca.

Aos colegas do LACER e demais amigos da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

À Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP -, da Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP – e do Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação – MCTI por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor Petróleo e Gás – PRH-ANP/MCTI

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	VI
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 BIBLIOGRÁFICA	6
3.1 PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO POR <i>WATER SPLITTING</i>	6
3.1.1 Aspectos Gerais	6
3.1.2 Características do fotocatalisador	9
3.2 DIÓXIDO DE TITÂNIO	10
3.2.1 Transição de fase anatase-rutilo	13
3.2.2 Métodos de síntese de nanotubos de TiO ₂	14
3.2.2.1 Anodização Eletroquímica	19
3.2.2.1.1 Crescimento dos nanotubos de TiO ₂	22
3.2.2.1.2 Parâmetros que influenciam no crescimento dos nanotubos	24
3.2.3 Dopagem de nanotubos de TiO ₂	25
3.2.3.1 Dopagem de nanotubos de TiO ₂ com Zn	28
4.MATERIAIS E MÉTODOS	32
4.1 MATERIAIS	32
4.2 MÉTODOS	32
4.2.1 Síntese dos nanotubos de TiO ₂	32
4.2.2 Tratamento térmico	34
4.2.3 Caracterização	34
4.2.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	34
4.2.3.2 Difração de raios X	34
4.2.3.3 Espectroscopia Raman	35
4.2.3.4 Espectroscopia por Refletância Difusa	35
4.2.3.5 Voltametria Linear	35
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	37

5.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS NANOTUBOS DE TiO ₂	37
5.1.1 Curvas de anodização	37
5.1.2 Morfologia dos Nanotubos de TiO ₂ e Zn-TiO ₂	39
5.1.3 Influência da Dopagem na Estrutura dos Nanotubos	42
5.1.4 Características ópticas dos nanotubos de TiO ₂ puro e Zn-TiO ₂	47
5.1.5 Influência da dopagem na Energia de <i>Band Gap</i>	49
5.2 COMPORTAMENTO FOTOELETROQUÍMICO	50
6. CONCLUSÕES	54
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	55
REFERÊNCIAS	56

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Número de artigos científicos publicados nos últimos 10 anos para as palavras chaves “TiO ₂ , H ₂ e <i>Water Splitting</i> ” e “Zn-doped, TiO ₂ , <i>nanotubes</i> ” (Fonte: banco de dados do Science Direct. Acesso em 16/05/2022)	3
Figura 2: Diagrama esquemático de uma célula fotoeletroquímica por Fujishima e Honda [10].....	6
Figura 3: Esquema da geração e salto do par elétron/lacuna na estrutura de banda do TiO ₂ em função dos níveis de energia do H ₂ O	7
Figura 4: Diagramas estruturais de uma célula fotoeletroquímica tradicional [4]	8
Figura 5: Estruturas cristalinas unitárias das fases anatase, rutilo e brookita. (adaptado de [40])	10
Figura 6: Nanoestruturas de TiO ₂ sintetizadas na forma de (a) partículas, (b) esferas, (c) folhas, (d) fibras, (e) bastões e (f) tubos [46].....	12
Figura 7: Esquema do processo assistido por template, utilizado na produção de nanotubos de dióxido de titânio [56].....	16
Figura 8: Etapas da síntese de nanotubos de TiO ₂ através do método hidrotermal (adaptado de [46])	17
Figura 9: Imagens por MEV de nanotubos de TiO ₂ preparados pelo método hidrotermal por 10h (figuras da esquerda) e 16h (figuras da direita) à 150°C (adaptado de [64])	18
Figura 10: Desenho esquemático de um sistema de anodização	19
Figura 11: Esquema do perfil de pH que se desenvolve dentro dos tubos durante o processo de anodização, de acordo com Macak <i>et al.</i> [69]	20
Figura 12: Comparação entre imagens de MEV da seção transversal de nanotubos irregulares preparados em um meio aquoso (a) e nanotubos lisos preparados em um eletrólito orgânico (b) (adaptado de [70]).....	21
Figura 13: Ilustração esquemática do cenário de crescimento de TiO ₂ mediante anodização de Ti: (A) Camada compacta de TiO ₂ produzida em um eletrólito livre de F ⁻ , (B) camada de nanotubo de TiO ₂ produzida em um eletrólito contendo íons F ⁻ , (C) gráfico de tempo vs densidade de corrente típico em um eletrólito contendo íons F ⁻ , indicando os três estágios de anodização ([adaptado de [75])	23
Figura 14: Ilustração da dopagem de elementos em TiO ₂ anatase e NTs de TiO ₂ . (a) Não dopado, (b) intersticial e (c) dopagem substitucional em uma estrutura cristalina	

de anatase. (d) Dopagem substitutiva da estrutura do NT de TiO ₂ , (e) vista superior e (f) vista lateral. As esferas vermelhas e brancas representam átomos de O e Ti, respectivamente. A cor azul indica dopagem de elementos [79]	26
Figura 15: Imagens de MEV dos nanotubos de TiO ₂ dopadas com Cobalto preparados a 40V: a) Vista superior; b) Vista lateral (Adaptado de [72])	28
Figura 16: Representação das etapas do processo seguido por Beniwal <i>et al.</i> [86]	30
Figura 17: Fluxograma da metodologia empregada na pesquisa.	32
Figura 18: Representação esquemática do aparato utilizado para a anodização das amostras. (I) computador para controle da fonte de alimentação e coleta de dados, (II) fonte de alimentação, (III) célula eletroquímica	33
Figura 19: Desenho esquemático do aparato utilizado para as medidas de voltametria linear	36
Figura 20: Curva de densidade de corrente versus tempo de anodização para as amostras anodizadas a 60 V, com e sem íons de zinco no eletrólito	38
Figura 21: Imagens de MEV das vistas laterais das amostras de TiO ₂ puro (a), b) e c) e Zn-TiO ₂ d), e) e f).....	40
Figura 22: Imagens de MEV das vistas superiores das amostras de TiO ₂ puro (a), b) e c) e Zn-TiO ₂ d), e) e f).....	41
Figura 23: Difractogramas de raios-X das amostras de TiO ₂ puro e Zn-TiO ₂	43
Figura 24: Espectros Raman das amostras de TiO ₂ puro e Zn-TiO ₂ tratadas termicamente a 400°C	44
Figura 25: Espectros Raman das amostras de TiO ₂ puro e Zn-TiO ₂ tratadas termicamente a 500°C.....	45
Figura 26: Espectros Raman das amostras de TiO ₂ puro e Zn-TiO ₂ tratadas termicamente a 600°C.....	45
Figura 27: Refletância Difusa das amostras de TiO ₂ puro e Zn-TiO ₂ tratadas termicamente a 400°C.....	47
Figura 28: Refletância Difusa das amostras de TiO ₂ puro e Zn-TiO ₂ tratadas termicamente a 500°C.....	48
Figura 29: Refletância Difusa das amostras de TiO ₂ puro e Zn-TiO ₂ tratadas termicamente a 600°C.....	48
Figura 30: Energia de <i>band gap</i> das amostras de TiO ₂ puro e Zn-TiO ₂ tratadas termicamente a 400, 500 e 600°C	49

Figura 31: Curvas de densidade de corrente de amostras de TiO_2 e Zn-TiO_2 anodizadas em 60 V e com tratamento térmico de 400°C	51
Figura 32: Curvas de densidade de corrente de amostras de TiO_2 e Zn-TiO_2 anodizadas em 60 V e com tratamento térmico de 500°C	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Comparação entre os métodos de síntese de nanotubos de TiO ₂ (adaptado de [61])	15
Tabela 2: Comparação da banda principal (Eg1) das amostras de TiO ₂ puro e Zn-TiO ₂ nas diferentes temperaturas de tratamento térmico.....	46
Tabela 3: Comparação da fotocorrente e energia de <i>band gap</i> desenvolvidas pelos nanotubos de TiO ₂ dopados com Zn deste trabalho com a literatura	53

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

Zn-TiO₂ - Dióxido de titânio dopado com zinco

DRX - Difração de Raios-X

K - Coeficiente de absorção da luz

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

NTs - Nanotubos

NPs - Nanopartículas

R - Reflectância

S - Coeficiente de espalhamento da luz

0D – Partícula de dimensão zero

1D – unidimensional

E_g – Energia de band gap

OWS - *Overall Water Splitting*

PEC – *Photoelectrochemical cell*

NHE – Eletrodo normal de hidrogênio

EDTA - Ácido etilenodiamino tetra-acético

DTPA - Ácido pentético

BV – Banda de valência

BC – Banda de condução

ΔG - Energia livre de Gibbs

ΔE° - Potencial padrão de célula

RESUMO

A produção de energia limpa vem recebendo atenção especial da comunidade científica nas últimas décadas. Uma alternativa é produzir o H₂ pela quebra de moléculas de água, em um processo conhecido como *water splitting*, utilizando nanoestruturas de dióxido de titânio (TiO₂). O TiO₂ apresenta vantagens como alta estabilidade química, não-toxicidade, abundância e custo relativamente baixo. Em contrapartida, apresenta atividade fotocatalítica limitada devido ao alto *band gap* (3,2 eV) e rápida recombinação dos pares elétron-lacuna. Essas questões podem ser contornadas com a dopagem do TiO₂ com zinco, que aumenta o número de portadores de carga, melhorando a atividade fotocatalítica do material. Nesta dissertação, é apresentada a síntese de nanotubos de TiO₂ puros e dopados com Zn pelo processo de anodização eletroquímica. A síntese foi realizada a 60 V por 1 h. As amostras obtidas foram tratadas termicamente a 400, 500 e 600 °C. As nanoestruturas sintetizadas foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), espectroscopia raman, microscopia eletrônica de varredura (MEV), refletância difusa e energia de *band gap*. A densidade de fotocorrente gerada foi medida por Voltametria Linear. Os resultados de DRX e espectroscopia raman indicaram a dopagem do TiO₂ com Zn. As imagens de MEV mostraram que foi possível obter nanotubos ordenados, porém para o Zn-TiO₂ foi observado o colapso de alguns nanotubos. Houve um decréscimo significativo da energia de *band gap* para as amostras de Zn-TiO₂ (E_g entre 2,58 e 2,65 eV) em comparação com as amostras de TiO₂ puro (E_g entre 2,58 e 2,65 eV), assim como um aumento da absorção de luz visível, indicando a melhora da capacidade de fotoconversão para as amostras dopadas com zinco. As amostras de Zn-TiO₂ desenvolveram uma densidade de corrente comparável ao material puro (1,32 X10⁻³ A.cm⁻² para o TiO₂ puro e 1,08X10⁻³ A.cm⁻² para o Zn-TiO₂, a 400 °C e 1,07 X10⁻³ A.cm⁻² para o TiO₂ puro e 8,9X10⁻⁴ A.cm⁻² para o Zn-TiO₂ a 500°C), porém a adição de zinco resultou em uma melhor recombinação de cargas. Esses resultados apontam para uma melhor conversão de energia eletromagnética em energia química, indicando grande potencial das amostras de Zn-TiO₂ para aplicação como catalisadores para a produção de H₂ por *water splitting*.

Palavras-chave: Energias renováveis, *Water splitting*, Gás hidrogênio, Nanotubos de TiO₂, Anodização, Dopagem.

ABSTRACT

The production of clean energy has received special attention from the scientific community in recent years due to the increased use of natural resources and environmental problems generated by non-renewable fuels. Hydrogen gas can be synthesized by breaking water molecules, in a process known as water splitting, using titanium dioxide nanostructures. TiO₂ has numerous advantages such as high chemical stability, non-toxicity, abundance and relatively low cost. On the other hand, it has limited photocatalytic activity due to the high *band gap* (3.2 eV) and rapid recombination of electron-hole pairs. These issues can be overcome by doping TiO₂ with zinc, which increases the number of charge carriers, improving the material's photocatalytic activity. In this dissertation, the synthesis of pure and Zn-doped TiO₂ nanotubes by the electrochemical anodization process is presented. The synthesis was carried out at 60 V for 1 h. The samples obtained were heat treated at 400, 500 and 600 °C. The synthesized nanostructures were characterized by X-Ray Diffraction (XRD), Raman Spectroscopy, Scanning Electron Microscopy (SEM), Diffuse Reflectance and band gap Energy. The generated photocurrent density was measured by linear voltammetry. The XRD and Raman Spectroscopy results indicated the doping of TiO₂ with Zn. The SEM images showed that it was possible to obtain ordered nanotubes, but for Zn-TiO₂, the collapse of some nanotubes was observed. There was a significant decrease in band gap energy for the Zn-TiO₂ samples (E_g between 2.58 and 2.65 eV) compared to the pure TiO₂ samples (E_g between 2.58 and 2.65 eV), as well as an increase of the visible light absorption, indicating improved photoconversion capacity for zinc-doped samples. The Zn-TiO₂ samples developed a current density comparable to the pure material (1.32 X10⁻³ A.cm⁻² for pure TiO₂ and 1.08X10⁻³ A.cm⁻² for Zn-TiO₂, at 400 °C; and 1.07 X10⁻³ A.cm⁻² for pure TiO₂ and 8.9X10⁻⁴ A.cm⁻² for Zn-TiO₂ at 500°C), however the addition of zinc resulted in a better charge recombination. These results point to a better conversion of electromagnetic energy into chemical energy, indicating great potential of the Zn-TiO₂ samples for application as catalysts for H₂ production by water splitting.

Keywords: Renewable energies, Water splitting, Hydrogen gas, TiO₂ nanotubes, Anodization, Doping.

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, a demanda energética mundial aumentou de maneira exponencial devido ao crescimento populacional e às necessidades tecnológicas, utilizando, explorando e consumindo, cada vez mais, recursos naturais do planeta. Tipicamente, os recursos utilizados como matriz energética são provenientes de fontes não-renováveis [1], as quais liberam gases poluentes que, quando lançados na atmosfera, afetam negativamente o clima do planeta [2, 3].

Devido a essas questões, fontes alternativas de energia vêm ganhando espaço no cenário atual. As fontes de energias renováveis prejudicam menos o meio ambiente e a qualidade de vida da população. Entre elas, pode-se citar energia eólica, energia hídrica, biomassa, energia solar e hidrogênio. O gás hidrogênio (H_2) é considerado o “combustível do futuro”, capaz de produzir energia apenas gerando H_2O pura como subproduto, através de uma reação de eletrólise [4,5]. Porém, algumas dificuldades são encontradas na utilização de hidrogênio, como o trabalhoso processo de produção, muito intensivo do ponto de vista energético. Basicamente, todo o hidrogênio comercializado atualmente é produzido através de combustíveis fósseis. O gás natural é a principal fonte utilizada, respondendo por aproximadamente 75% da produção mundial [6], sendo um processo não sustentável e de alto custo [7]. Desta forma, visando a utilização do H_2 como fonte de energia sustentável, sua produção deve ser atrelada a energias renováveis, como a energia solar.

A energia solar também vem recebendo investimento e incentivos para a pesquisa por ser praticamente inesgotável, podendo sua energia ser transformada e aproveitada das mais diversas formas possíveis. A energia solar pode ser utilizada de duas formas: passiva e ativa. A forma passiva é principalmente utilizada para aquecimento de ambientes. Já a forma ativa baseia-se na transformação dos raios solares em diferentes alternativas de energia (térmica, química ou elétrica).

Dentre as técnicas para a produção de H_2 , a mais viável em termos ambientais é aquela que utiliza energia solar, porém encarece o custo do H_2 produzido, tornando esse processo pouco competitivo, se comparado aos processos que utilizam combustíveis fósseis. Dessa forma, é necessário o estudo para o desenvolvimento de novas tecnologias para obtenção de H_2 de forma sustentável, limpa e de baixo custo [8, 9].

Na década de 1970, Fujishima e Honda [10] estudaram a produção de H_2 através do processo fotoeletroquímico, onde a molécula de água (H_2O) era quebrada, gerando gás oxigênio (O_2) e gás hidrogênio (H_2) separadamente. Neste processo, a radiação solar excita um eletrodo semiconductor à base de nanopartículas de TiO_2 , onde ocorre a geração do par elétron/lacuna no TiO_2 , diminuindo o potencial externo necessário para a eletrólise. Esse processo é chamado de *Overall Water Splitting* (OWS) [11]. Porém, esse processo apresenta alguns pontos negativos: i) O *band gap*, de 3,2 eV para a fase anatase, permite a fotoconversão apenas de radiação ultravioleta (UV), limitando o uso do TiO_2 em aplicações em luz visível [12]; ii) O tempo de vida dos fotoelétrons gerados é muito curto, sendo insuficiente para promover as reações de redução, o que dificulta o uso do TiO_2 em H_2O pura; iii) é necessário aplicação de um potencial externo. Esses limitantes dificultam a utilização desse processo em larga escala.

Pesquisas recentes estão sendo desenvolvidas a fim de contornar os problemas mencionados. Com o desenvolvimento de um processo de dopagem *in situ* durante a síntese dos nanotubos de TiO_2 por anodização do Ti metálico, foi possível melhorar o tempo de vida do fotoelétron. As abordagens que foram aplicadas para melhorar a atividade fotocatalítica do TiO_2 incluem o aumento da área de superfície ativa, reduzindo o largo *band gap* [13], e melhorando os processos de separação de carga e transferência de elétrons [14]. A área de superfície ativa é geralmente aumentada pela modificação da superfície de nanoestruturas, como nanopartículas (NPs) [15, 16], nanobastões (NRs) [17], nanofibras (NFs) [18] e nanotubos (NTs) [19]. Entre as estruturas de TiO_2 , os NTs têm a maior área de superfície, permitindo a luz e reagentes difundirem ao longo de todo o nanotubo. Os produtos fotocatalíticos, ou seja, elétrons, buracos e íons, podem ser transportados através da grande área da parede do tubo [20]. Além disso, os NTs de TiO_2 têm um *band gap* de aproximadamente 3,00 eV, que é o mais baixo entre os vários tipos de nanoestruturas [21]. Estudos recentes apontaram que a dopagem de nanotubos de TiO_2 com zinco melhorou as propriedades fotocatalíticas, já que o zinco favorece o transporte de elétrons, por oferecer maior quantidade de portadores de carga, já que é um dopante tipo n, e também melhora a taxa de formação dos pares de elétrons no TiO_2 , sendo extremamente importante no processo de fotocatalise. O íon Zn^{2+} tem um tamanho semelhante ao do íon Ti^{4+} , facilitando com que ele se disperse efetivamente na rede

de TiO_2 , o que faz com que haja uma melhora nas propriedades da morfologia dos nanotubos [22, 23, 24].

Por apresentar excelentes propriedades, o TiO_2 vem sendo estudado cada vez mais com o passar dos anos. De acordo com o *Science Direct*, a quantidade de artigos publicados nos últimos 10 anos com as palavras chaves “ TiO_2 , H_2 e *Water splitting*” e com “*Zn-doped*, TiO_2 , *nanotubes*” aumentou significativamente, de maneira crescente. Na Figura 1, é possível observar, inclusive, que a quantidade de artigos do grupo “ TiO_2 , H_2 e *Water splitting*” e do grupo “*Zn-doped*, TiO_2 , *nanotubes*” aumentou de maneira similar. A partir de 2020 a quantidade de artigos que falam sobre dopagem de nanotubos de TiO_2 com zinco aumentou bruscamente, o que indica um grande potencial do zinco como dopante. Também foi feita a busca sobre os artigos publicados pelo Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul com as palavras chaves “Lacer, TiO_2 , *nanotubes*”.

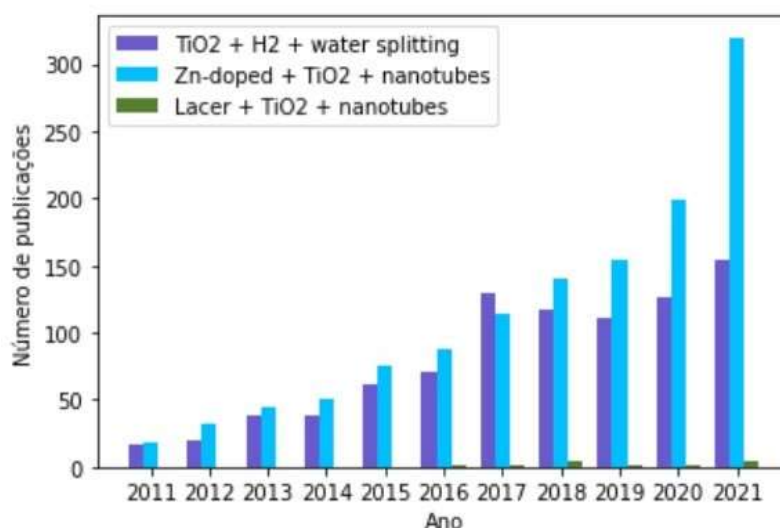


Figura 1: Número de artigos científicos publicados nos últimos 10 anos para as palavras chaves “ TiO_2 , H_2 e *Water splitting*”, “*Zn-doped*, TiO_2 , *nanotubes*” e “Lacer, TiO_2 , *nanotubes*” (Fonte: banco de dados do Science Direct. Acesso em 16/05/2022).

Em 2018 o grupo de pesquisa do LACER desenvolveu uma série de estudos sobre a síntese de nanoestruturas de TiO_2 com o intuito de avançar cientificamente nos pontos críticos da utilização de TiO_2 no processo de *water splitting*, onde a inserção dos íons metálicos no TiO_2 foi realizada diretamente durante o processo de anodização, reduzindo as etapas de síntese e consequentemente os custos envolvidos na produção do material [25 - 27].

Sintetizar e caracterizar nanotubos de TiO₂ dopados com zinco, e investigar sua aplicação como materiais fotoativos para a geração de H₂ por *water splitting* se insere nesse contexto. Conhecer a relação entre os parâmetros processuais praticados na síntese e relacioná-los às características e propriedades associadas às nanoestruturas obtidas permite aumentar a eficiência do processo, diminuindo os custos e colaborando para a criação de novos materiais para geração de energias renováveis. Essas são as diretrizes motivadoras deste trabalho.

A dissertação foi dividida em seis capítulos. O primeiro capítulo traz uma visão geral e uma introdução a respeito do tema, bem como a importância e a motivação da pesquisa. No segundo capítulo são apresentados os objetivos gerais e específicos do trabalho. O capítulo três descreve o estado da arte na produção de hidrogênio por *water splitting*, assim como a síntese de nanoestruturas de TiO₂ dopadas pelo processo de anodização em uma etapa. No quarto capítulo são apresentados os materiais e métodos utilizados como também as diferentes caracterizações feitas para obtenção dos resultados. O quinto capítulo traz os resultados obtidos e a discussão. Por fim, no sexto e último capítulo, são apresentadas as conclusões desta pesquisa.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral desta dissertação é sintetizar, caracterizar e estudar as propriedades fotoeletroquímicas de nanotubos de dióxido de titânio dopados com zinco (Zn-TiO₂) para posterior geração de hidrogênio por *water splitting* como forma de energia alternativa limpa e de baixo custo.

2.2 Objetivos Específicos

Tendo em vista o objetivo geral, os seguintes objetivos específicos são destacados:

- Avaliar a influência da síntese por anodização na estrutura e propriedades dos nanotubos de TiO₂ dopados;
- Analisar a diferença entre as propriedades dos nanotubos de TiO₂ com relação às diferentes temperaturas de tratamento térmico;
- Comparar o desempenho fotoeletroquímico das estruturas de TiO₂ puras e dopadas com Zn.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO POR *WATER SPLITTING*

- Aspectos Gerais

Luz solar e H_2O são dois dos elementos mais abundantes no planeta Terra, além de serem limpos e renováveis. A produção de hidrogênio através destes tem sido vista como alternativa ideal para combater o esgotamento dos recursos naturais e a utilização de fontes não renováveis associadas aos combustíveis fósseis [28].

A separação fotocatalítica da H_2O em uma célula fotoeletroquímica (photoelectrochemical cell - PEC) foi demonstrada pela primeira vez por Fujishima e Honda em 1972 [10]. A Figura 2 é um diagrama esquemático da PEC usado para realizar a reação. O mecanismo envolve basicamente 4 etapas principais:

- i) geração de pares elétron-buraco a partir da irradiação da luz no fotoânodo;
- ii) oxidação de H_2O por lacunas fotogeradas na superfície do fotoânodo para produzir O_2 e H^+ ;
- iii) transferência de elétrons fotogerados através de um circuito externo ao cátodo
- iv) redução de H^+ por elétrons fotogerados na superfície do cátodo para produzir H_2 [29].

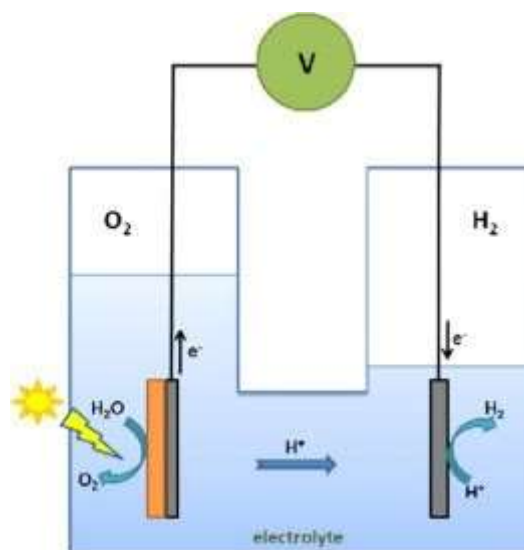
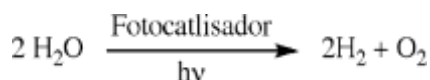


Figura 2: Diagrama esquemático de uma célula fotoeletroquímica por Fujishima e Honda [10].

A reação de fotólise completa da molécula da H_2O se dá através da reação fotocatalítica representada na Equação 1.



(Equação 1)

De modo geral, quando o semicondutor é excitado com fótons de energia igual ou maior que seu *band gap* (E_g), os elétrons de valência, responsáveis pelas ligações químicas, “pulam” da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC). Os elétrons na BC e as lacunas foto geradas na BV são os promotores das reações de redução e oxidação, como representado na Figura 3.

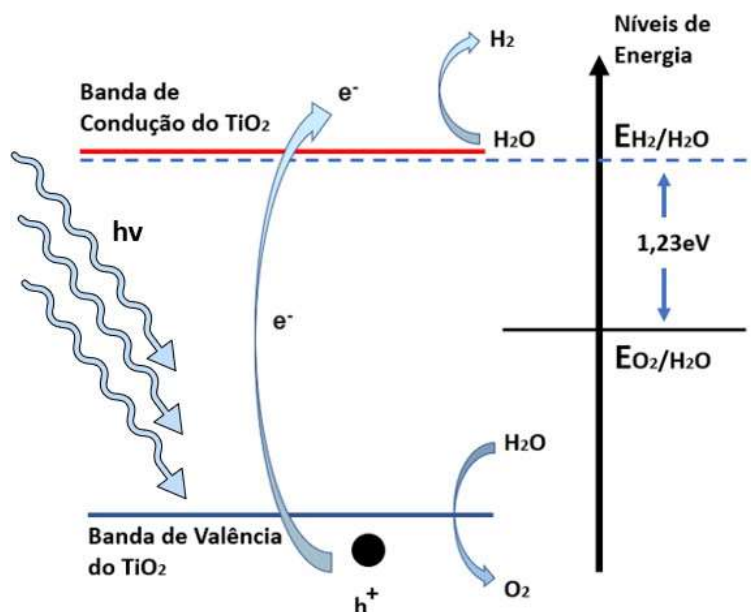
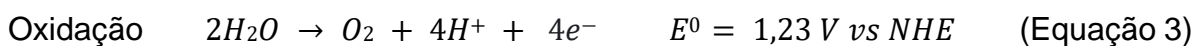


Figura 3: Esquema da geração e salto do par elétron/lacuna na estrutura de banda do TiO_2 em função dos níveis de energia do H_2O (Fonte: autora).

Dessa forma, se quatro fótons de energia superior a 1,23 eV forem absorvidos pelo fotocatalisador e promoverem os elétrons e lacunas até a superfície, será possível a produção de duas moléculas de H_2 e uma molécula de O_2 , de acordo com as reações das Equações 2 e 3.



O potencial de redução do H^+ , bem como o potencial de oxidação da H_2O (H_2O) são medidos pelo eletrodo normal de hidrogênio (NHE). Quando o pH é igual a zero, o potencial de redução do H^+ é 0 V e o potencial de oxidação da H_2O é de +1,23 V. Quando o pH é igual a 7, ou seja, neutro, o potencial de redução do H^+ é de -0,41 V e o potencial de oxidação da H_2O é de +0,82V [30].

Existem três tipos de células fotoeletroquímicas tradicionais, como mostrado na Figura 4. O fotoânodo é geralmente composto de um semiconductor tipo n com banda de valência positiva (BV) suficiente para oxidar a H_2O , e o fotocátodo é geralmente composto por um semiconductor tipo p com banda de condução negativa (BC) suficiente para reduzir a H_2O . Na Figura 4 a–b, o metal nobre Pt atua como contra-eletrodo. Além disso, o circuito externo é usado para conectar dois eletrodos e fornecer uma força motriz para promover a migração de portadores foto gerados.

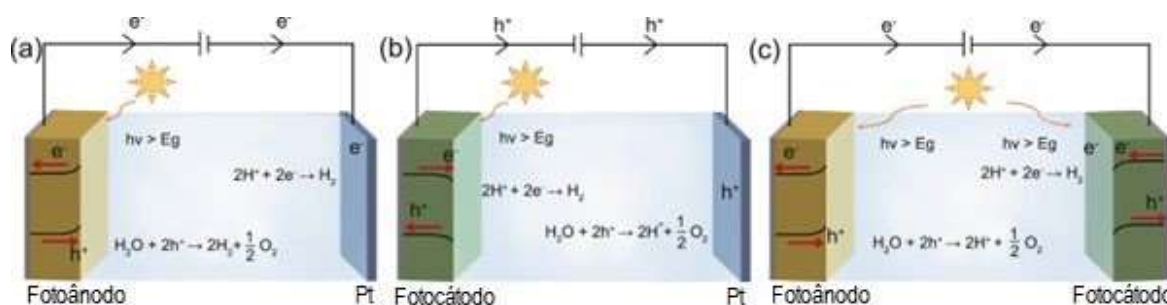


Figura 4: Diagramas estruturais de uma célula fotoeletroquímica tradicional [4]

Não importa a reação de oxidação no fotoânodo ou a reação de redução no fotocátodo, os três processos a seguir são essenciais: i) o semiconductor é excitado sob iluminação para produzir pares elétron-lacuna foto gerados; ii) a separação e transferência dos pares elétron-lacuna foto gerados; iii) elétrons ou lacunas foto gerados participam das reações de redução ou oxidação na superfície do fotoeletrodo. A transferência de portadores foto gerados passa por dois processos principais: separação e transferência dentro do fotoeletrodo e transferência de carga na interface sólido-líquido [31].

- Características do fotocatalisador

A reação para a quebra da molécula de H_2O (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^0) de 1,23 V, conforme as equações vistas anteriormente. De acordo com a energia necessária para ocorrer as reações, teoricamente, qualquer semicondutor com E_g igual ou maior que 1,23 V (energia equivalente a um fóton com comprimento de onda de 1010 nm) poderia servir como agente promotor da reação. Porém, para que as reações ocorram, é essencialmente importante a posição dos potenciais da estrutura de bandas eletrônicas do semicondutor [30, 32].

Para que a reação de oxidação da H_2O ocorra, é primordial que o nível energético da BV do semicondutor seja mais positivo comparado ao potencial de oxidação da água H_2O/O_2 ($E_0 = 1,23 \text{ V vs NHE}$) e para que ocorra a redução do H^+ é necessário que o potencial da BC do semicondutor seja mais negativo comparado com o potencial de redução do hidrogênio [32-33].

No que diz respeito ao fotocatalisador, além das características específicas de estrutura de banda, ele deve apresentar estabilidade química para não comprometer suas propriedades fotocatalíticas. CdS e GaP são exemplos que apresentam fotocorrosão devido aos ânions serem facilmente oxidados, gerando degradação do fotocatalisador e, conseqüentemente, perda da atividade fotocatalítica [30].

Dentre os materiais empregados como fotocatalisadores, o TiO_2 é um dos mais estudados e foi o primeiro material descrito como catalisador fotoquímico para cisão da molécula de H_2O , pois apresenta elevada estabilidade química e grande facilidade de obtenção e manipulação. Esses fatores, que melhoram as propriedades fotocatalíticas do TiO_2 , vêm recebendo atenção da comunidade científica nas últimas décadas. Para a fotólise da H_2O , a estrutura de bandas eletrônicas do TiO_2 obedece às características mínimas. A BC e a BV do TiO_2 apresentam, respectivamente, potenciais mais negativos e mais positivos quando comparados aos potenciais necessários para a redução do H^+ e a oxidação da H_2O [8], viabilizando a utilização do TiO_2 para a geração de H_2 e de O_2 . As propriedades gerais do TiO_2 serão abordadas de maneira mais completa na seção seguinte.

3.2 DIÓXIDO DE TITÂNIO

O dióxido de titânio possui propriedades e características únicas que o fazem ideal para inúmeras aplicações. É amplamente utilizado como fotocatalisador por sua alta oxidabilidade e por ser ativo sob o espectro ultravioleta [34-36], em produtos de consumo oral como alimentos (aditivo E171), creme dental e medicamentos devido a sua estabilidade e baixa toxicidade [37], também pode-se utilizá-lo em degradação de poluentes e bactérias graças à sua insolubilidade em meio aquoso [38] e em geração de gás hidrogênio por *water splitting* [39]. O dióxido de titânio também apresenta atributos como: alta resistência elétrica (resistividade de $10^{14} \Omega/\text{cm}$)[40], alta durabilidade e dureza [41] e excelente transmitância na região visível do espectro [42].

O dióxido de titânio pertence à família dos óxidos de metais de transição, sendo sua fórmula química o TiO_2 . Pode-se encontrá-lo em oito formas cristalinas diferentes $\text{TiO}_2\text{-B}$, $\text{TiO}_2\text{-R}$, $\text{TiO}_2\text{-H}$, $\text{TiO}_2\text{-II}$, $\text{TiO}_2\text{-III}$ sendo as mais estudadas, rutilo, anatase e brookita (Figura 5). Essas estruturas são formadas por octaedros com um átomo de titânio central, cercado por seis átomos de oxigênio e cada um dos polimorfos se diferencia pela distorção dos octaedros e organização de suas cadeias.

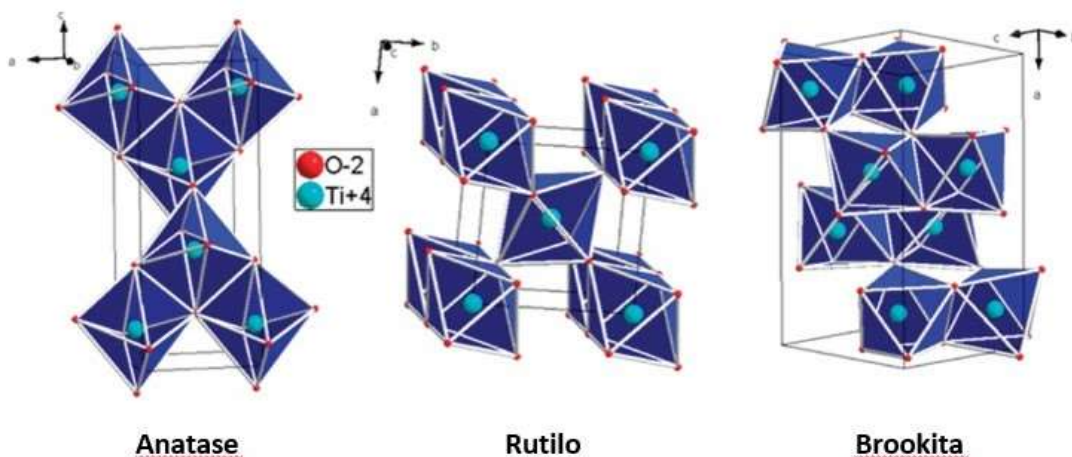


Figura 5: Estruturas cristalinas unitárias das fases anatase, rutilo e brookita. (adaptado de [43])

As fases rutilo e anatase têm sido amplamente pesquisadas devido à fotoatividade mais alta. No entanto, ambas têm energia de *band gap* de 3,2 eV (387 nm) e 3,0 eV (413 nm), respectivamente, absorvendo apenas a luz UV (menos de 5% da energia solar total). Ou seja, como o TiO_2 apresenta um E_g relativamente alto, é praticamente transparente à radiação visível, absorvendo apenas uma determinada

faixa do espectro ultravioleta. Dessa maneira, ele apresenta uma baixa eficiência para a fotocatalise por radiação solar.

Outra dificuldade do material é o seu baixo tempo de vida dos fotoelétrons, que podem recombinar-se rapidamente levando a uma baixa eficiência quântica [36]. O tempo de recombinação do par elétron/lacuna é menor comparado ao tempo do par migrar para a superfície [44, 45]. Analogamente à pouca quantidade de fotoelétrons na superfície, as velocidades de reação de redução e oxidação da H_2O são inferiores às velocidades de recombinação do par elétron/lacuna. Devido a esses pontos, a eficiência do TiO_2 em H_2O é muito baixa, sendo necessária a inclusão de agentes de sacrifício para que seja viável a utilização do TiO_2 na produção de H_2 .

Para superar este problema, não é incomum usar técnicas para aumentar a atividade fotocatalítica do TiO_2 . Essas técnicas abrangem a utilização de agentes de sacrifício, obtenção de nanoestruturas e, principalmente, a dopagem e otimização das propriedades fotocatalíticas do material [44, 45].

(i) Agentes de sacrifício: Além dos fatores mencionados sobre o semicondutor, os processos fotocatalíticos dependem de outros pontos. Desde a absorção do fóton pelo semicondutor até a redução do H^+ , pode-se observar três estágios característicos, que ocorrem em períodos distintos: i) formação do par elétron/lacuna pela absorção da radiação eletromagnética pelo semicondutor; ii) difusão do elétron e lacuna até a superfície do semicondutor e iii) reações de redução do H^+ e oxidação da H_2O . A diferença de velocidade entre esses três estágios favorece a recombinação do par elétron/lacuna, além de também ocorrer a recombinação H^+ e OH^- , dificultando ainda mais a utilização do TiO_2 em H_2O pura [46].

Alguns álcoois como etanol, metanol e glicerol, quando misturados em H_2O , servem como agentes de sacrifício, aumentando a efetividade das reações devido à BV do semicondutor ter a capacidade de oxidar compostos orgânicos. Os componentes orgânicos preenchem as lacunas fotogeradas, diminuindo a recombinação dos pares e aumentando o número de elétrons disponíveis na superfície, elevando a redução do H^+ [46].

(ii) Nanoestruturas de TiO_2 : O dióxido de titânio tem sido fortemente investigado em fotocatalise. A maioria dessas investigações foi focada em nanopartículas de TiO_2 0D que exibiu excelente desempenho como fotocatalisadores,

adsorventes e sensores devido à sua grande área de superfície e fácil fabricação [47]. No entanto, as desvantagens inerentes, como a rápida recombinação de elétrons e lacunas, lenta transferência de portadores de carga e alto custo de reciclagem limitam sua eficiência fotocatalítica.

Recentemente estruturas unidimensionais (nanotubos, nanofibras, nanobastões, etc.), bidimensionais (nanofolhas) e tridimensionais (nanoesferas), representadas na Figura 6, vêm demonstrando melhora na separação elétron-lacuna, rápida transferência de portadores de carga e aumento da área de superfície ativa em comparação com o TiO_2 nanopartículas, ocasionando um aumento na atividade catalítica [48].

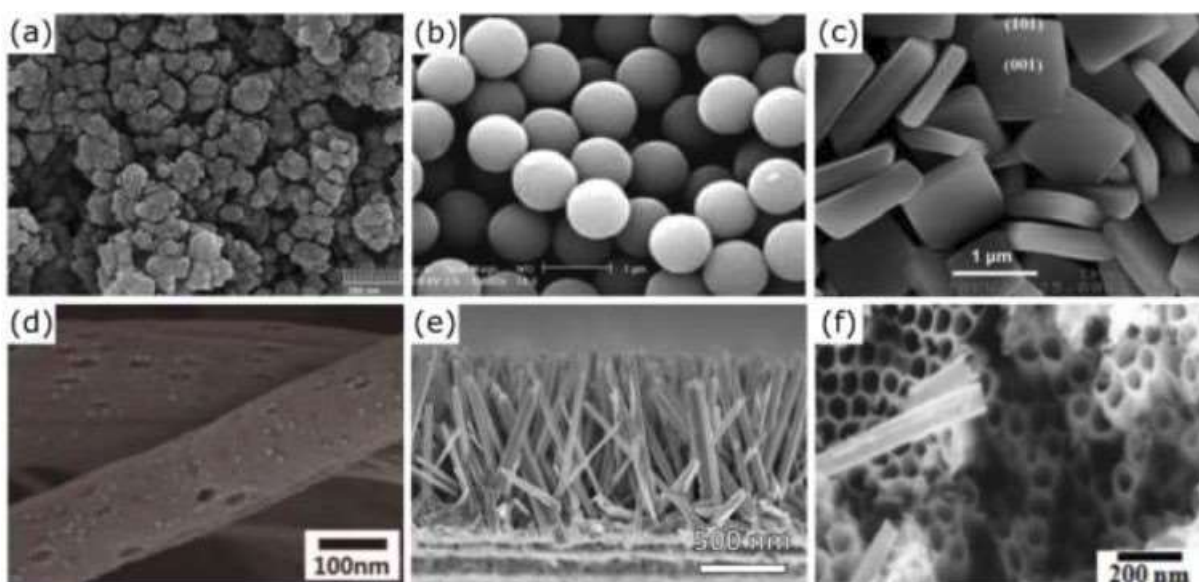


Figura 6: Nanoestruturas de TiO_2 sintetizadas na forma de (a) partículas, (b) esferas, (c) folhas, (d) fibras, (e) bastões e (f) tubos [49]

Comparando as estruturas citadas, há um destaque especial para os nanotubos por apresentarem excelentes parâmetros estruturais como grande área superficial, aumentando a eficiência no transporte de elétrons e, conseqüentemente, a atividade catalítica [25, 26, 49]. Portanto, essa foi a morfologia escolhida para ser estudada nesta dissertação.

(iii) Dopagem: A dopagem de nanoestruturas de TiO_2 pode se dar com elementos não metálicos, como B, C, N e S, bem como com metais de transição como Mn, Fe, Co, Ni e Mo, os quais têm sido bastante explorados. Esses materiais unem

as propriedades elétricas e óticas do TiO_2 com propriedades magnéticas. A presença de dopantes também pode ocasionar o deslocamento da energia do *band gap* do TiO_2 para outras regiões do espectro eletromagnético.

Por apresentar propriedades melhoradas, a dopagem também foi escolhida para fazer parte desse estudo e esse assunto será abordado na seção 3.2.3 Dopagem de nanotubos de TiO_2 .

- **Transição de fase anatase-rutilo**

De acordo com a literatura, a fase rutilo é a mais estável termodinamicamente, e as fases brookita e anatase podem ser irreversivelmente convertidas em rutilo [50, 51]. Pesquisas experimentais descritas na literatura mostram que esta estabilidade depende do tamanho das nanopartículas. Observou-se que em partículas menores que 10 nm, a fase mais estável foi a anatase; para tamanhos de 11-35 nm, a fase mais estável foi brookita, e maiores que 35 nm foi rutilo. Em virtude da relação entre a estabilidade da fase polimórfica e o tamanho do cristalito, as nanopartículas na fase anatase são obtidas com tamanho maior que 35 nm apenas esporadicamente, enquanto as nanopartículas de TiO_2 na fase rutilo são observadas infreqüentemente com dimensões menores que 35 nm. A explicação para essa relação vem da associação entre as contribuições da energia de superfície e da energia do bulk do material para a estabilidade do sistema. A redução no tamanho leva a um aumento na razão superfície/volume, tornando a energia superficial o fator mais importante na energia termodinâmica geral das partículas [52 – 53].

Difícilmente a explicação dos mecanismos da transição entre as fases anatase-rutilo é mencionada na literatura, por não ser algo trivial. Esta transição de fase não ocorre em uma temperatura específica, podendo ser observada em uma ampla faixa de temperatura entre 400 e 1200 °C.

Em geral, há uma série de fatores que têm sido discutidos como favorecendo ou inibindo a transição. Este processo é considerado reconstrutivo; primeiro, ocorre a quebra das ligações Ti-O na fase anatase, seguido pelo rearranjo dos átomos e a formação de novas ligações Ti-O na fase rutilo [54]. Este processo começa com a nucleação do rutilo no plano (112) da anatase para formar o plano (100) do rutilo [54].

Diversas pesquisas teóricas e experimentais mostraram que a presença de defeitos na fase anatase favorecem essa transição de fase [55].

Geralmente, a transição de fase anatase-rutilo é afetada pelo método de preparação da amostra, pela presença de impurezas ou dopantes, defeitos da rede cristalina e pela atmosfera presente durante a transição de fase [56]. A energia necessária para quebrar a ligação Ti-O depende fortemente da dopagem e do número de defeitos no TiO_2 . Alguns dopantes aumentam a estabilidade das ligações Ti-O na fase anatase, exigindo mais energia para quebrar as ligações e assim iniciar o processo de transformação [57].

Da mesma forma, outros dopantes desestabilizam a rede cristalina, favorecendo os estágios iniciais da transição [58]. Em relação aos defeitos na rede, como vacâncias e defeitos intersticiais, a literatura descreve apenas sistemas com maior concentração de defeitos na rede, resultando em menor energia necessária para a transformação, ou seja, concluindo-se que defeitos favorecem a formação da fase rutilo [57, 58].

- **Métodos de síntese de nanotubos de TiO_2**

A Tabela 1 apresenta uma comparação entre os métodos de síntese de nanotubos de TiO_2 .

Nanotubos à base de dióxido de titânio foram sintetizados pela primeira vez em 1996 por Hoyer [59]. Este experimento, conhecido como método assistido por *template*, consiste na produção de um molde poroso de óxido de alumínio recoberto com ouro. Então, os poros são preenchidos com polimetil-metacrilato (PMMA) e a alumina é retirada com solução de hidróxido de sódio, restando apenas um filme com bastões de PMMA. Assim, o filme de TiO_2 é depositado nos bastões através da deposição eletroquímica e posteriormente remove-se o PMMA com acetona, resultando em nanotubos de TiO_2 amorfos (Figura 7).

Tabela 1: Comparação entre os métodos de síntese de nanotubos de TiO₂ (adaptado de [64]).

Método de Síntese	Vantagens	Desvantagens	Diâmetro interno /comprimento(nm/μm)
Método assistido por <i>template</i>	<ol style="list-style-type: none"> 1. Escala controlada de nanotubos através de diferentes moldes; 2. Mais desejável para aplicação prática. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Um aumento no custo de materiais e instabilidade a longo prazo; 2. Processo de fabricação complicado; 3. A morfologia do tubo pode ser destruída durante processo de fabricação. 	2.5–6000 /0,05–200
Tratamento Hidrotermal	<ol style="list-style-type: none"> 1. Rota simples para obter a morfologia dos nanotubos para produção em larga escala; 2. Várias modificações podem ser usadas para melhorar os atributos dos nanotubos de titânio; 3. Alta capacidade de troca catiônica e relação comprimento versus diâmetro. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. É necessária uma longa duração da reação. NaOH altamente concentrado deve ser adicionado; 2. Difícil de alcançar tamanho uniforme. 	20–110 /0,1–2,4
Anodização Eletroquímica	<ol style="list-style-type: none"> 1. Mais desejável para aplicações práticas; 2. Alinhamento ordenado com alta relação comprimento x diâmetro; 3. Possível para aplicações extensas. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Produção em massa é limitada; 2. A utilização de solvente altamente tóxico como HF; 3 Difícil separação do TiO₂ de substratos. 	3–10 /50–500

As dimensões (diâmetro e comprimento) dos nanotubos de TiO₂ formados por meio do método assistido por *template* podem ser facilmente controladas pela dimensão dos moldes. Porém, apesar desse método ter sido aperfeiçoado nos últimos anos [60], ele ainda apresenta algumas desvantagens como elevado custo e

necessidade do pós-tratamento para a remoção do *template*, podendo acarretar em danos nas nanoestruturas [61].

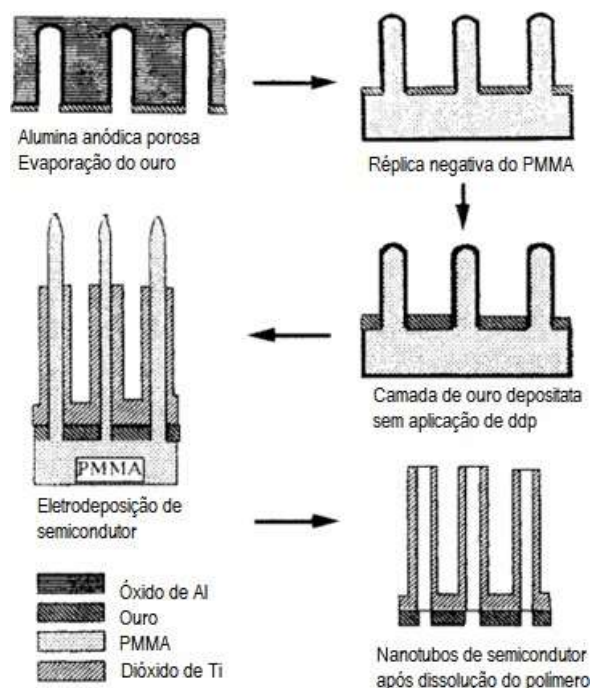


Figura 7: Esquema do processo assistido por *template*, utilizado na produção de nanotubos de dióxido de titânio [59].

Posteriormente, a produção de nanotubos de TiO_2 via Tratamento Hidrotermal e Oxidação Anódica Eletroquímica foi relatada em 1998 por Kasuga *et al.* [62] e em 1999 por Zwilling *et al.* [63], respectivamente.

A síntese hidrotermal é um método amplamente utilizado para preparar catalisadores de zeólita na indústria. É uma técnica que envolve o crescimento de estruturas a partir de uma solução aquosa a elevada temperatura e pressão.

Nos últimos anos, algumas revisões foram publicadas com foco em TiO_2 nanoestruturado utilizando esta técnica. Em uma síntese hidrotérmica típica, o TiO_2 ou seu precursor é dissolvido em uma solução aquosa concentrada de NaOH para formar uma mistura. Posteriormente, essa mistura é levada para uma autoclave, na qual pode ser convertida em uma estrutura tubular (titanato), cristalizada de tamanho nanométrico em uma faixa de temperatura hidrotérmica típica de 110 a 150°C. Depois, através da lavagem subsequente do material resultante com solução aquosa ácida diluída ou solventes como a água, estruturas nanotubulares podem ser obtidas.

Embora todo o processo de síntese (Figura 8) pareça ser trivial, cada etapa, incluindo a escolha de precursores de TiO_2 , a condição hidrotermal (temperatura, concentração de reagentes, e tempo), e o subsequente procedimento de lavagem (tempos de lavagem, concentração de ácido e sequência de lavagem com solvente e ácido) desempenha um papel crucial no controle da estrutura (cristalografia e morfologia) e propriedades físico-químicas dos produtos finais [64].

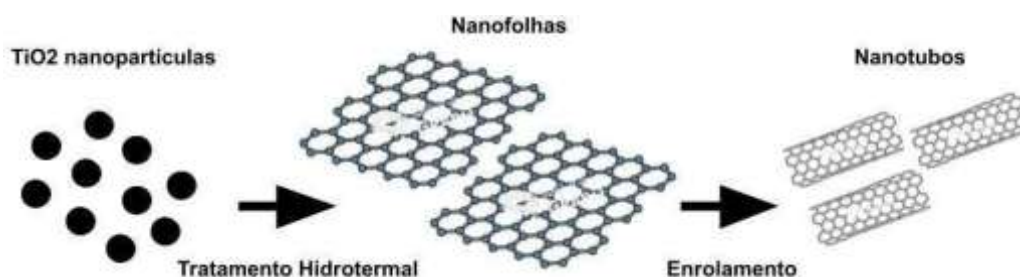


Figura 8: Etapas da síntese de nanotubos de TiO_2 através do método hidrotermal (adaptado de [49])

Na síntese hidrotermal, a variação de diversos parâmetros, como por exemplo, temperatura, concentração de NaOH , processo de lavagem, tamanho das partículas e a fase cristalina do TiO_2 precursor, têm sido investigadas visando controlar a formação e características dos nanotubos [65].

Morgan *et al.* [66] estudaram detalhadamente os efeitos da variação da temperatura, concentração de NaOH e a fase do TiO_2 precursor na formação de nanotubos de TiO_2 . Os pesquisadores utilizaram amostras comerciais de dióxido de titânio em pó nas fases anatase (99,8%), rutilo ($\geq 99,9\%$) e a amostra P25 (mistura das duas fases: 75% de anatase e 25% de rutilo). Também foi analisada a formação dos nanotubos variando a temperatura de síntese entre 100 e 220°C e a concentração de NaOH em solução aquosa, 5, 7,5, 9 e 10 mol.L^{-1} . Posteriormente, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico por 20 horas e, em seguida, utilizou-se um processo de lavagem com uma solução aquosa de ácido clorídrico (HCl) para a remoção do excesso de NaOH , até que a solução apresentasse um pH de aproximadamente sete.

Em Ranjitha *et al.* [67], a influência dos tempos de reação de 10h e 16h, na formação de nanotubos de TiO_2 foi estudada (Figura 9). Os resultados da difração de

raios X mostraram que a mistura das fases cristalinas de anatase e rutilo foi obtida à medida que o tempo de reação hidrotermal foi aumentado. A transformação de fase ocorreu com o aumento do tempo de reação. O diâmetro e o comprimento dos nanotubos foi de 11,23 nm e 260 nm, respectivamente. A energia do *gap* foi calculada para amostras preparadas para 10 e 16 h de tempo de reação e foi encontrado respectivamente 3,6 eV e 3,5 eV.

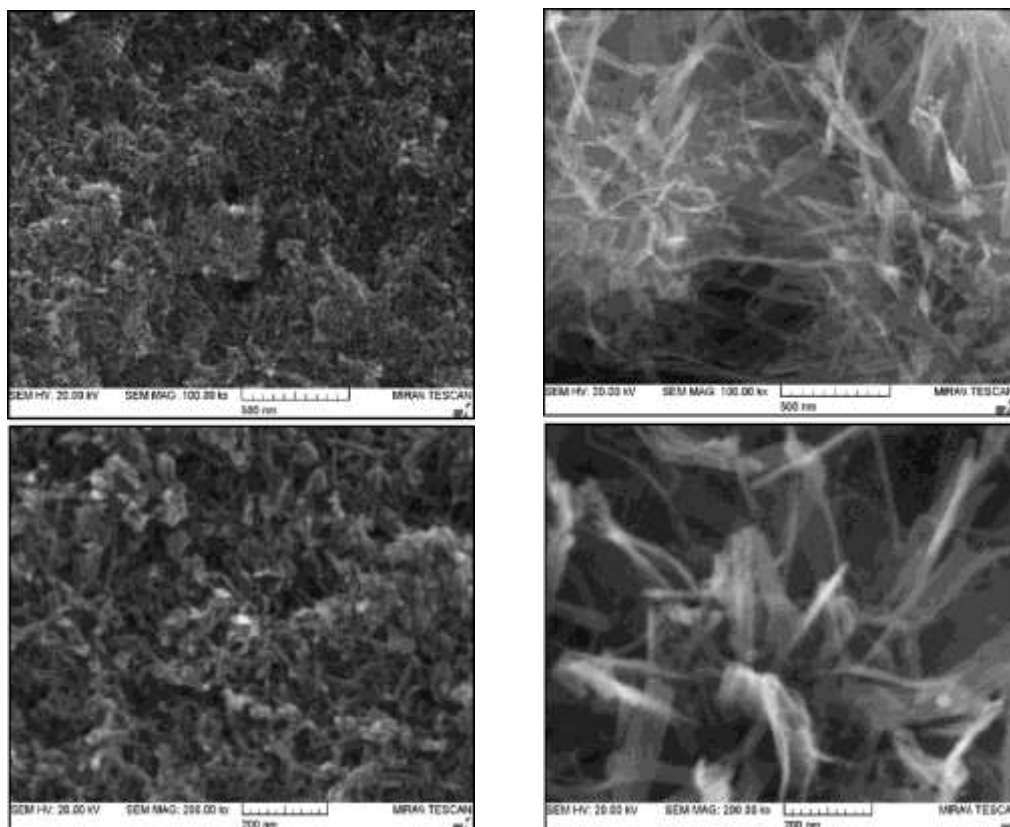


Figura 9: Imagens por MEV de nanotubos de TiO_2 preparados pelo método hidrotermal por 10h (imagens à esquerda) e 16h (imagens à direita) à 150°C (adaptado de [67]).

Na técnica de anodização eletroquímica, é aplicada uma tensão (método potenciostático) ou uma corrente (método galvanostático) entre o ânodo (nesse caso, titânio) e o cátodo (contra eletrodo de platina) imersos em um eletrólito em uma cuba eletrolítica, como esquematizado na Figura 10. Quando a tensão é aplicada, os ânions movem-se do eletrólito para a interface metal/óxido e os cátions em direção a interface óxido/eletrólito. Por meio desse processo, é possível a obtenção de dióxido de titânio

na forma de nanotubos (auto-organizados ou desordenados) [49]. Esse assunto será abordado mais detalhadamente na próxima seção.

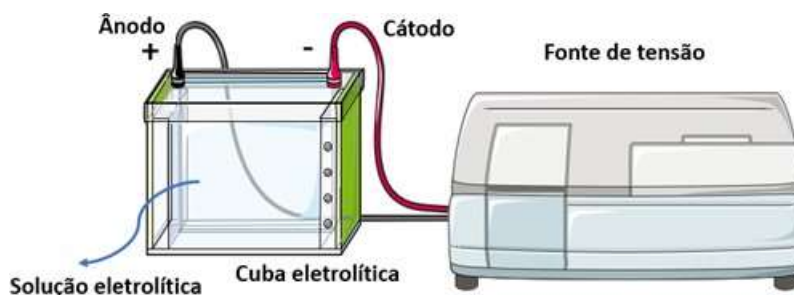


Figura 10: Desenho esquemático de um sistema de anodização eletroquímica.

3.2..1 Anodização Eletroquímica

A técnica de anodização eletroquímica vem sendo largamente utilizada para a síntese de nanotubos de TiO_2 por apresentar vantagens como: menor tempo de reação, quando comparada ao método hidrotérmal, e maior facilidade no processo, quando comparada ao método assistido por *template*. A anodização também permite maior controle da relação comprimento *versus* diâmetro dos nanotubos.

Alguns metais como o titânio e o alumínio, quando expostos ao oxigênio, formam automaticamente uma camada de óxido protetora. Esse fenômeno recebe o nome de passivação [42]. Porém, como trata-se de uma camada extremamente fina, com poucos nanômetros de espessura, pesquisadores têm trabalhado com técnicas eletroquímicas, como a anodização, para desenvolver óxidos de melhor qualidade, com filme mais espessos, melhorando a resistência do metal à corrosão.

A fim de facilitar o entendimento do estado da arte da anodização eletroquímica para a síntese de nanotubos de TiO_2 , pode-se dividir este tópico em 3 gerações: (i) Primeira geração de nanotubos de TiO_2 , (ii) Segunda geração de nanotubos de TiO_2 e (iii) Terceira geração de nanotubos de TiO_2 .

(i) Primeira geração de nanotubos de TiO_2

Em 1999, Zwilling *et al.* comentaram sobre a formação de TiO_2 nanoporosa anodizada [68], enquanto o primeiro artigo sobre nanotubos de TiO_2 anodizado (primeira geração), sintetizados usando uma solução diluída de ácido fluorídrico (HF) como eletrólito, é datado 2001 [69]. A espessura da camada anódica foi limitada a

aproximadamente 0,5 μm , uma vez que o HF relativamente agressivo dissolveu a maior parte do óxido em crescimento, impedindo a formação de nanotubos longos.

(ii) Segunda geração de nanotubos de TiO_2

A rápida taxa de dissolução da TiO_2 na primeira geração de nanotubos foi reduzida pela substituição do ácido HF por soluções menos agressivas contendo sais de fluoreto, aumentando a espessura [70,71].

A taxa de dissolução de titânio em íons fluoreto é maximizada em pH mais baixo e Macak *et al.* [72] explicaram o aumento da espessura em termos da maior dissolução no fundo dos poros (acidificação localizada devido à hidrólise de titânio e dissolução de óxido), como mostrado esquematicamente na Figura 11. Enquanto o fundo do poro está em um pH baixo, a boca do poro (parte superior dos poros / tubos) permanece sob um ambiente protetor (pH mais alto), usando espécies tampão químicas $[\text{NH}_4\text{F} / (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$. Os mesmos autores [72] especulam que uma rampa de tensão aplicada no início do processo de anodização ajudaria a estabelecer um gradiente de pH entre a parte inferior e a parte superior dos tubos, estendendo o processo de oxidação por mais tempo.

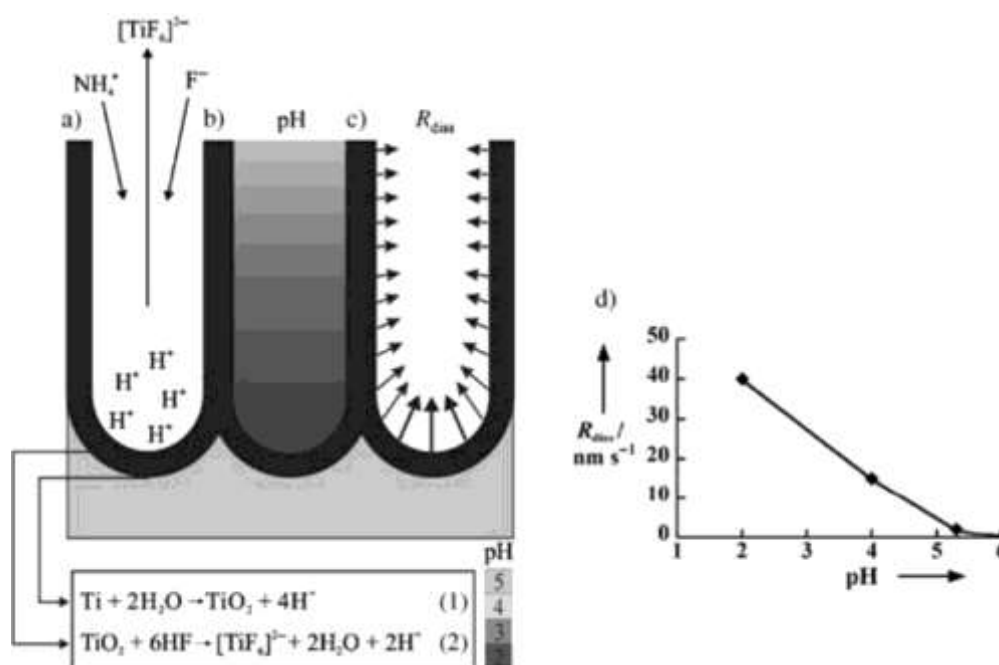


Figura 11: Esquema do perfil de pH que se desenvolve dentro dos tubos durante o processo de anodização, de acordo com Macak *et al.* [72].

(iii) Terceira geração de nanotubos de TiO_2

A terceira geração de nanotubos refere-se a tubos lisos (ou seja, sem ondulações ao longo da parede), preparados em eletrólitos orgânicos (alguns quase isentos de H_2O), onde a taxa de dissolução do óxido em formação é minimizada. Para maior clareza, a Figura 12 mostra uma comparação das imagens por MEV da seção transversal [73], de nanotubos crescidos respectivamente em um ambiente aquoso e orgânico.

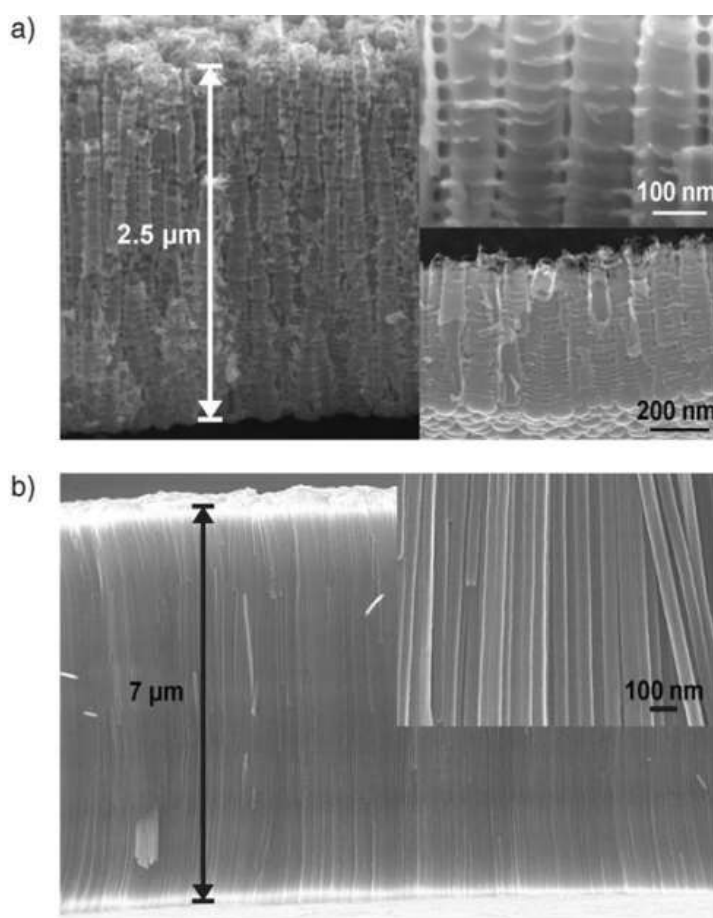


Figura 12: Comparação entre imagens por MEV da seção transversal de nanotubos irregulares preparados em um meio aquoso (a) e nanotubos lisos preparados em um eletrólito orgânico (b) (adaptado de [73]).

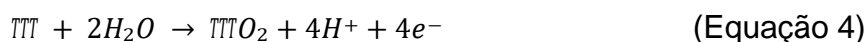
Pode-se observar que os tubos obtidos em meio aquoso são muito mais rugosos e irregulares, com ondulações ao longo da parede, do que os tubos lisos sintetizados em meio orgânico. A princípio, a ideia era usar um eletrólito viscoso [73],

onde a difusão de íons é mais lenta que na água, para aumentar o gradiente de pH entre o fundo e o topo dos tubos. Isso levou à formação de nanotubos de titânia com até 7 µm de espessura (em comparação com 0,5 µm na primeira geração). Eles também atribuíram a suavidade e a morfologia regular das paredes do tubo ao menor coeficiente de difusão do eletrólito que suprime as rajadas de pH no fundo dos poros, que ocorrem quando se trabalha em meios aquosos.

Nos últimos anos, nanotubos de comprimentos significativamente maiores foram sintetizados usando eletrólitos orgânicos polares para aprimorar a extração de Ti^{4+} do metal e inibir o crescimento da barreira protetora na interface metal / óxido [74]. Nanotubos também foram sintetizados usando eletrólitos à base de etileno glicol [25][75].

3.2.2.1.1 Crescimento dos nanotubos de TiO_2

O crescimento de nanotubos de TiO_2 se dá através da formação da camada anódica sob um campo elétrico aplicado (Equação 4) e a dissolução do óxido formador (Equação 5) assistida pela presença de íons fluoreto e pelo potencial. 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) [76].



A presença de íons fluoreto no eletrólito leva à formação de complexos fluorados. O mais estável é o TiF_6^{2-} , que possui uma grande energia livre de Gibbs de formação negativa ($\Delta G^\circ_{298} = -2118,4$ kJ/mol) [77]. Para comparação, a energia livre de Gibbs de formação de TiO_2 é $\Delta G^\circ_{298} = -821,3$ kJ/mol [77]. A formação de complexos fluorados também é auxiliada pela tensão aplicada, que direciona íons fluoreto (F^-) em direção ao metal junto com Ti^{4+} em direção ao eletrólito, ou seja, o transporte de cátions para a interface óxido/eletrólito acontece conforme a Equação 6.



A camada protetora no fundo dos nanotubos (na interface metal / óxido) atua como uma resistência ao fluxo de íons como Ti^{4+} e O^{2-} , que precisam se mover através do filme anódico para manter ativa a oxidação (Equação 4). Maiores resistências (isto é, camadas de barreira mais espessas) podem ser superadas aumentando a tensão de anodização aplicada. A presença de íons fluoreto no eletrólito permite a criação de canais nos quais a corrente pode fluir e mantém o processo de oxidação ativo. A espessura da camada protetora sob os tubos é constantemente reduzida por dissolução (Equação 5) e, por sua vez, regenerada por oxidação (Equação 6). O comprimento dos nanotubos aumenta até que a taxa de oxidação na interface metal / óxido seja igual à taxa de dissolução química da superfície superior dos tubos (na interface óxido / eletrólito). Após esse ponto, o comprimento do nanotubo é independente do tempo. Os estágios de crescimento do filme podem ser vistos no item C da Figura 13.

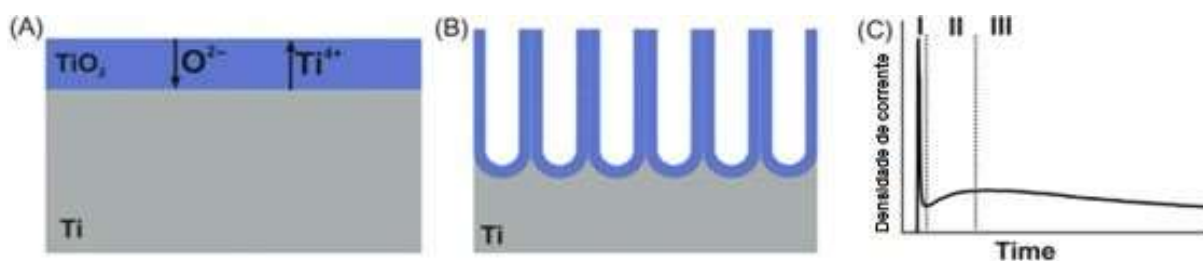


Figura 13: Ilustração esquemática do cenário de crescimento de TiO_2 mediante anodização de Ti: (A) Camada compacta de TiO_2 produzida em um eletrólito livre de F^- , (B) camada de nanotubo de TiO_2 produzida em um eletrólito contendo íons F^- , (C) gráfico de tempo vs densidade de corrente típico em um eletrólito contendo íons F^- , indicando os três estágios de anodização ([adaptado de [78]).

- I) Inicia-se o processo de anodização ocorrendo um rápido decaimento da densidade de corrente para um valor mínimo. É formada a barreira de óxido de alta resistência, sendo necessário a movimentação dos íons para que a oxidação continue. Nesta etapa, a porosidade é induzida pela presença do íon F^- ;
- II) A corrente aumenta até um valor máximo devido ao rompimento do filme anódico, deixando mais caminhos livres para os íons do eletrólito;

- III) A corrente torna-se constante durante a formação dos nanotubos de TiO_2 [49].

3.2.2.1.2 Parâmetros que influenciam no crescimento dos nanotubos

- **Eletrólito**

O eletrólito tem um papel crucial no crescimento de nanotubos de TiO_2 por anodização eletroquímica. A principal distinção é entre meios aquosos e orgânicos, onde o conteúdo de H_2O é minimizado para limitar a dissolução do óxido.

A presença dos íons F^- causa degradação nas paredes dos tubos, fenômeno conhecido como *nanograss*, diminuindo rendimento e aplicabilidade do material. Bonatto *et al.* [79] estudaram uma maneira de diminuir esse problema na síntese de nanotubos de TiO_2 adicionando agentes quelantes ao eletrólito. Os mais utilizados foram ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA) e o ácido pentético (DTPA), porém, o DTPA apresentou constantes de estabilização de íons metálicos 100 vezes superiores às do EDTA. A molécula de DTPA, por ser muito grande, acaba por interagir com os átomos de titânio presentes na interface metal/ óxido, complexando os íons Ti^{4+} já dissolvidos da rede do TiO_2 e liberando os íons F^- para a dissolução do *nanograss* [79].

- **pH**

O pH da solução é muito importante, considerando a maior taxa de dissolução do óxido em um ambiente ácido. Essa é uma das razões pelas quais a dissolução do óxido anódico é mais baixa quando se utiliza sais de fluoreto (alguns deles têm hidrólise básica) em vez de ácido fluorídrico [77].

- **Concentração de fluoreto**

A concentração de fluoreto determina a taxa de dissolução e deve ser mantida o mais baixa possível, mas suficientemente alta para garantir o crescimento dos tubos. A concentração de fluoreto também afeta o pH da solução.

- **Potencial de anodização**

A maioria dos experimentos de anodização em titânio é realizada em condições potenciostáticas, fornecendo uma tensão constante e monitorando a corrente. A tensão aplicada determina a força do campo elétrico desenvolvido através da camada

de óxido e também afeta o diâmetro do tubo, com tubos maiores obtidos em uma tensão mais alta [76].

- **Temperatura**

A taxa de crescimento das camadas de nanotubos de TiO_2 também pode ser influenciada pela temperatura de anodização. Nos eletrólitos ácidos aquosos, a espessura da camada de nanotubos diminui quando a temperatura do eletrólito aumenta (ou seja, é superior à temperatura ambiente). Por outro lado, nos eletrólitos à base de etilenoglicol ou glicerol, maiores as espessuras da camada de nanotubos e maiores taxas de crescimento de óxido foram encontradas em temperaturas eletrolíticas ligeiramente elevadas de 30°C - 40°C [78].

- **Dopagem de nanotubos de TiO_2**

A dopagem química é a técnica mais popularmente utilizada para modificar a estrutura eletrônica do TiO_2 , ou seja, introduzir um elemento em sua estrutura cristalina, que pode ser uma substituição de átomos hospedeiros ou intersticiais da rede, como mostrado na Figura 14.

Geralmente, a posição de dopagem depende do tamanho do átomo: se o tamanho dos átomos do dopante é semelhante ao dos átomos hospedeiros, então a dopagem substitucional pode ocorrer e afetar a estrutura eletrônica. Em contraste, a dopagem de elementos intersticiais geralmente ocorre quando o átomo de metal dopante é menor que o átomo hospedeiro, formando níveis de impureza no *band gap* [80,81].

Em aplicações fotoeletroquímicas, o objetivo da dopagem é principalmente modificar o grande *band gap* e estrutura eletrônica a fim de otimizar as propriedades ópticas para colheita de luz visível, reduzir ainda mais a recombinação de portadores fotogerados, e melhorar as características de interface e superfície. Portanto, neste caso, a dopagem se refere a dopagem substitucional [80].

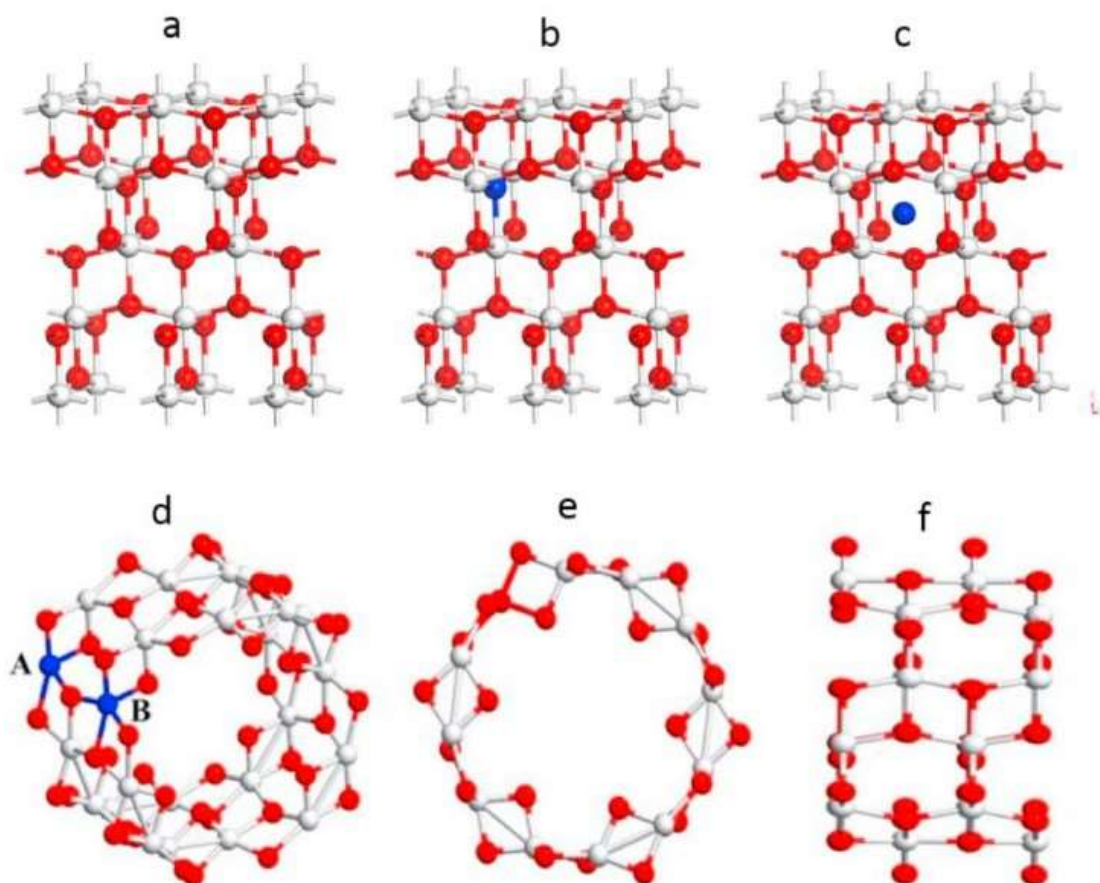


Figura 14: Ilustração da dopagem de elementos em TiO_2 anatase e NTs de TiO_2 . (a) Não dopado, (b) intersticial e (c) dopagem substitucional em uma estrutura cristalina de anatase. (d) Dopagem substitutiva da estrutura do NT de TiO_2 , (e) vista superior e (f) vista lateral. As esferas vermelhas e brancas representam átomos de O e Ti, respectivamente. A cor azul indica dopagem de elementos [82].

A dopagem de TiO_2 com átomos metálicos e não-metálicos tem sido aplicada desde o início das pesquisas de TiO_2 em aplicações fotoeletroquímicas. De acordo com o diagrama de níveis de energia dos orbitais moleculares de TiO_2 para anatase e rutilo, é possível constatar que os íons dopantes introduzem níveis de energia adicionais na estrutura de banda [81], que podem ser usados para prender elétrons ou lacunas para separar os portadores de cargas das bandas.

Vários tipos de modificação de NTs de TiO_2 por dopagem têm sido propostos na literatura, os quais podem ser categorizados da seguinte forma: (i) dopagem não-metálica, (ii) dopagem metálica e (iii) codopagem em NTs de TiO_2 . Neste trabalho, será abordada a dopagem metálica.

A dopagem metálica terá uma influência mais forte na banda de condução do TiO_2 , uma vez que os orbitais d do Ti contribuem fortemente para a BC, com apenas uma pequena contribuição para o BV. Alguns metais cujos átomos são de tamanho semelhante aos átomos de Ti, como Cu e Fe, podem substituir a posição do Ti, levando a novos níveis de energia próximos à BC, bem como à BV do TiO_2 . Em contraste, Co e Al, que possuem tamanhos atômicos menores que Ti, serão inseridos nos interstícios do cristal de TiO_2 sem alterar a estrutura cristalina do TiO_2 [81].

Liang *et al.* [83] investigaram a melhora do desempenho de TiO_2 NT com diferentes concentrações de cobalto. Em baixas concentrações, os átomos de Co foram inseridos nos interstícios do cristal de TiO_2 , enquanto o excesso de dopantes levou ao espalhamento de fótons. O efeito da carga de dopante também foi estudado por David *et al.* [84], que utilizaram nanopartículas (NPs) de Pt, Pd e Ni como dopantes para NTs de TiO_2 . As amostras carregadas com NPs de Pt e Pd exibiram maior geração de H_2 devido ao nível de Fermi do metal formado logo abaixo do BC dos NTs de TiO_2 . Além disso, os NTs de TiO_2 dopados com Ni exibiram uma taxa de geração de H_2 reduzida em comparação com os NTs de TiO_2 . O tamanho do íon Ni, sendo menor que o do íon Ti, criou um nível de impureza muito abaixo do BC dos NTs de TiO_2 , dificultando a transferência dos elétrons fotogerados no BC para o nível de Fermi do átomo de Ni.

A dopagem pode ser realizada após a síntese por anodização, em um pós-tratamento, como no trabalho de Gao *et al.* [85]. Neste trabalho, os nanotubos de TiO_2 foram preparados pelo processo de anodização (tensão: 19,9V; tempo: 2h, rotação magnética de 700 rpm e solução de glicerol/ H_2O / NH_4F) e posterior recozimento a 500°C em um forno à vácuo por 3 horas. Subsequentemente, o grafeno dopado com boro foi depositado sobre o substrato de TiO_2 , utilizando o método de deposição química por vaporização (*chemical vapor deposition* - CVD). O desenvolvimento de nanoestruturas boro-grafeno/ TiO_2 aumenta a condutividade dos nanotubos de TiO_2 . Capacitores de íons de lítio preparados com eletrodos boro-grafeno / TiO_2 / Ti mostram alta densidade de energia ($221,8 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ a $5,98 \text{ kW} \cdot \text{kg}^{-1}$) e densidade de potência (alta densidade de potência de $35,1 \text{ kW} \cdot \text{kg}^{-1}$ a $102,4 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$), excelente estabilidade de ciclagem (retenção de 91,3% após 10000 ciclos). Além disso, essas estruturas foram produzidas por anodização, processos de recozimento e CVD, cada um com alta operabilidade e boa repetibilidade, permitindo produção industrial, podendo ser usados para uma ampla gama de outros sistemas relacionados a energia

e meio ambiente, como baterias, células de combustível, catálise e tratamento de água.

Venturini *et al.* [25] e Guaglianoni *et al.* [75] propuseram que a síntese dos nanotubos de TiO₂ dopados com cobalto fosse realizada em apenas uma etapa. Os nanotubos de TiO₂ são preparados por anodização com eletrólito enriquecido com cobalto (tensão: 40V; tempo: 1h; eletrólito: etilenoglicol/NH₄F/Co(NO₃)₂.6H₂O/DTPA), sendo a temperatura do eletrólito mantida à 25°C durante todo o processo. Imagens por MEV dos nanotubos formados são apresentados na Figura 15.

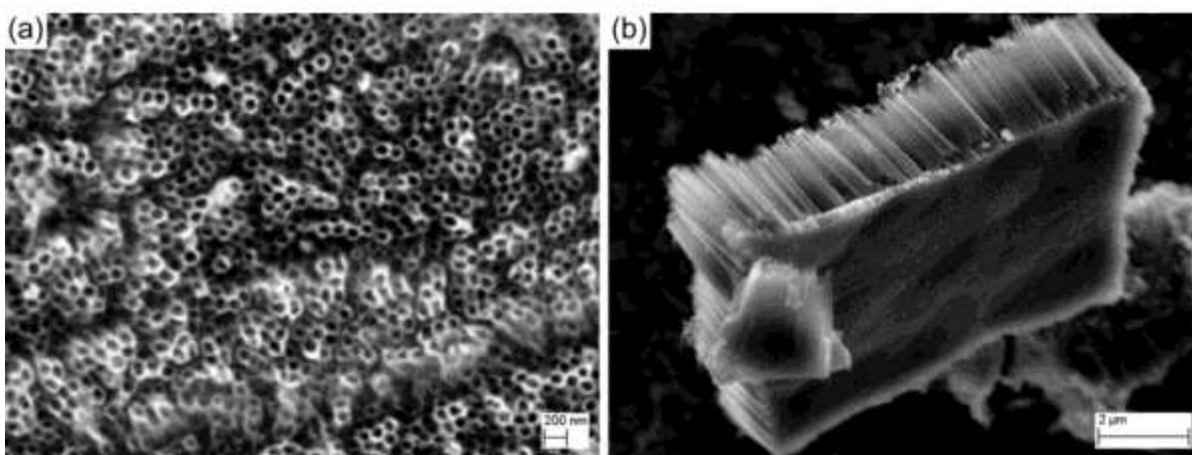


Figura 15: Imagens de MEV dos nanotubos de TiO₂ dopadas com cobalto preparados a 40V: a) Vista superior; b) Vista lateral (Adaptado de [75]).

3.2..1 Dopagem de nanotubos de TiO₂ com Zn

Su *et al.* [22] sintetizaram NTs de TiO₂ dopados com Al e Zn por deposição de camada atômica (*atomic layer deposition* - ALD) usando uma membrana de policarbonato como modelo. Os NTs de TiO₂ com uma taxa de dopagem de Zn de 0,01 apresentaram uma taxa de produção de H₂ 6 vezes maior sob irradiação com uma lâmpada de Xe de 150 W em comparação com o pó de P25. Em contraste, a atividade fotocatalítica dos NTs TiO₂ dopados com Al diminuiu sistematicamente com o aumento da concentração de Al.

Na estrutura cristalina, geralmente os lugares de armadilha de carga ficam localizados nos contornos de grão e também na superfície, dificultando o transporte de elétrons. Esse transporte pode ser estimulado pela inserção de portadores de carga

dopantes tipo n , já que o dopante n fornece elétrons extras, melhorando as propriedades de transporte de carga, assim como a fotocorrente [86,87].

Pesquisas mostraram que a dopagem de Zn, um cátion tipo n , em TiO_2 melhorou as propriedades fotocatalíticas [22, 23]. O íon Zn^{2+} tem um tamanho semelhante ao do íon Ti^{4+} e, portanto, pode se dispersar efetivamente na rede de TiO_2 . Sendo um dopante do tipo n , a dopagem de Zn oferece muitos portadores de carga negativa, o que pode melhorar as propriedades de transporte de elétrons, bem como a taxa de formação de pares de elétrons em TiO_2 , o que é muito útil no processo de fotocatalise [24]. Estudos recentes evidenciaram que a dopagem de NTs de TiO_2 através do método de anodização em uma etapa é capaz de melhorar as propriedades da morfologia dos nanotubos de maneira mais promissora, pois os íons dopantes ficam inseridos na rede do TiO_2 ao invés de se fixarem apenas na superfície [24].

Wang *et al.* [88] pesquisaram fotocatalisadores de TiO_2 dopados com Zn^{2+} sintetizados pelo método sol-gel. Em comparação com as amostras de TiO_2 puras, as amostras dopadas apresentaram um aumento da atividade fotocatalítica, cerca de sete vezes maior. Entre os diversos tipos de metais, o Zn é considerado a ser dopante devido à semelhança entre os tamanhos dos raios iônicos: Zn^{2+} (0,74 Å) e Ti^{4+} (0,75 Å), influenciando nas propriedades do TiO_2 . Segundo os autores, o Zn^{2+} pode melhorar a taxa de separação do pares elétron-lacuna, levando a uma alta atividade fotocatalítica.

Vasavi *et al.* [89] também realizaram pesquisas utilizando Zn como dopante a fim de aumentar a atividade fotocatalítica do TiO_2 . No caso deste trabalho, os íons de Zn^{2+} aumentaram a eficiência de células solares sensibilizadas por corante, já que o Zn diminui o *band gap* quando atua como dopante no TiO_2 .

Sánchez *et al.* [90] estudaram a síntese de nanoestruturas híbridas de ZnO- TiO_2 por meio de uma simples anodização eletroquímica de titânio e posteriormente eletrodeposição de ZnO. Foi investigada a influência da concentração e temperatura de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ durante o processo de eletrodeposição por diferentes técnicas. Testes fotoeletroquímicos de *water splitting* também foram realizados nas nanoestruturas híbridas. De acordo com os resultados, a resposta fotoeletroquímica dos corpos-de-prova aumentou com a adição de ZnO. Além disso, as nanoestruturas híbridas obtidas a 25 °C, utilizando uma concentração de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ de 1 mM, apresentaram densidades de fotocorrente 80% maiores que as obtidas para nanotubos de TiO_2 .

Similarmente a este trabalho, Benjwal *et al.* [91] propuseram a síntese por anodização em uma etapa (em solução aquosa de fluoreto de zinco (ZnF_2) e etilenoglicol (EG)) de nanotubos de titânio não-dopados e dopados com Zn (Figura 16). A espectroscopia de raios-x e raman revelaram a característica típica da fase anatase do nanotubo de TiO_2 sem quaisquer picos distintos relacionados ao dopante. A observação por MEV e microscopia de força atômica (*atomic force microscopy - AFM*) confirmou a formação de nanotubos e revelou que a dopagem com Zn não distorceu a morfologia do tubo de TiO_2 . A dopagem de Zn foi confirmada por raios-X dispersivos de energia, bem como por espectroscopia de raios-X.

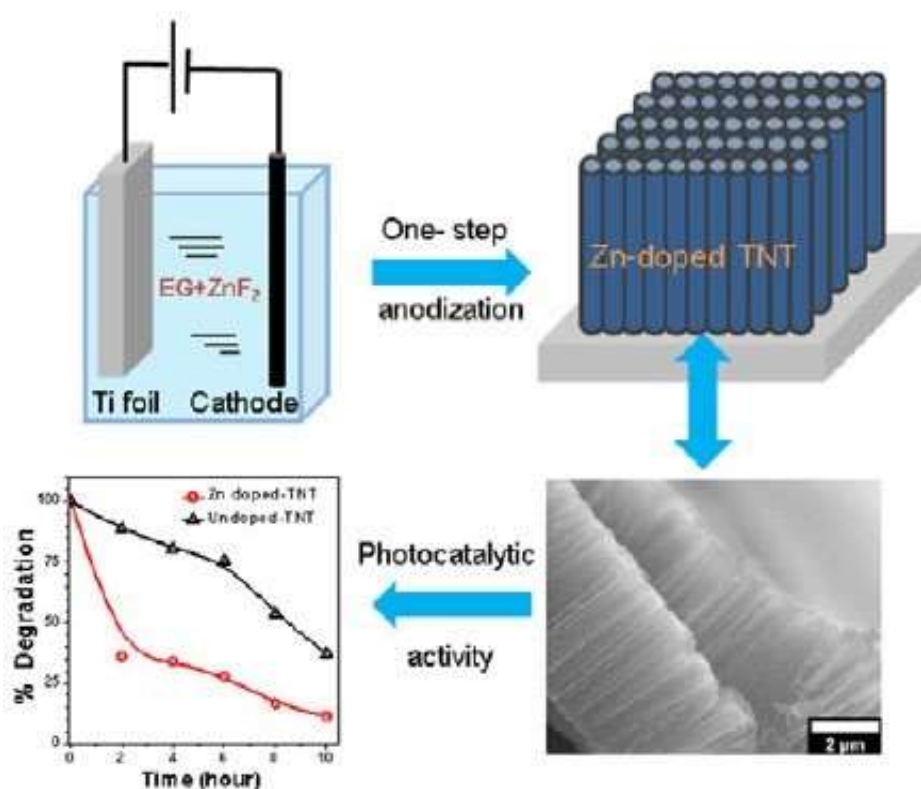


Figura 16: Representação das etapas do processo seguido por Benjwal *et al.* [91].

Devido ao processo de anodização em uma etapa, em vez da dopagem de superfície, os íons Zn^{2+} foram incorporados ao volume dos nanotubos de TiO_2 . Com o aumento da dopagem de Zn nos nanotubos, observou-se uma diminuição gradual do *band gap* do TiO_2 (2,84 eV). Medidas de fotoluminescência revelaram que a dopagem de Zn aumentou o número de portadores de carga, o que acabou aumentando a atividade fotocatalítica dos nanotubos de TiO_2 . Em comparação com os nanotubos não-dopados, os nanotubos de TiO_2 dopados com Zn mostraram

excelente atividade fotocatalítica para a degradação do azul de metileno sob irradiação de luz visível.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

O fluxograma apresentado na Figura 17 representa a metodologia empregada neste trabalho. Na etapa inicial, foi realizada a síntese dos nanotubos de TiO_2 dopados com Zn por meio do processo de anodização eletroquímica. Logo após, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico utilizando diferentes temperaturas, neste caso, 400, 500 e 600 °C. Ao fim do tratamento térmico, foram feitas as caracterizações para análise das propriedades.

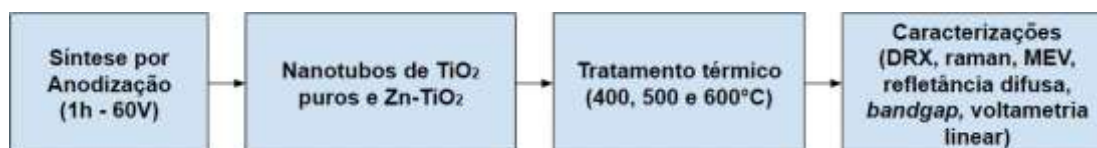


Figura 17: Fluxograma da metodologia empregada neste trabalho.

4.1 MATERIAIS

Para o eletrólito do processo de anodização, foram utilizados os reagentes químicos etilenoglicol (Synth, 99,8%), fluoreto de amônio (NH_4F , Sigma-Aldrich 99,99%), ácido pentético (DTPA, Sigma-Aldrich, 99,9%), e H_2O ultrapura. Para as amostras de Zn- TiO_2 , foi utilizado nitrato de zinco hexahidratado (Synth, 99,8%) no eletrólito. As chapas de Ti (Titanews, *grade 2*), utilizadas no eletrodo, possuíam 1 mm de espessura e 25 mm de diâmetro.

No ensaio de fotocorrente, foi utilizado sulfito de sódio (Na_2SO_3 , Synth, 98%) e sulfeto de sódio (Na_2S , Synth, 98,5%).

4.2 MÉTODOS

- Síntese dos nanotubos de TiO_2

Os nanotubos de TiO_2 foram obtidos através do processo de anodização em uma única etapa. As chapas de Ti foram cortadas em discos de 25 mm de diâmetro e em seguida foram levadas a um banho em ultrassom (UltraCleaner 1400 - UNIQUE)

em acetona e álcool (1:1) por 20 min. Após, as amostras foram secas ao ar e posicionadas nos eletrodos de anodização.

O equipamento de anodização foi feito pelo grupo de pesquisa do LACER (*homemade*). Ele é composto por uma fonte galvanostática, uma célula eletroquímica e um computador para controle de tensão e armazenamento e visualização dos dados. A representação esquemática da célula eletroquímica é mostrada na Figura 18, onde há dois eletrodos, um com uma folha de platina como cátodo e outro com a folha de titânio como ânodo.

Durante a anodização, os eletrodos foram mantidos a uma distância de cerca de 10 cm e submersos em um becker de 2 L. O eletrólito possuía 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 H_2O ultrapura. Para a síntese dos nanotubos de TiO_2 dopados com Zn, foram adicionados 6,36 mM de nitrato de zinco ao eletrólito base. As concentrações dos reagentes foram baseadas em trabalhos realizados no LACER [25, 26, 75, 79]. A temperatura foi controlada em 25 °C durante o tempo de anodização de 60 min, com potencial de 60V. A agitação do eletrólito foi constante neste período. Após o término do processo, as amostras foram lavadas com etanol e secadas.

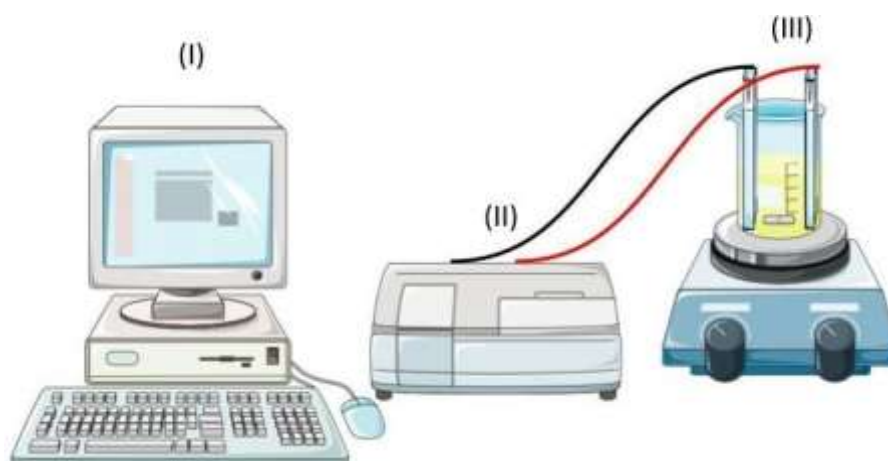


Figura 18: Representação esquemática do aparato utilizado para a anodização das amostras. (I) computador para controle da fonte de alimentação e coleta de dados, (II) fonte de alimentação, (III) célula eletroquímica (Fonte: autora).

- **Tratamento térmico**

A fim de avaliar a influência do tratamento térmico (TT) na estrutura dos NTs de TiO₂, as amostras anodizadas foram tratadas em um forno elétrico (Sanchis) em atmosfera ambiente por 3 h em três diferentes temperaturas (400, 500 e 600 °C), utilizando uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. Após o TT, o forno foi desligado e as amostras foram resfriadas no interior do forno até à temperatura ambiente. O tratamento térmico é utilizado a fim de favorecer as transições de fase anatase-rutilo do TiO₂ de acordo com a sessão 3.2.1.

- **Caracterização**

As técnicas utilizadas para a caracterização dos nanotubos de TiO₂ puros e dopados com Zn serão a seguir descritas.

4.2..1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia das amostras foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Sobre um porta-amostra, que possuía uma fita dupla face de carbono, foram colocadas as amostras puras e dopadas. O microscópio utilizado foi o microscópio da marca Carl Zeiss, modelo EVOMA10, operando a 10 kV. O comprimento dos nanotubos foi medido através do *software* de processamento de imagens *Image J*.

4.2..2 Difração de raios X

A difração de raios X permitiu determinar as fases cristalinas das amostras. O difratômetro utilizado foi da marca Phillips, modelo X'Pert MPD, com radiação de Cu-K α ($\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$). A análise ocorreu no intervalo de 2θ de 10° a 80°, com passo angular de 0,02° e 2 segundos por passo. O banco de dados JCPDS foi usado para a identificação das fases. Os difratogramas foram analisados utilizando o *software* X'Pert HighScore Plus®.

4.2..3 Espectroscopia Raman

Um espectrômetro raman (Invia Raman Spectrometer System, Renishaw) foi usado para analisar as energias vibracionais das amostras. O laser utilizado possuía comprimento de onda de 532 nm. O intervalo de análise para as amostras de TiO₂ e TiO₂ dopado com Zn foi de 120 a 800 cm⁻¹.

4.2..4 Espectroscopia por Refletância Difusa

A refletância difusa foi medida utilizando um espectrofotômetro da marca Agilent, modelo Varian Cary 100, munido 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 7) [92][93].

$$K/S = (1 - R)^2/2R \quad (\text{Equação 7})$$

Nesta equação, *K* e *S* representam os coeficientes de absorção e de espalhamento da luz, respectivamente. *R* representa a refletância total da amostra.

4.2..5 Voltametria Linear

O ensaio de voltametria linear foi utilizado para avaliar o comportamento eletroquímico e medir a densidade de fotocorrente das amostras de TiO₂ puro e dopado. A região de potencial avaliada foi entre -0,8 a 0,8 V *versus* Ag/AgCl. O desenho esquemático do equipamento utilizado está representado na Figura 19.

A célula eletroquímica é constituída de três eletrodos, sendo eletrodo de referência de Ag/AgCl, contra eletrodo de Pt e as amostras de TiO₂ puro e dopado são utilizadas como eletrodo de trabalho. O potenciostato (PGSTAT 100N, Autolab) com velocidade de varredura de 10 mV.s⁻¹, intervalos de 5 s, com e sem iluminação, foi utilizado para obter-se as medidas das amostras. Um simulador de luz solar (modelo 69911, Newport) foi usado para iluminação, com uma lâmpada de xenônio (Oriel Xe) de 100 mW.cm⁻² de potência, e um filtro AM 1.5.

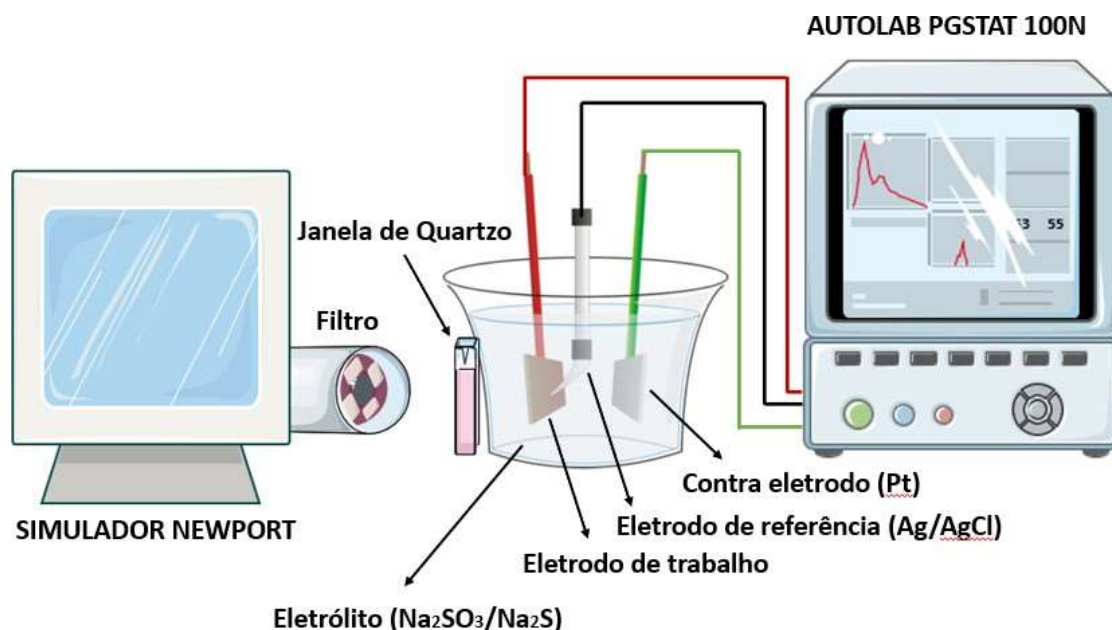


Figura 19: Desenho esquemático do aparato utilizado para as medidas de voltametria linear (Fonte: autora).

A solução aquosa de Na_2SO_3 (0,35 M) e Na_2S (0,24 M) foi utilizada como eletrólito para a análise. As concentrações foram baseadas no trabalho de Venturini *et al.* [25]. Sulfeto de sódio foi adicionado à solução eletrolítica como agente de sacrifício. O ânion S^{2-} facilita a separação do éxciton, melhorando a eficiência do sistema para a produção de hidrogênio, além de evitar a formação de espécies reativas de oxigênio. A reação da mistura sulfeto/sulfito na célula eletroquímica é mostrada nas Equações 8 e 9.



A produção de H_2 no cátodo ocorre de acordo com a Equação 10:



5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS NANOTUBOS DE TiO₂

- Curvas de anodização

Foi possível monitorar o crescimento dos nanotubos de TiO₂ através das curvas de densidade de corrente vs tempo de anodização geradas [76]. A Figura 20 mostra as curvas de anodização adquiridas para as amostras de TiO₂ puro e Zn-TiO₂ anodizadas a 60 V. As etapas do processo de anodização podem ser observadas em todas as curvas, que mostram principalmente os processos de crescimento e dissolução do óxido formado [70, 94, 95], seguindo a ordem: (I) a densidade de corrente diminui rapidamente, formando a camada passiva de óxido de titânio; (II) a densidade de corrente cresce levemente. A formação de poros ou nucleação dos nanotubos ocorre nesse estágio; (III) a densidade de corrente diminui novamente, porém a uma menor taxa até atingir um estado estacionário. Isto ocorre devido à corrente iônica nos sítios de nucleação e é responsável pelo aumento do comprimento dos nanotubos.

Nota-se no gráfico da Figura 20 que existem algumas diferenças entre as curvas de anodização para o TiO₂ puro e Zn-TiO₂. A curva para as amostras dopadas com Zn apresentaram maior densidade de corrente e também um deslocamento do mínimo e do máximo, ou seja, as etapas (I), (II) e (III) parecem ocorrer antes para as amostras de Zn-TiO₂. Para as amostras de TiO₂ puro, o mínimo ocorre em aproximadamente 200 s; já para o Zn-TiO₂, o mínimo acontece em 175 s. Similarmente, o pico para o TiO₂ ocorre perto de 1200 s e o de Zn-TiO₂ acontece em aproximadamente 800 s. Também é possível observar que a curva da amostra dopada com Zn é mais suave em comparação com o TiO₂ puro. Isso ocorre porque o Zn favorece o transporte de elétrons no eletrólito, favorecendo a formação das nanoestruturas [24].

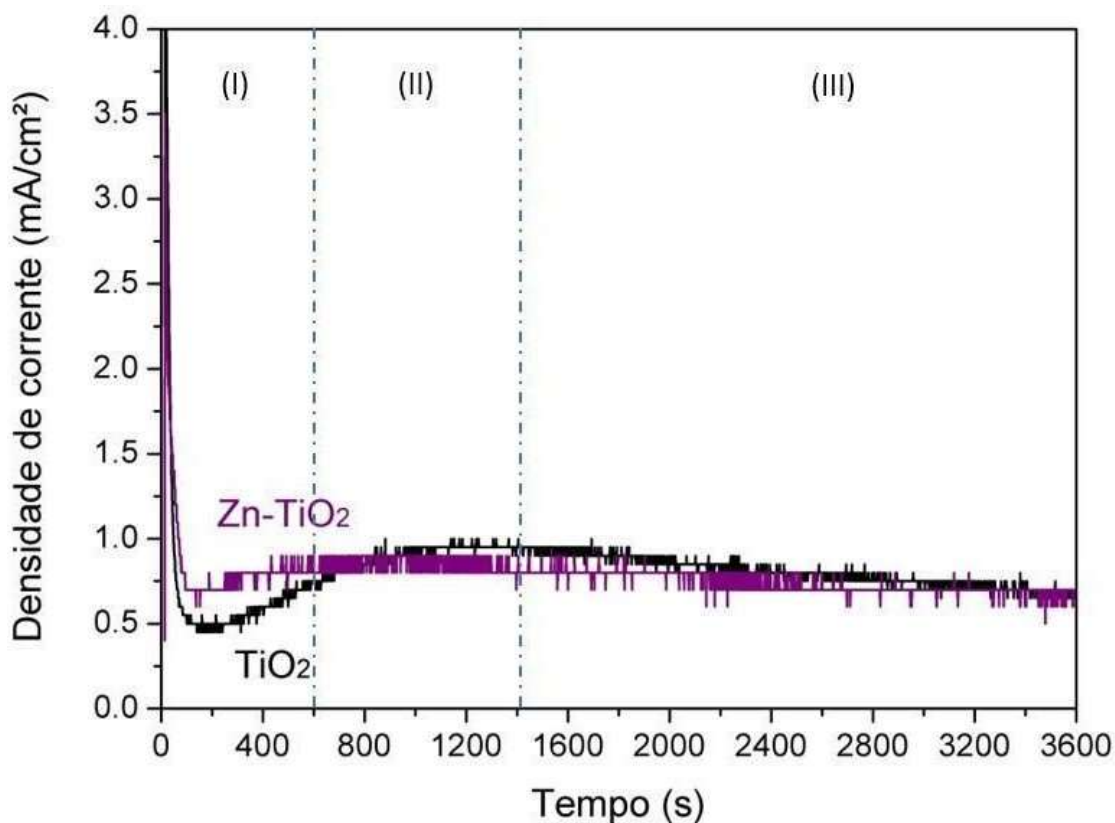


Figura 20: Curva de densidade de corrente *versus* tempo de anodização para as amostras de TiO₂, anodizadas a 60 V, com e sem íons de zinco no eletrólito.

Para todas as amostras sintetizadas, tanto de TiO₂ puro quanto de Zn-TiO₂, o resultado mostrou a reprodutibilidade das curvas de densidade de corrente em função do tempo, sendo possível concluir que a morfologia dos nanotubos formados é similar sob mesmas condições de anodização.

É importante salientar que o tempo total de anodização ocorreu em apenas 1h, já que a dopagem com zinco e o potencial utilizados favorecem o crescimento dos nanotubos, fazendo com que as etapas da anodização aconteçam antecipadamente, diferentemente de outros trabalhos, como Benjwal *et al.* [91], no qual o tempo total de anodização em solução de ZnF₂ foi de 15 horas, a 30V, indicando que a metodologia empregada nesta dissertação é mais rápida e gera menos custos de processo.

- **Morfologia dos Nanotubos de TiO₂ e Zn-TiO₂**

A Figura 21 apresenta diferentes imagens por MEV dos nanotubos de Ti sintetizados. Foi possível constatar a formação de nanotubos bem ordenados, tanto de TiO₂ (Figura 21 a), b) e c)) quanto de Zn-TiO₂ (Figura 21 d), e) e f)) para todas as amostras, tratadas a 400, 500 e 600 °C. Mesmo com o aumento da temperatura, não é possível observar a degradação dos nanotubos. Os nanotubos de TiO₂ apresentaram comprimentos de aproximadamente 6,2 µm. Já para os nanotubos de Zn-TiO₂, o comprimento aumentou significativamente, atingindo aproximadamente 11,4 µm. Essa grande diferença de tamanho deve-se ao fato de o zinco ser um dopante tipo n, favorecendo o transporte de elétrons, comportamento que também foi percebido de acordo com a curva de anodização mais suave para as amostras dopadas com zinco.

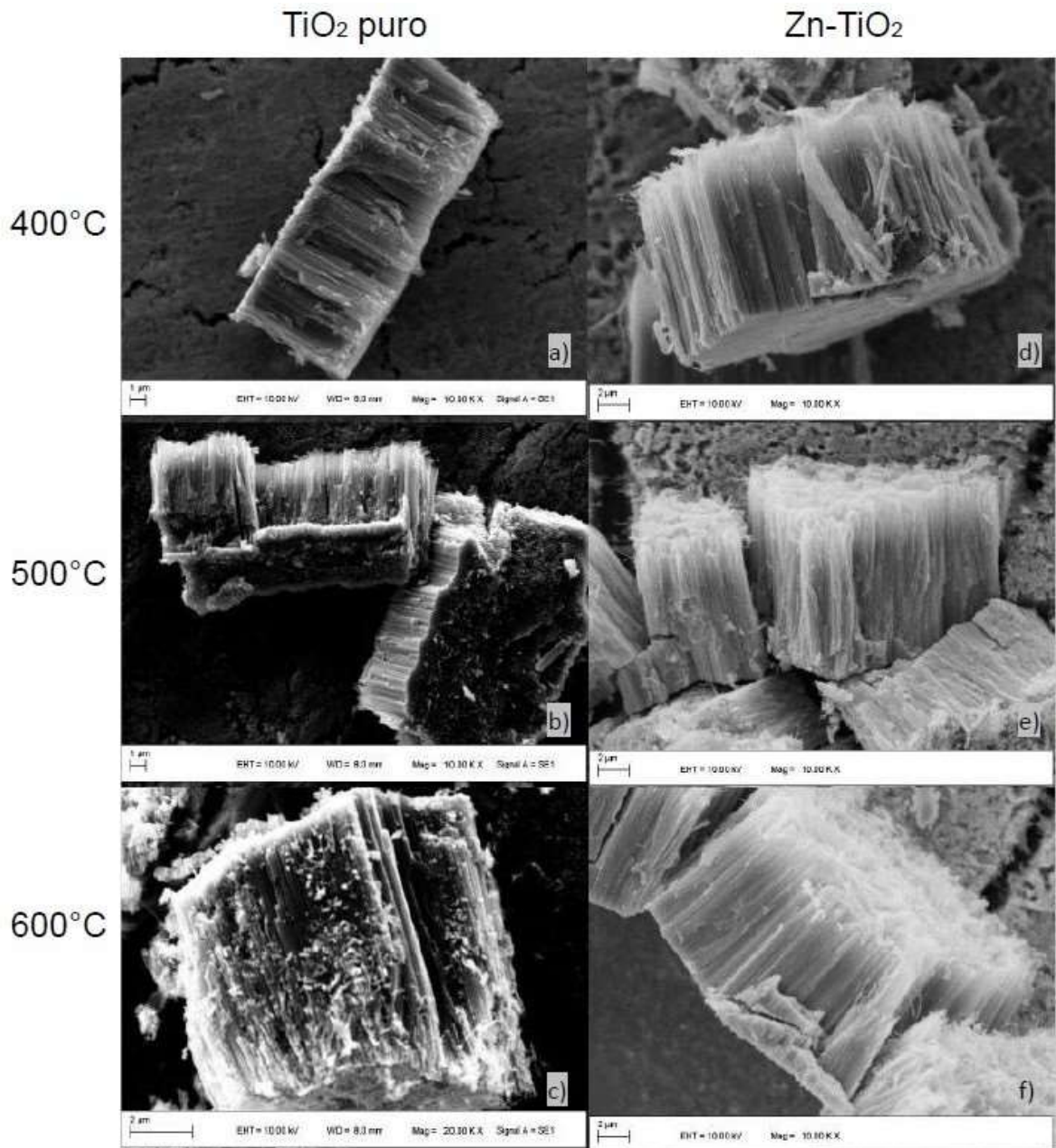


Figura 21: Imagens por MEV das vistas laterais das amostras de TiO₂ puro (a) 400 °C, b) 500 °C e c) 600 °C e Zn-TiO₂ d) 400 °C, e) 500 °C e f) 600 °C.

Na vista superior de topo das amostras de TiO₂ (Figura 22 a), b) e c)), não foi possível observar a formação da camada passiva para os nanotubos de TiO₂ puros, tipicamente encontrada em nanotubos de TiO₂ com anodização em etapa única [44, 79, 25]. Quanto às amostras de Zn-TiO₂, notou-se o colapso de alguns nanotubos (Figura 22 d), e) e f)). Deve-se dar atenção especial a essas estruturas colapsadas, conhecidas como *nanograss* [49,79], que foram observadas mesmo utilizando quelantes no eletrólito, como EDTA e DTPA, que favorecem a não formação dos

nanograss, como citado no trabalho de Bonatto *et al.* [96]. A modificação de outros parâmetros da anodização, como concentração de zinco no eletrólito, poderia ser estudada em trabalhos futuros para evitar a formação dessas estruturas colapsadas. O tratamento térmico não gerou alterações significativas na morfologia dos tubos nas regiões que foram analisadas.

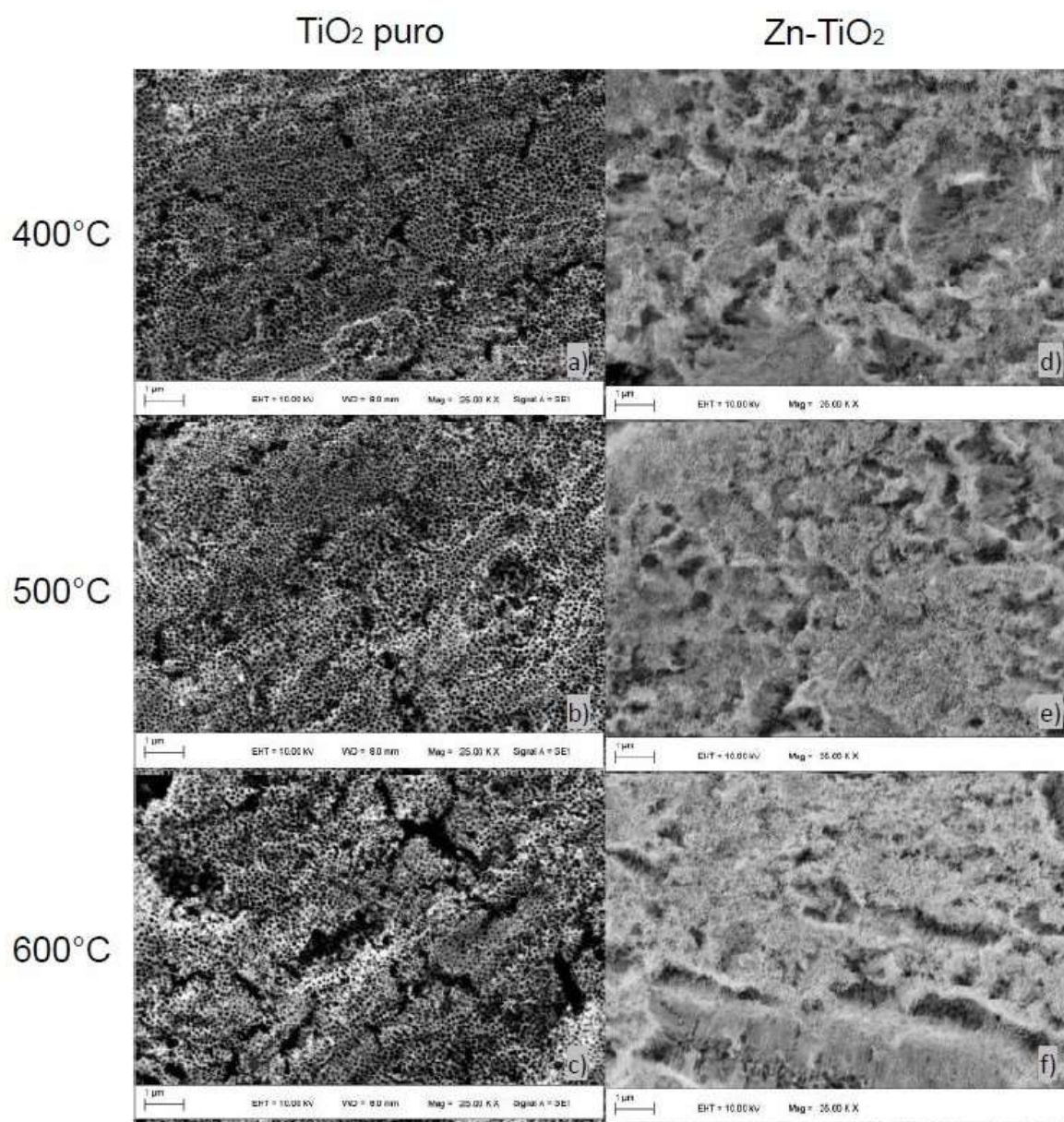


Figura 22: Imagens por MEV das vistas superiores de topo das amostras de TiO₂ puro (a) 400 °C, b) 500 °C e c) 600 °C e Zn-TiO₂ d) 400 °C, e) 500 °C e f) 600 °C.

- **Influência da Dopagem na Estrutura dos Nanotubos**

A Figura 23 apresenta difratogramas de raios-X dos nanotubos de TiO_2 com e sem zinco no eletrólito, pelas quais é possível observar reflexões de TiO_2 na fase anatase (JCPDS 01-071-1168, grupo espacial I41/amd, n° 141) e de titânio (JCPDS 00-005-0682, grupo espacial P63/mmc, n°194) para as amostras tratadas a 400 e 500 °C. As amostras tratadas a 600 °C também apresentaram reflexões de TiO_2 na fase rutilo (JCPDS 01-076-0321, grupo espacial P42/mnm, n°136). Possivelmente, a espessura reduzida das camadas anodizadas é o motivo pelo qual é possível observar as reflexões da folha de titânio. Como não houve reflexões relacionadas ao zinco, pode-se concluir que não ocorreu formação de segunda fase [49].

Para as amostras preparadas com zinco no eletrólito, a principal reflexão da fase anatase apresenta um pequeno desvio para valores mais altos de 2θ , indicando a dopagem do material [25]. Isso pode ser explicado pelo mecanismo de dopagem aliovalente no qual ocorre a liberação de átomos de oxigênio quando há inserção de um dopante, neste caso o zinco, no sítio do titânio, a fim de manter a neutralidade elétrica. Neste caso, o oxigênio é liberado a fim de manter o equilíbrio de cargas dos íons.

Foi possível observar que todas as amostras que foram dopadas com zinco apresentaram um aumento da difração (004) de anatase com a inserção do dopante e com o tratamento térmico, sendo mais evidente para as amostras tratadas a 400°C e 500°C. Ou seja, o zinco pode ter feito com que a anatase cristalizasse preferencialmente em (004).

No trabalho de Benjwal *et al.* [91], também foi observado que a adição do dopante deslocou os picos para diferentes ângulos. Este deslocamento é devido ao descasamento dos raios iônicos entre o íon hospedeiro Ti^{4+} e o íon dopante Zn^{2+} . O íon de zinco possui raio iônico maior (0,704 Å) do que o íon Ti^{4+} (0,605 Å), que induz tensão na rede de TiO_2 , levando ao deslocamento dos picos. Zhou *et al.* [97] observaram comportamento similar nas amostras de filmes finos de TiO_2 . Com a introdução da *seed layer*, foi observado o aumento da intensidade do pico referente ao plano (004). Esse aumento foi ainda maior quando as amostras passaram por um tratamento térmico de 400° C por 20 minutos. Dessa forma, é possível correlacionar que, tanto a introdução de um dopante, quanto o tratamento térmico tem influência no aumento da intensidade referente ao plano (004).

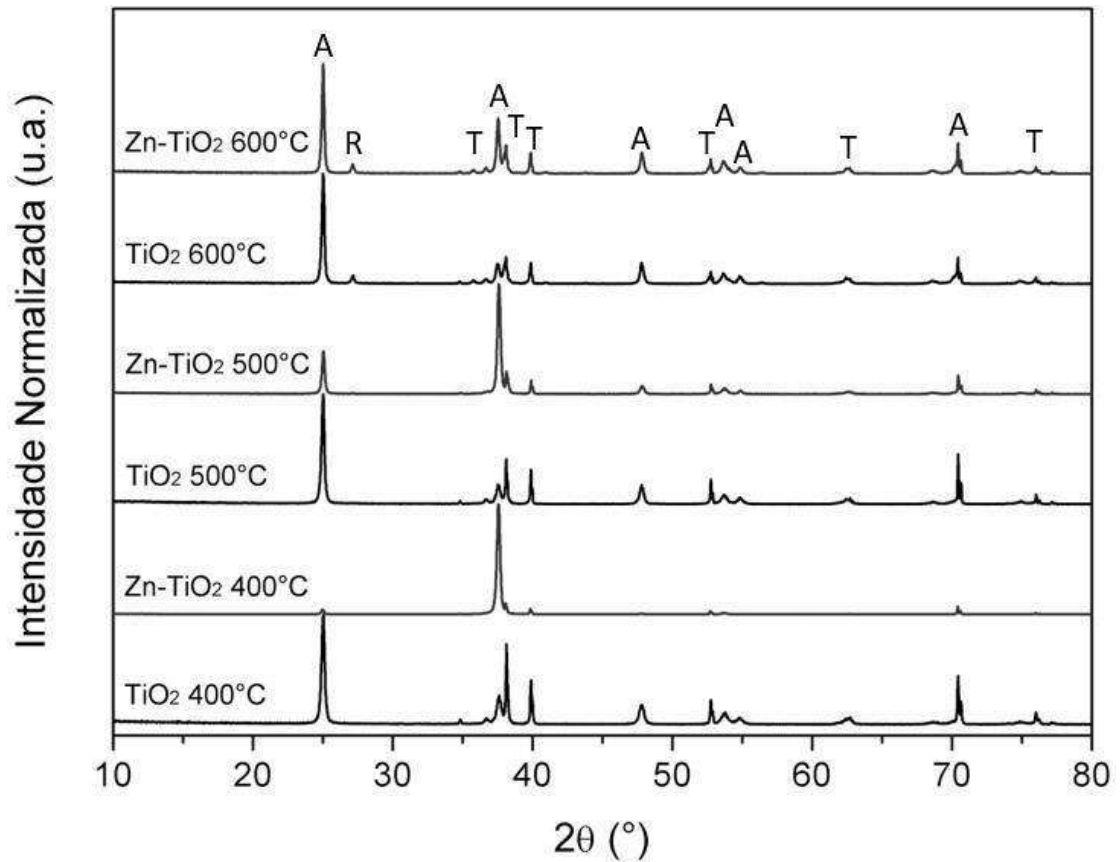


Figura 23: Difratoformas de raios-X dos nanotubos de TiO₂ com e sem zinco no eletrólito.

Quase todos os picos de difração das amostras podem ser indexados para anatase, o que implica que os íons Zn²⁺ foram dissolvidos na estrutura hospedeira de TiO₂, sem distorcer a estrutura cristalina [97]. Uma comparação cuidadosa dos picos de difração referentes aos planos (101) e (004) mostra que a posição do pico do TiO₂ dopado com Zn se desloca ligeiramente para um valor 2θ mais alto em comparação com os do TiO₂ puro. Pela equação de Bragg:

$$d_{(hkl)} = \frac{n\lambda}{2s\|n_{ss}}$$

onde $d_{(hkl)}$ é a distância entre os planos cristalinos de (hkl) , θ é o ângulo de difração do plano cristalino (hkl) , n é parte da integral número e λ é o comprimento de onda do

raio-X. O aumento nos valores de 2θ significa a diminuição nos parâmetros de rede (valor $d_{(hkl)}$), indicando a dopagem dos nanotubos [25, 98].

Por meio da análise de espectroscopia Raman, foi possível estudar a influência da dopagem nos modos vibracionais das amostras sintetizadas. As Figuras 24, 25 e 26 apresentam os espectros Raman das amostras de TiO_2 puro e Zn-TiO_2 na faixa de 100 a 800 cm^{-1} . As seis bandas características da anatase [99] podem ser identificadas em: $E_{g(1)}$ (145 cm^{-1}), $E_{g(2)}$ (198 cm^{-1}), $B_{1g(1)}$ (395 cm^{-1}), $A_{1g}/B_{1g(2)}$ (518 cm^{-1}) e $E_{g(3)}$ (638 cm^{-1}).

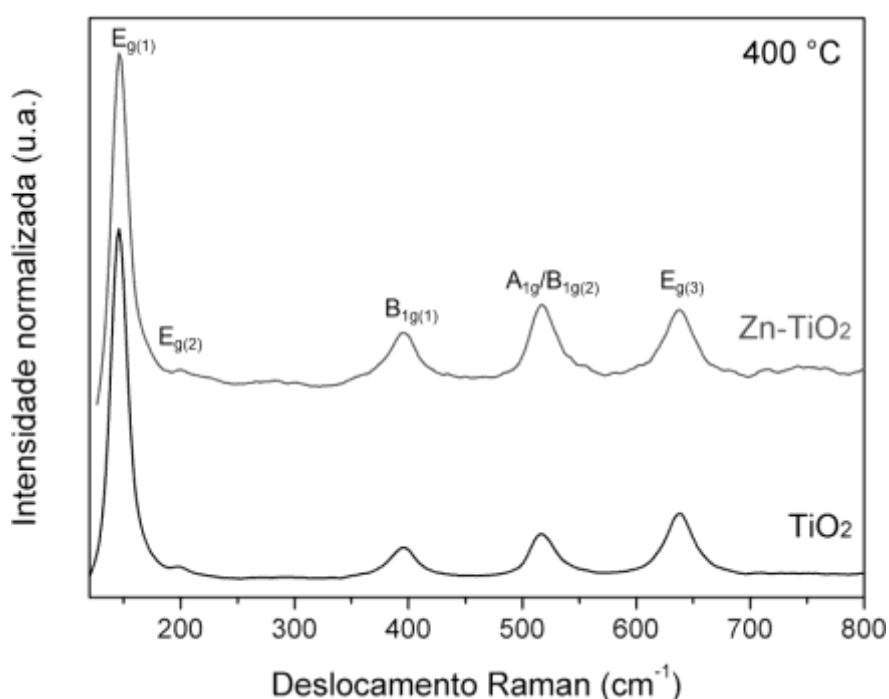


Figura 24: Espectros Raman das amostras de TiO_2 puro e Zn-TiO_2 , tratadas termicamente a 400°C.

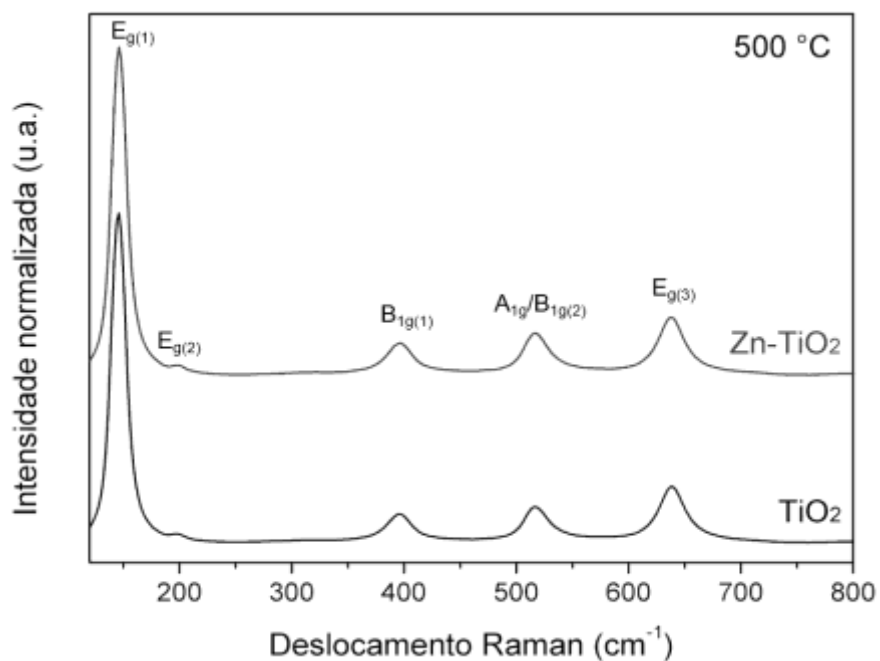


Figura 25: Espectros Raman das amostras de TiO₂ puro e Zn-TiO₂, tratadas termicamente a 500°C.

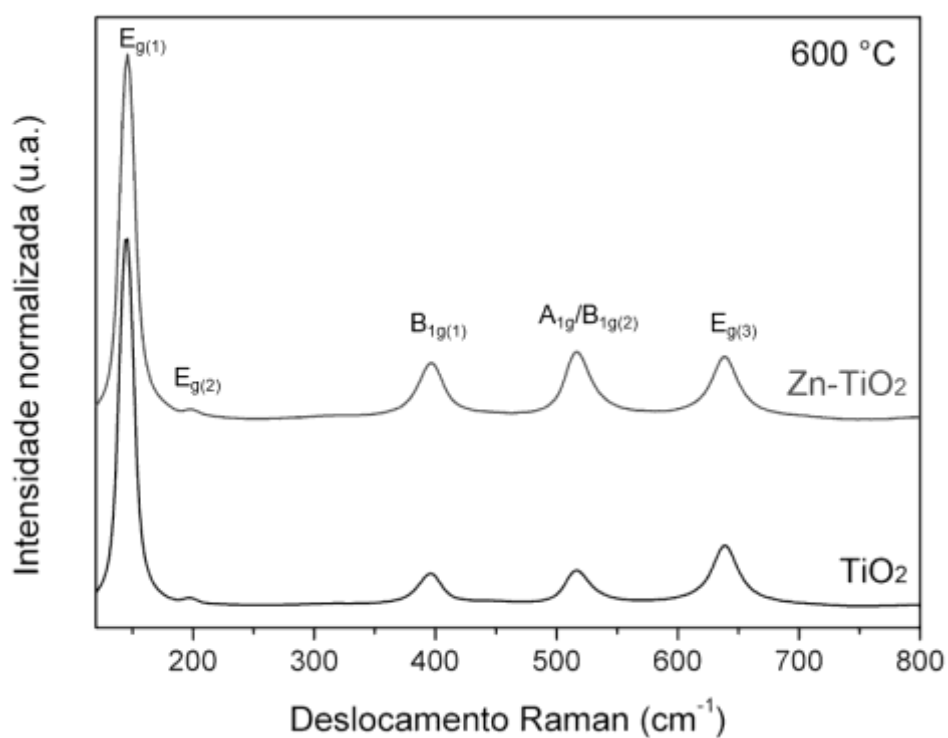


Figura 26: Espectros Raman das amostras de TiO₂ puro e Zn-TiO₂, tratadas termicamente a 600°C.

Notou-se que houve deslocamento para maiores comprimentos de onda do modo $E_{g(1)}$ para todas as amostras dopadas com zinco, em relação ao TiO_2 puro (Tabela 2). O modo $E_{g(1)}$, quando desloca, indica que o material foi dopado [49]. Isso pode ser explicado pelo método de dopagem aliovalente, onde o átomo de oxigênio, que fica ligado ao titânio, é liberado na inserção do dopante zinco, formando vacâncias de oxigênio [88]. As vacâncias de oxigênio são as responsáveis pela criação de um nível de energia ocupado pelos éxcitons (ligação entre o par elétron/lacuna, que essas quasipartículas ocupam) perto da parte inferior da banda de condução da rede do titânio, onde os elétrons podem acessar facilmente [100].

Na pesquisa de Benjwal *et al.* [91] foi possível observar que a dopagem com Zn ocasionou uma ligeira mudança na posição da banda, bem como um alargamento do pico, assim como neste trabalho. Isso ocorre devido a pequena diferença entre os raios atômicos dos íons hospedeiros (Ti^{4+}) e dos íons dopantes (Zn^{2+}), criando mudanças estruturais na rede do TiO_2 , o que acaba levando a segmentação do modo de fônon de vibração [101].

Tabela 2: Comparação da banda principal (E_{g1}) das amostras de TiO_2 puro e Zn- TiO_2 nas diferentes temperaturas de tratamento térmico.

Amostra	Temperatura	Posição da Banda Principal (E_{g1})
TiO_2	400 °C	146,24
Zn- TiO_2		147,19
TiO_2	500 °C	145,82
Zn- TiO_2		146,37
TiO_2	600 °C	145,19
Zn- TiO_2		146,05

- Características ópticas dos nanotubos de TiO₂ puro e Zn-TiO₂

Os espectros de refletância difusa foram registrados para avaliar as características ópticas dos arranjos de TiO₂ e Zn-TiO₂ (Figuras 27, 28 e 29). As amostras dopadas com zinco e tratadas a 400 °C apresentaram maior absorção na região do ultravioleta e na região do visível do que as amostras puras. Já as amostras dopadas com Zn e tratadas a 500° e 600° absorveram menos luz do que os nanotubos puros. Além disso, os resultados revelam que a dopagem de zinco em nanotubos de TiO₂ desloca levemente a borda de absorção para comprimentos de onda mais altos (em direção à região do visível). Este deslocamento é gerado pela introdução de estados intermediários no *gap* proibido, que é resultado da hibridização dos orbitais moleculares [49]. Portanto, a maior absorção de luz visível apresentada pelas amostras de TiO₂ dopadas com Zn pode melhorar a capacidade de fotoconversão das matrizes de TiO₂ [102, 103].

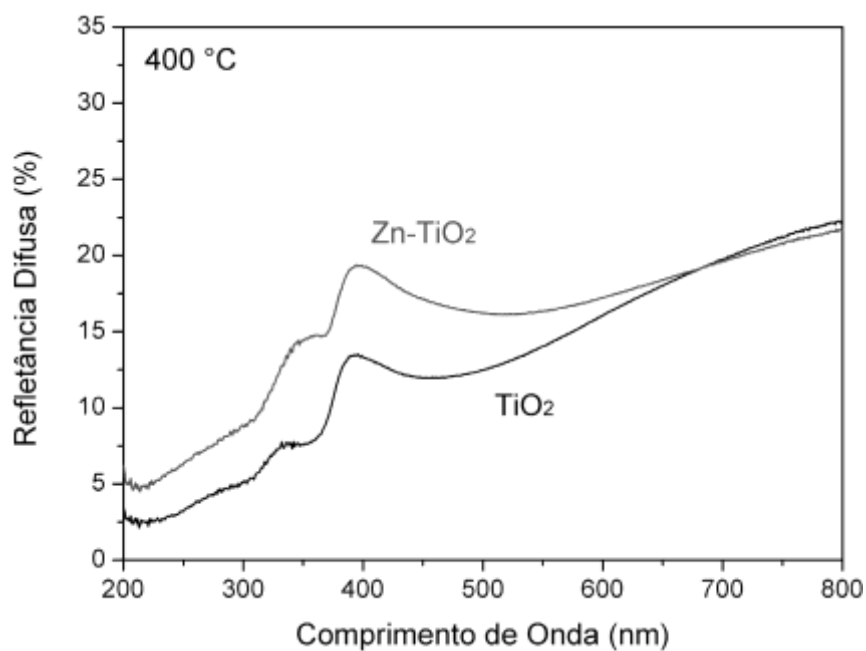


Figura 27: Refletância Difusa das amostras de TiO₂ puro e Zn-TiO₂, tratadas termicamente a 400°C.

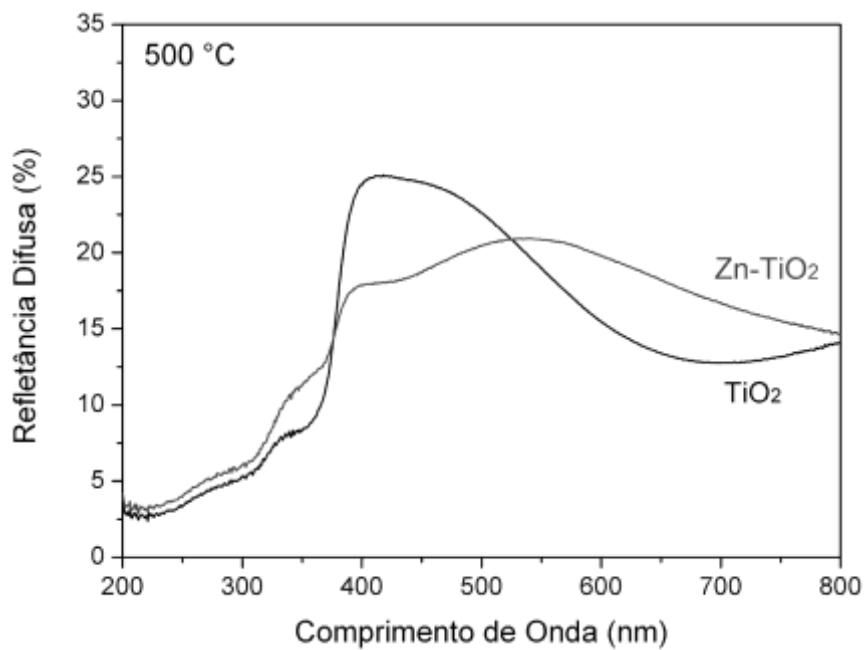


Figura 28: Refletância Difusa das amostras de TiO₂ puro e Zn-TiO₂, tratadas termicamente a 500°C.

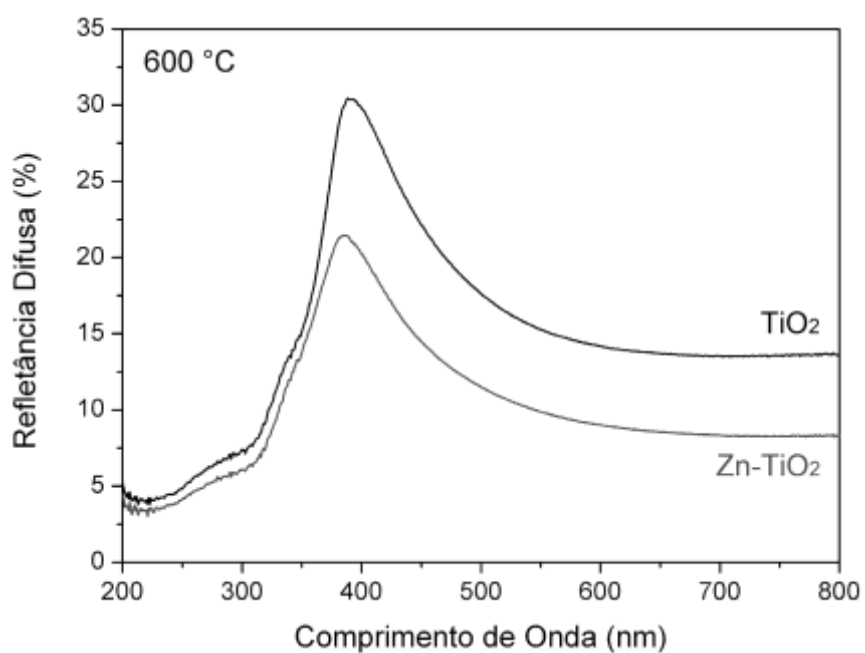


Figura 29: Refletância Difusa das amostras de TiO₂ puro e Zn-TiO₂, tratadas termicamente a 600°C.

- **Influência da dopagem na Energia de *Band Gap***

Observando que a inserção do zinco alterou a estrutura eletrônica do TiO_2 , os valores de *band gap* foram calculados a partir dos espectros de refletância difusa pelo método de Kubelka-Munk. A Figura 30 mostra a variação da energia de *band gap* com o potencial anódico para as amostras de TiO_2 e Zn-TiO_2 . Todas as amostras sintetizadas apresentaram menor energia de *band gap* do que a anatase em massa (3,20 eV).

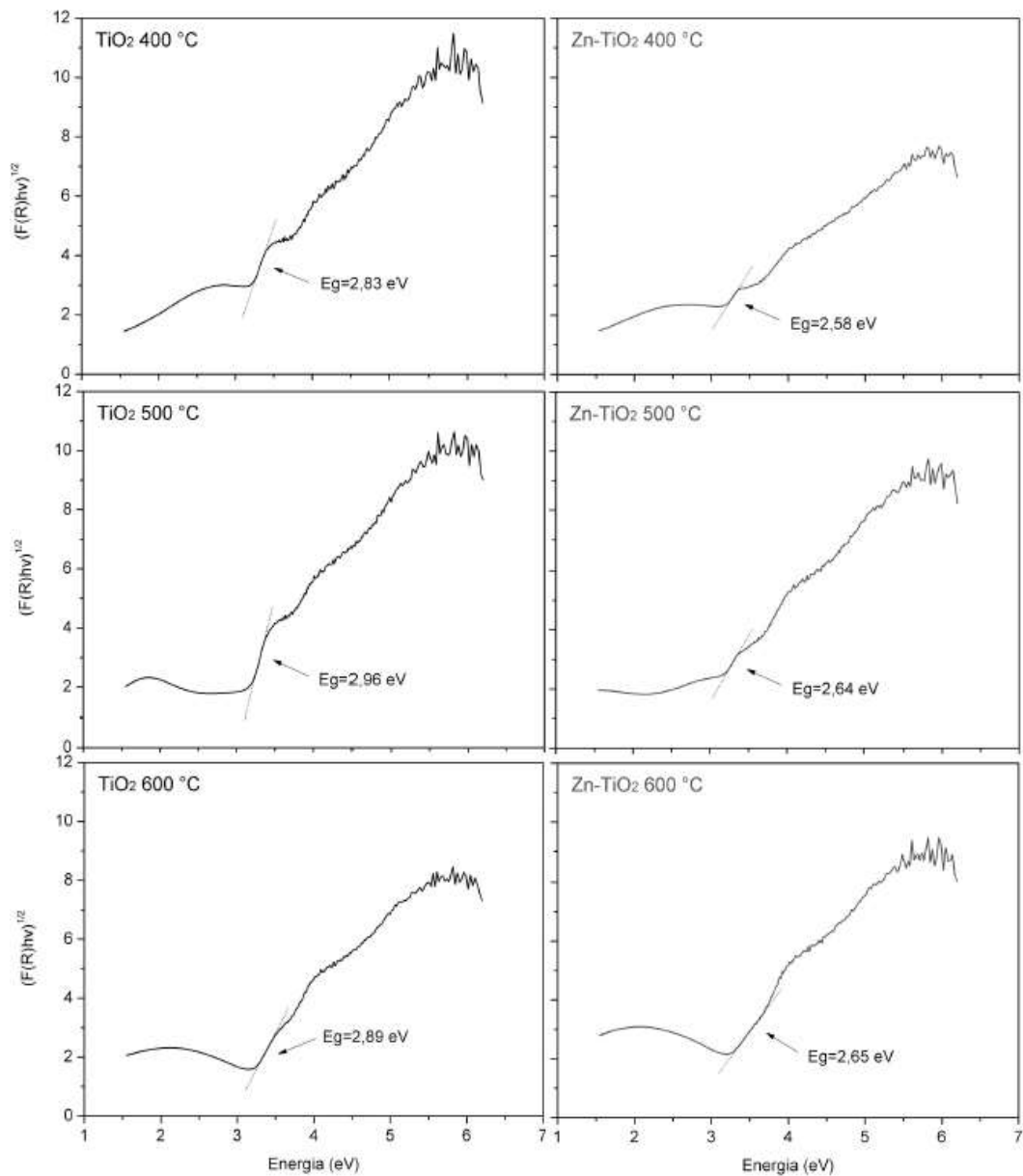


Figura 30: Energia de *band gap* das amostras de TiO_2 puro e Zn-TiO_2 , tratadas termicamente a 400, 500 e 600 °C.

As amostras de TiO₂ puro apresentaram energia de *band gap* entre 2,83 e 2,96eV. Para as amostras Zn-TiO₂, o valor foi de aproximadamente 2,6eV. Dessa forma, a dopagem com Zn diminuiu significativamente o *band gap* do TiO₂ para todas as temperaturas estudadas, um dos objetivos deste estudo.

Wang *et al.* [88] encontraram valores de 2,98 eV para amostras dopadas com Zn, uma diminuição significativa quando comparado ao TiO₂ puro (3,2 eV). De acordo com os autores, a dopagem com íons de metais de transição no TiO₂ introduz novos níveis de energia no *band gap*. Quando o Zn²⁺ é agregado à rede do TiO₂ são formados novos orbitais moleculares desocupados, localizados abaixo da banda de condução do TiO₂. Similarmente Vasavi *et al.* [89] perceberam uma diminuição de 3,17 eV para 2,93 eV quando comparadas as amostras puras de TiO₂ e dopadas com Zn. Já Meesombad *et al.* [104] observaram que os valores de *band gap* diminuíram conforme aumentou a concentração de zinco. Os resultados vão ao encontro do estudo relatado por Arunachalam *et al.* [105], que afirmaram que a dopagem resultou em níveis de energia sobrepostos e levou a uma redução na energia do *band gap*. Normalmente, um *band gap* estreito pode aumentar a transferência de elétrons [106]. Similarmente, no estudo de Arifin *et al.* [20] foi demonstrado que a dopagem de nanotubos de TiO₂ com metais de transição diminuiu significativamente o *band gap* em comparação com nanotubos de dióxido de titânio puro. Outros artigos [25, 26, 75] já evidenciaram esse comportamento com metais de transição além do zinco.

5.2 COMPORTAMENTO FOTOELETROQUÍMICO

Para verificar a aplicação dos nanotubos de TiO₂ puros e dopados com Zn como eletrodos fotoativos, o comportamento fotoeletroquímico foi avaliado por voltametria linear. As Figuras 31 e 32 mostram a densidade de corrente desenvolvida na região de potencial entre - 0,8 e 0,8 V *versus* Ag/AgCl. A subida e descida da fotocorrente observada para todas as amostras correspondem aos intervalos com e sem iluminação.

A densidade de corrente foi aproximadamente 1,32 X10⁻³ A.cm⁻² para o TiO₂ puro e 1,08X10⁻³ A.cm⁻² para o Zn-TiO₂, para as amostras tratadas a 400 °C. Já para as amostras tratadas a 500 °C, a densidade de corrente foi aproximadamente 1,07 X10⁻³ A.cm⁻² para o TiO₂ puro e 8,9X10⁻⁴ A.cm⁻² para o Zn-TiO₂. Nota-se que as amostras dopadas com zinco apresentaram uma fotocorrente ligeiramente menor em

comparação com o TiO_2 puro. Esse resultado pode ser devido à presença de *nanograss* na superfície dos nanotubos, como pode ser visto na Figura 22, em imagem de topo por MEV. Essas estruturas prejudicam o comportamento fotoeletroquímico, já que são conhecidas por dificultar o transporte de éxcitons e permitir maior recombinação dos pares elétron-*hole* [26, 49, 107, 108]. Um tratamento adicional da superfície das amostras ou a alteração dos parâmetros de anodização (como utilização de diferentes concentrações de Zn e quelante no eletrólito) pode evitar o aparecimento dessas estruturas e, conseqüentemente, melhorar a densidade de corrente desenvolvida.

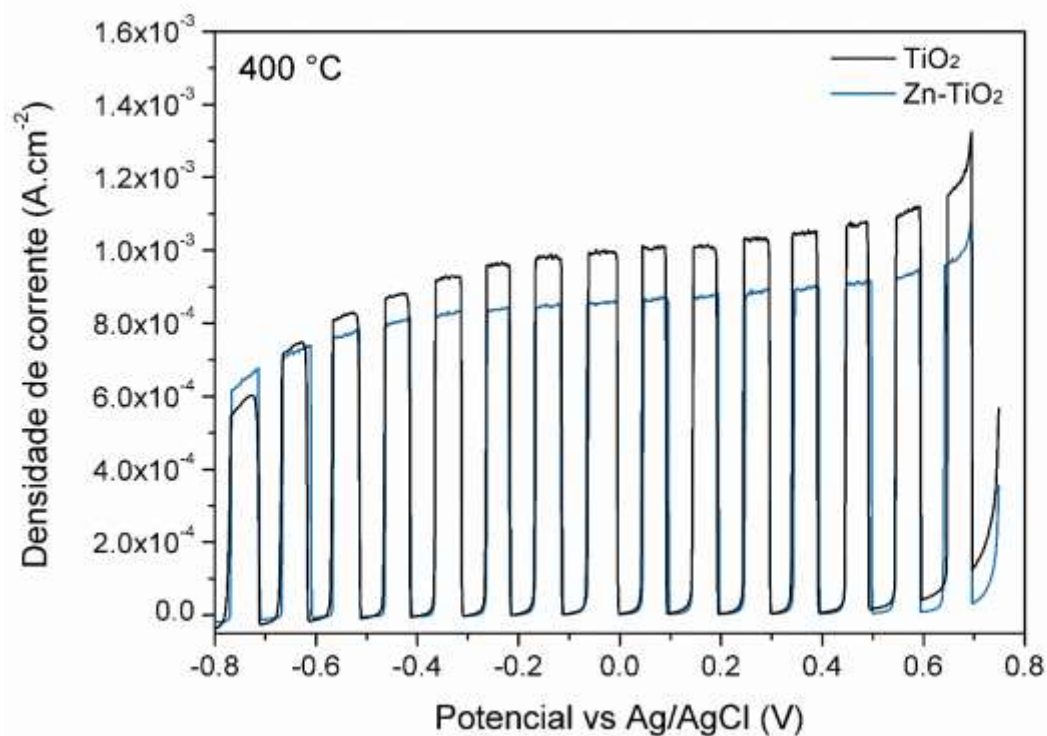


Figura 31: Curvas de densidade de corrente de amostras de TiO_2 e Zn-TiO_2 , anodizadas em 60 V e com tratamento térmico de 400 ° C.

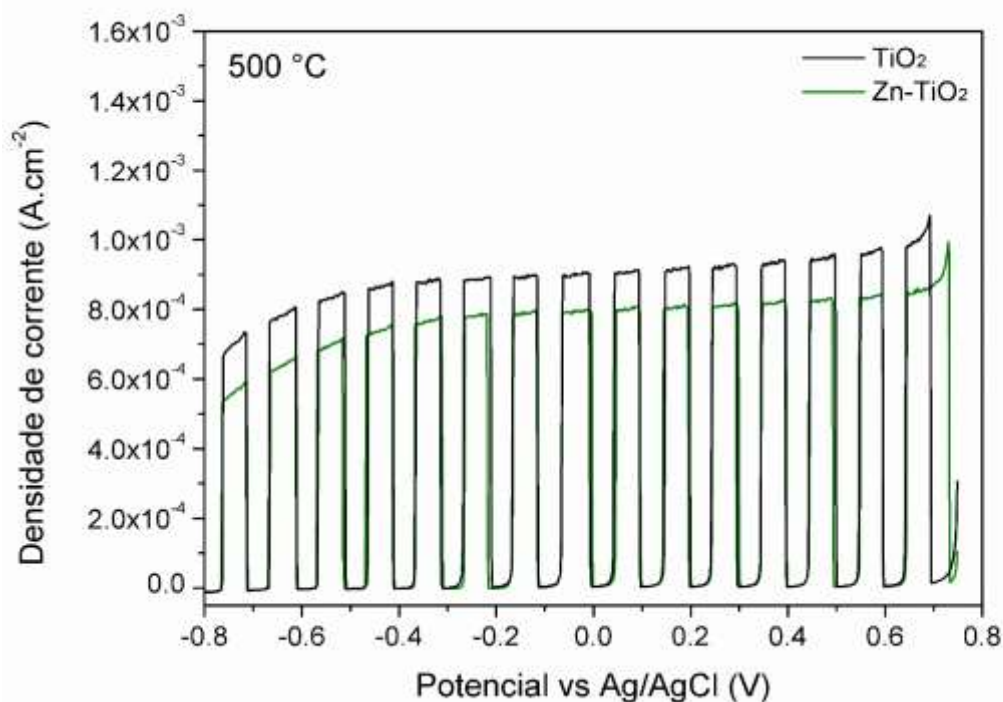


Figura 32: Curvas de densidade de corrente de amostras de TiO_2 e Zn-TiO_2 , anodizadas em 60 V e com tratamento térmico de 500° C.

As Figuras 31 e 32 também mostram que, em geral, as fotocorrentes não variam de forma significativa aplicando tensões superiores a -0,8 VAg/AgCl, o que é uma vantagem, pois polarizações mais baixas precisam ser aplicadas em processos fotoeletroquímicos. Ademais, valores de potenciais mais baixos podem ser obtidos a partir de fontes renováveis [109]. Além disso, demonstra a estabilidade das amostras (não há oxidação eletroquímica) e sua adequação para aplicações fotoeletroquímicas para *water splitting* [49, 110, 111].

A fim de ressaltar os resultados obtidos nesta dissertação, a Tabela 3 apresenta um comparativo entre TiO_2 dopados com Zn deste trabalho com a literatura dos valores de fotocorrente e energia de *band gap*, onde é possível observar que as nanoestruturas apresentadas pela autora apresentaram uma melhora significativa na conversão da energia eletromagnética em energia química e uma grande redução da energia de *band gap*, fazendo com que o material desenvolvido apresente grande potencial em aplicações como fotocatalisadores para produção de H_2 via *water splitting*.

Tabela 3: Comparação da fotocorrente e energia de *band gap* desenvolvidas pelos nanotubos de TiO₂ dopados com Zn deste trabalho com a literatura.

Material	<i>Band gap</i> (eV)	Fotocorrente	Referência
TiO ₂	2,92	$0.76 \times 10^{-4} \text{ A.cm}^{-2}$	[26]
Co-TiO ₂	2,88	$4 \times 10^{-5} \text{ A.cm}^{-2}$	[49]
Fe-TiO ₂	2,90	$1.9 \times 10^{-4} \text{ A.cm}^{-2}$	[26]
Al-TiO ₂	2,80	$2 \times 10^{-4} \text{ A.cm}^{-2}$	[112]
Zn-TiO ₂ 400 °C	2,58	$1,08 \times 10^{-3} \text{ A.cm}^{-2}$	Este trabalho
Zn-TiO ₂ 500 °C	2,64	$8,9 \times 10^{-4} \text{ A.cm}^{-2}$	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 puro e Zn-TiO_2 através do método de anodização em uma etapa, realizada em apenas 1h e com potencial de anodização de 60V. Ou seja, um modelo simples, rápido e com estimativa de baixo custo.

- Os nanotubos de TiO_2 puro e Zn-TiO_2 apresentaram estrutura bem ordenada, de acordo com as imagens de MEV, porém foi possível observar a formação de estruturas colapsadas (*nanograss*) para o Zn-TiO_2 , o que pode ter interferido negativamente em alguns resultados da caracterização fotoeletroquímica.

- Os nanotubos não sofreram degradação com o aumento das temperaturas de tratamento térmico (400, 500 e 600°C).

- De acordo com as análises de DRX e Raman, os nanotubos sintetizados apresentaram majoritariamente a fase anatase que é considerada útil em aplicações fotocatalíticas. Houve deslocamento dos picos de anatase no DRX e dos modos ativos no espectro Raman, o que indica a dopagem do material.

- Houve maior absorção de luz visível para as amostras de TiO_2 dopadas com Zn, o que pode melhorar a capacidade de fotoconversão das matrizes de TiO_2 . As amostras de TiO_2 puro apresentaram energia de *band gap* entre 2,8 e 3eV. Para as amostras Zn-TiO_2 , o valor foi de aproximadamente 2,6eV, uma diminuição significativa quando se trata de nanoestruturas.

- As amostras de Zn-TiO_2 desenvolveram densidade de corrente comparável ao TiO_2 sem dopagem. Porém, a adição de Zn resultou numa melhor recombinação de cargas do TiO_2 . Esses resultados apontam para uma melhor conversão de energia eletromagnética em energia química. Portanto, as amostras dopadas com Zn possuem grande potencial para aplicação como catalisadores mais eficientes para a produção de H_2 por *water splitting*.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir das conclusões desta dissertação, sugere-se como trabalhos futuros:

- Variar os parâmetros que influenciam no crescimento dos nanotubos: eletrólito, pH, concentração de fluoreto, potencial de anodização e temperatura;
- Estudar diferentes concentrações de Zn no eletrólito ou parâmetros de anodização destas amostras a fim de melhorar a densidade de corrente desenvolvida;
- Desenvolver tratamentos adicionais para melhorar as propriedades das amostras sintetizadas com zinco;
- Quantificar o gás hidrogênio gerado pelos nanotubos tratados a diferentes temperaturas de tratamento térmico de TiO_2 puros e em comparação com os de Zn- TiO_2 .

REFERÊNCIAS

- [1] Acar C, Dincer I. The potential role of hydrogen as a sustainable transportation fuel to combat global warming. *Int J Hydrogen Energy* 2020;45:3396e406. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.10.149>.
- [2] Tanaka, N. (ed. International Energy Agency (IEA)), 674, Paris, 2007.
- [3] Greene, D. L., Hopson, J. L. & Li, J. (ed U.S. Department of Energy) 124, Tennessee, 2003.
- [4] I. Staffell, D. Scamman, A. Velazquez Abad, P. Balcombe, P.E. Dodds, P. Ekins, et al. The role of hydrogen and fuel cells in the global energy system *Energy Environ Sci*, 12 (2019), pp. 463-491, 10.1039/C8EE01157E
- [5] N.P. Brandon, Z. Kurban Clean energy and the hydrogen economy *Philosophic transac Series A, Mathematic, physical, and engineering sciences*, 375 (2017), p. 20160400, 10.1098/rsta.2016.0400
- [6] Empresa de Pesquisa Energética: EPE publica as notas técnicas dedicadas ao Hidrogênio Cinza e ao Hidrogênio Azul. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/pt/imprensa/noticias/epe-publica-as-notas-tecnicas-dedicadas-ao-hidrogenio-cinza-e-ao-hidrogenio-azul>.
- [7] Neto, E. H. G. Hidrogênio, Evoluir sem Poluir: A Era do Hidrogênio, das Energias Renováveis e das Células a Combustível. Brasil H₂ Fuel Cell Energy edn, 240(2005).
- [8] Grimes, C.A., Varghese, O.K. & Ranjan, S. Water, Hydrogen The Solar Generation of Hydrogen by Water Photoelectrolysis. Springer Science edn, (2007).
- [9] Nowotny, J., Sorrell, C. C., Sheppard, L. R. & Bak, T. Solar-hydrogen: Environmentally safe fuel for the future. *International Journal of Hydrogen Energy* 30, 521-544, doi:10.1016/j.ijhydene.2004.06.012 (2005).
- [10] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature* 1972;238:37–8.
- [11] Wold, Aaron (1993). *Photocatalytic properties of titanium dioxide (TiO₂)*. , 5(3), 280–283. doi:10.1021/cm00027a008
- [12] Khaselev, O. (1998). *A Monolithic Photovoltaic-Photoelectrochemical Device for Hydrogen Production via Water splitting*. *Science*, 280(5362), 425–427. doi:10.1126/science.280.5362.425
- [13] Shankar, K., Mor, G. K., Prakasam, H. E., Yoriya, S., Paulose, M., Varghese, O. K., & Grimes, C. A. (2007). Highly-ordered TiO₂ nanotube arrays up to 220 μm in

length: use in water photoelectrolysis and dye-sensitized solar cells. *Nanotechnology*, 18(6), 065707. doi:10.1088/0957-4484/18/6/065707

[14] Ismael, M. (2020). A review and recent advances in solar-to-hydrogen energy conversion based on photocatalytic *water splitting* over doped-TiO₂ nanoparticles. *Solar Energy*, 211, 522–546. doi:10.1016/j.solener.2020.09.073.

[15] Shwetha, R. R., Mohan, S., Fernando, C. A. N., Binas, V., & Balakrishna, G. R. (2018). Recent Advances and Strategies Applied to Tailor Energy levels, Active Sites and Electron Mobility in Titania and its Doped/Composite Analogues for Hydrogen Evolution in Sunlight. *Catalysis Science & Technology*. doi:10.1039/c8cy01395k

[16] Sánchez-Tovar, R., Blasco-Tamarit, E., Fernández-Domene, R. M., Villanueva-Pascual, M., & García-Antón, J. (2020). Electrochemical formation of novel TiO₂-ZnO hybrid nanostructures for photoelectrochemical *water splitting* applications. *Surface and Coatings Technology*, 125605. doi:10.1016/j.surfcoat.2020.125605

[17] Shen, S., Chen, J., Wang, M., Sheng, X., Chen, X., Feng, X., & Mao, S. S. (2018). Titanium dioxide nanostructures for photoelectrochemical applications. *Progress in Materials Science*, 98, 299–385. doi:10.1016/j.pmatsci.2018.07.006

[18] Bashiri, R., Irfan, M. S., Mohamed, N. M., Sufian, S., Ling, L. Y., Suhaimi, N. A., & Samsudin, M. F. R. (2020). Hierarchically SrTiO₃/TiO₂/Fe₂O₃ nanorod heterostructures for enhanced photoelectrochemical *water splitting*. *International Journal of Hydrogen Energy*. doi:10.1016/j.ijhydene.2020.02.106

[19] Barakat, N. A. M., Erfan, N. A., Mohammed, A. A., & Mohamed, S. E. I. (2020). Ag-decorated TiO₂ nanofibers as Arrhenius equation-incompatible and effective photocatalyst for *water splitting* under visible light irradiation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 125307. doi:10.1016/j.colsurfa.2020.125307

[20] Arifin, K., Yunus, R. M., Minggu, L. J., & Kassim, M. B. (2020). Improvement of TiO₂ nanotubes for photoelectrochemical *water splitting*: Review. *International Journal of Hydrogen Energy*. doi:10.1016/j.ijhydene.2020.11.063

[21] Camposeco, R., Castillo, S., Navarrete, J., & Gomez, R. (2016). Synthesis, characterization and photocatalytic activity of TiO₂ nanostructures: Nanotubes, nanofibers, nanowires and nanoparticles. *Catalysis Today*, 266, 90–101. doi:10.1016/j.cattod.2015.09.018

[22] Su C-Y, Wang L-C, Liu W-S, Wang C-C, Perng T-P. Photocatalysis and hydrogen evolution of Al- and Zn-doped TiO₂ nanotubes fabricated by atomic layer deposition.

- ACS Appl Mater Interfaces 2018;10:33287e95.
<https://doi.org/10.1021/acsami.8b12299>.
- [23] Jun-Ming Xu; Min Xu; Qiang Zhu (2005). *The super connectivity of shuffle-cubes*. , 96(4), 123–127. doi:10.1016/j.ipl.2005.07.005
- [24] Huang, Fuzhi; Li, Qi; Thorogood, Gordon J.; Cheng, Yi-Bing; Caruso, Rachel A. (2012). *Zn-doped TiO₂ electrodes in dye-sensitized solar cells for enhanced photocurrent*. *Journal of Materials Chemistry*, 22(33), 17128–. doi:10.1039/c2jm32409a
- [25] 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. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.09.093>.
- [26] W.C. Guaglianoni, T.L. Ruwer, L.E.N. Caldeira, T.B. Wermuth, J. Venturini, C.P. Bergmann, Single-step synthesis of Fe-TiO₂ nanotube arrays with improved light harvesting properties for application as photoactive electrodes, *Mater. Sci. Eng. B.* 263 (2021) 114896. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2020.114896>.
- [27] A.P. Garcia, W.C. Guaglianoni, D.R. Garcia, L.G. Soares, M. de Oliveira Vaz, S.R. Teixeira, M.B. Pereira, T.M. Basegio, F.J. Clemens, A.K. Alves, F.S. Rodembusch, C.P. Bergmann, Facile Synthesis by Peroxide Method and Microwave-Assisted Hydrothermal Treatment of TiO₂ with High Photocatalytic Efficiency for Dye Degradation and Hydrogen Production, *ChemistrySelect.* (2018). <https://doi.org/10.1002/slct.201802188>.
- [28] Jum Suk Jang, Hyun Gyu Kim, Jae Sung Lee Heterojunction semiconductors: a strategy to develop efficient photocatalytic materials for visible light *water splitting* *Catal Today*, 185 (2012), pp. 270-277
- [29] Ahmad, H.; Kamarudin, S.K.; Minggu, L.J.; Kassim, M. (2015). Hydrogen from photo-catalytic *water splitting* process: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 43(), 599–610. doi:10.1016/j.rser.2014.10.101
- [30] Osterloh, Frank E. (2008). *Inorganic Materials as Catalysts for Photochemical Splitting of Water*. *Chemistry of Materials*, 20(1), 35–54. doi:10.1021/cm7024203
- [31] Zhang, Yaping; Bu, Yuyu; Wang, Lin; Ao, Jin-Ping (2020). *Regulation of the Photogenerated Carrier Transfer Process during Photoelectrochemical Water splitting: A Review*. *Green Energy & Environment*, (), S2468025720302004–. doi:10.1016/j.gee.2020.11.007

- [32] Dennis Y. C. Leung; Xianliang Fu; Cuifang Wang; Meng Ni; Michael K. H. Leung; Xuxu Wang; Xianzhi Fu (2010). *Hydrogen Production over Titania-Based Photocatalysts*. , 3(6), 681–694. doi:10.1002/cssc.201000014
- [33] Rufino M. Navarro Yerga; M. Consuelo Álvarez Galván; F. del Valle; José A. Villoria de la Mano; José L. G. Fierro (2009). *Water splitting on Semiconductor Catalysts under Visible-Light Irradiation*. , 2(6), 471–485. doi:10.1002/cssc.200900018
- [34] Haider, A. J., Jameel, Z. N., & Al-Hussaini, I. H. M. (2019). Review on: Titanium Dioxide Applications. *Energy Procedia*, 157, 17–29. doi:10.1016/j.egypro.2018.11.159
- [35] Gopinath, K. P., Madhav, N. V., Krishnan, A., Malolan, R., & Rangarajan, G. (2020). Present applications of titanium dioxide for the photocatalytic removal of pollutants from water: A review. *Journal of Environmental Management*, 270, 110906. doi:10.1016/j.jenvman.2020.110906
- [36] Liu, Y., Tian, L., Tan, X., Li, X., & Chen, X. (2017). Synthesis, properties, and applications of black titanium dioxide nanomaterials. *Science Bulletin*, 62(6), 431–441. doi:10.1016/j.scib.2017.01.034
- [37] Chen, Z., Han, S., Zhou, S., Feng, H., Liu, Y., & Jia, G. (2020). Review of health safety aspects of titanium dioxide nanoparticles in food application. *NanoImpact*, 100224. doi:10.1016/j.impact.2020.100224
- [38] He, T., Zhao, H., Liu, Y., Zhao, C., Wang, L., Wang, H., ... Wang, H. (2019). Facile fabrication of superhydrophobic Titanium dioxide-composited cotton fabrics to realize oil-water separation with efficiently photocatalytic degradation for water-soluble pollutants. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 124080. doi:10.1016/j.colsurfa.2019.124080
- [39] Fiorenza R et al., Efficient H₂ production by photocatalytic *water splitting* under UV or solar light over variously modified TiO₂-based catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.035>
- [40] CLARK, R. J. H. *The chemistry of titanium and vanadium. An introduction to the chemistry of the early transition elements*. Amsterdam; New York. Elsevier Pub. Co., 1968.
- [41] BROWN, W. D.; GRANDEMANN, W. W. C-V characteristics of metal-titanium dioxide-silicon capacitors. *Solid-State Electronics*, v. 21, n. 6, p. 837-846, 1978.
- [42] CALLISTER Jr, W. D. *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*. Livros Técnicos e Científicos Editora LTC, 8°. ed., (2008), 588-589

- [43] Dambournet, Damien; Belharouak, Ilias; Amine, Khalil (2010). *Tailored Preparation Methods of TiO₂ Anatase, Rutile, Brookite: Mechanism of Formation and Electrochemical Properties*. *Chemistry of Materials*, 22(3), 1173–1179. doi:10.1021/cm902613h
- [44] Machado, Guilherme Josué. Otimização de Fotocatalisadores nanoestruturados de TiO₂ + Au para Produção de H₂. 2012. 86 f. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2012.
- [45] Dennis Y. C. Leung; Xianliang Fu; Cuifang Wang; Meng Ni; Michael K. H. Leung; Xuxu Wang; Xianzhi Fu (2010). Hydrogen Production over Titania-Based Photocatalysts. , 3(6), 681–694. doi:10.1002/cssc.201000014
- [46] Zhou, Q., Fang, Z., Li, J., & Wang, M. (2015). *Applications of TiO₂ nanotube arrays in environmental and energy fields: A review*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 202, 22–35. doi:10.1016/j.micromeso.2014.09.040
- [47] Zeng, L., Lu, Z., Li, M., Yang, J., Song, W., Zeng, D., & Xie, C. (2016). A modular calcination method to prepare modified N-doped TiO₂ nanoparticle with high photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 183, 308–316. doi:10.1016/j.apcatb.2015.10.048
- [48] Ge, M., Cai, J., Iocozzia, J., Cao, C., Huang, J., Zhang, X., ... Lin, Z. (2017). A review of TiO₂ nanostructured catalysts for sustainable H₂ generation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(12), 8418–8449. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.12.052
- [49] GUAGLIANONI, Waleska Campos. 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*. 2019. 83 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia dos Materiais) – Faculdade de Engenharia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2019.
- [50] Grzmil, Barbara; Gleń, Marta; Kic, Bogumił; Lubkowski, K. (2013). *Study of the anatase to rutile transformation kinetics of the modified TiO₂*. *Polish Journal of Chemical Technology*, 15(2), –. doi:10.2478/pjct-2013-0026
- [51] Zhang, Hengzhong; Huang, Feng; Gilbert, Benjamin; Banfield, Jillian F. (2003). *Molecular Dynamics Simulations, Thermodynamic Analysis, and Experimental Study of Phase Stability of Zinc Sulfide Nanoparticles*. , 107(47), 13051–13060. doi:10.1021/jp036108t

- [52] Huang, Feng; Zhang, Hengzhong; Banfield, Jillian F. (2003). *The Role of Oriented Attachment Crystal Growth in Hydrothermal Coarsening of Nanocrystalline ZnS*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(38), 10470–10475. doi:10.1021/jp035518e
- [53] Zhang, Hengzhong; Chen, Bin; Banfield, Jillian F. (2009). *The size dependence of the surface free energy of titania nanocrystals*. , 11(14), 2553–0. doi:10.1039/b819623k
- [54] KOHLRAUSCH, E. Efeito do Líquido Iônico BMI.BF₄ na Síntese de Nanopartículas de TiO₂ e sua Aplicação em Células Solares Sensibilizadas por Corantes. Trabalho de Conclusão de Curso - Faculdade de Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2015.
- [55] Sang, Lixia; Gole, James L.; Wang, Junwei; Brauer, Jonathan; Mao, Baodong; Prokes, S. M.; Burda, Clemens (2013). *Phase Transformation and Charge Transfer in Heavily Iron Ion Doped Titanium Oxide and Oxynitride Nanocolloids*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(29), 15287–15294. doi:10.1021/jp402547t
- [56] Dorian A. H. Hanaor; Charles C. Sorrell (2011). *Review of the anatase to rutile phase transformation*. , 46(4), 855–874. doi:10.1007/s10853-010-5113-0
- [57] Krishnankutty-Nair P. Kumar; Derek J. Fray; Jalajakumari Nair; Fujio Mizukami; Tatsuya Okubo (2007). *Enhanced anatase-to-rutile phase transformation without exaggerated particle growth in nanostructured titania–tin oxide composites*. , 57(8), 771–774. doi:10.1016/j.scriptamat.2007.06.039
- [58] Wang, Songbo; Pan, Lun; Song, Jia-Jia; Mi, Wenbo; Zou, Ji-Jun; Wang, Li; Zhang, Xiangwen (2015). Titanium-Defected Undoped Anatase TiO₂ with p-Type Conductivity, Room-Temperature Ferromagnetism, and Remarkable Photocatalytic Performance. *Journal of the American Chemical Society*, 137(8), 2975–2983. doi:10.1021/ja512047k
- [59] Hoyer, P. (1996). *Formation of a Titanium Dioxide Nanotube Array*. *Langmuir*, 12(6), 1411–1413. doi:10.1021/la9507803
- [60] 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.
- [61] M. Abdullah, S.K. Kamarudin, Titanium dioxide nanotubes (TNT) in energy and environmental applications : An overview, 76 (2017) 212–225.
- [62] Kasuga, T., Hiramatsu, M., Hoson, A., Sekino, T., & Niihara, K. (1998). *Formation of Titanium Oxide Nanotube*. *Langmuir*, 14(12), 3160–3163. doi:10.1021/la9713816

- [63] Zwilling, V., Darque-Ceretti, E., Boutry-Forveille, A., David, D., Perrin, M. Y., & Aucouturier, M. (1999). *Structure and physicochemistry of anodic oxide films on titanium and TA6V alloy*. *Surface and Interface Analysis*, 27(7), 629–637. doi:10.1002/(sici)1096-9918(199907)27:7<629::aid-sia551>3.0.co;2-0
- [64] Liu, N., Chen, X., Zhang, J., & Schwank, J. W. (2014). *A review on TiO₂-based nanotubes synthesized via hydrothermal method: Formation mechanism, structure modification, and photocatalytic applications*. *Catalysis Today*, 225, 34–51. doi:10.1016/j.cattod.2013.10.090
- [65] Mamaghani, A. H., Haghighat, F., & Lee, C.-S. (2019). Systematic variation of preparation time, temperature, and pressure in hydrothermal synthesis of macro-/mesoporous TiO₂ for photocatalytic air treatment. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. doi:10.1016/j.jphotochem.2019.04.022
- [66] Morgan, D. L., Triani, G., Blackford, M. G., Raftery, N. A., Frost, R. L., & Waclawik, E. R. (2010). Alkaline hydrothermal kinetics in titanate nanostructure formation. *Journal of Materials Science*, 46(2), 548–557. doi:10.1007/s10853-010-5016-0
- [67] Ranjitha, A., Muthukumarasamy, N., Thambidurai, M., Velauthapillai, D., Agilan, S., & Balasundaraprabhu, R. (2015). Effect of reaction time on the formation of TiO₂ nanotubes prepared by hydrothermal method. *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, 126(20), 2491–2494. doi:10.1016/j.ijleo.2015.06.022
- [68] V. Zwilling, 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.
- [69] Gong, D., Grimes, C. A., Varghese, O. K., Hu, W., Singh, R. S., Chen, Z., & Dickey, E. C. (2001). Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation. *Journal of Materials Research*, 16(12), 3331–3334. doi:10.1557/jmr.2001.0457
- [70] Macak, J. M., Sirotna, K., & Schmuki, P. (2005). Self-organized porous titanium oxide prepared in Na₂SO₄/NaF electrolytes. *Electrochimica Acta*, 50(18), 3679–3684. doi:10.1016/j.electacta.2005.01.014
- [71] Raja, K. S., Misra, M., & Paramguru, K. (2005). Formation of self-ordered nanotubular structure of anodic oxide layer on titanium. *Electrochimica Acta*, 51(1), 154–165. doi:10.1016/j.electacta.2005.04.011
- [72] Macak, J. M., Tsuchiya, H., & Schmuki, P. (2005). High-Aspect-Ratio TiO₂ Nanotubes by Anodization of Titanium. *Angewandte Chemie International Edition*, 44(14), 2100–2102. doi:10.1002/anie.200462459

- [73] Macak, J. M., Tsuchiya, H., Taveira, L., Aldabergerova, S., & Schmuki, P. (2005). *Smooth Anodic TiO₂ Nanotubes*. *Angewandte Chemie International Edition*, 44(45), 7463–7465. doi:10.1002/anie.200502781
- [74] Grimes, C. A. (2007). *Synthesis and application of highly ordered arrays of TiO₂ nanotubes*. *Journal of Materials Chemistry*, 17(15), 1451. doi:10.1039/b701168g
- [75] 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.
- [76] Roy, P., Berger, S., & Schmuki, P. (2011). *TiO₂ Nanotubes: Synthesis and Applications*. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(13), 2904–2939. doi:10.1002/anie.201001374
- [77] REGONINI, D. Anodised TiO₂ Nanotubes Synthesis Growth Mechanism and Thermal Stability (2008)
- [78] Sopha, H., & Macak, J. M. (2020). Recent advancements in the synthesis, properties, and applications of anodic self-organized TiO₂ nanotube layers. *Nanostructured Anodic Metal Oxides*, 173–209. doi:10.1016/b978-0-12-816706-9.00006-6
- [79] 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.
- [80] Nie X, Zhuo S, Maeng G, Sohlberg K. Doping of TiO₂ polymorphs for altered optical and photocatalytic properties. *Int J Photoenergy* 2009;2009:294042. <https://doi.org/10.1155/2009/294042>.
- [81] Arifin, Khuzaimah; Yunus, Rozan Mohamad; Minggu, Lorna Jeffery; Kassim, Mohammad B. (2020). *Improvement of TiO₂ nanotubes for photoelectrochemical water splitting: Review*. *International Journal of Hydrogen Energy*, (), S0360319920342658–. doi:10.1016/j.ijhydene.2020.11.063
- [82] Gharaei SK, Abbasnejad M, Maezono R. *Band gap reduction of photocatalytic TiO₂ nanotube by Cu doping*. *Sci Rep* 2018;8:14192. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-32130-w>.
- [83] Liang J, Hao C, Yu K, Li Y. Excellent photocatalytic performance of cobalt-doped titanium dioxide nanotubes under ultraviolet light. *Nanomater Nanotechnol* 2016;6. <https://doi.org/10.1177/1847980416680808>.

- [84] David, T. Manovah; Wilson, P.; Mahesh, R.; Sagayaraj, P.; Murugesan, N.; Ramesh, C.; Seshadri, H. (2018). *Photocatalytic water splitting of TiO₂ nanotubes powders prepared via rapid breakdown anodization sensitized with Pt, Pd and Ni nanoparticles. Materials Technology, (), 1–13. doi:10.1080/10667857.2018.1433349*
- [85] Gao, J., Qiu, G., Li, H., Li, M., Li, C., Qian, L., & Yang, B. (2019). Boron-doped graphene/TiO₂ nanotube-based aqueous lithium ion capacitors with high energy density. *Electrochimica Acta*, 135175. doi:10.1016/j.electacta.2019.135175
- [86] Wang, Kai-Ping; Teng, Hsisheng (2009). *Zinc-doping in TiO₂ films to enhance electron transport in dye-sensitized solar cells under low-intensity illumination. , 11(41), 9489–0. doi:10.1039/b912672d*
- [87] Zhu, Guang; Cheng, Zujun; Lv, Tian; Pan, Likun; Zhao, Qingfei; Sun, Zhuo (2010). *Zn-doped nanocrystalline TiO₂ films for CdS quantum dot sensitized solar cells. , 2(7), 1229–0. doi:10.1039/c0nr00087f*
- [88] Wang, Qizhao; Yun, Guoxia; An, Ning; Shi, Yanbiao; Fan, Jiafeng; Huang, Haohao; Su, Bitao (2015). *The enhanced photocatalytic activity of Zn²⁺ doped TiO₂ for hydrogen generation under artificial sunlight irradiation prepared by sol–gel method. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 73(2), 341–349. doi:10.1007/s10971-014-3538-7*
- [89] V G Vasavi Dutt, R S Dubey. Study of Structural and Optical Properties of Zinc-doped Titanium Dioxide Nanoparticles . *Mechanics, Materials Science & Engineering Journal, Magnolithe*, 2017, 9 (1), ff10.2412/mmse.79.67.635ff. fhal-01499553f
- [90] Sánchez-Tovar, R. Blasco-Tamarit, E.; Fernández-Domene, R.M. Villanueva-Pascual, M.; García-Antón, J. (2020). *Electrochemical formation of novel TiO₂-ZnO hybrid nanostructures for photoelectrochemical water splitting applications. Surface and Coatings Technology, (), 125605–. doi:10.1016/j.surfcoat.2020.125605*
- [91] Benjwal, Poonam; Kar, Kamal K. (2015). *One-step synthesis of Zn doped titania nanotubes and investigation of their visible photocatalytic activity. Materials Chemistry and Physics, 160(), 279–288. doi:10.1016/j.matchemphys.2015.04.038*
- [92] 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.
- [93] 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.

- [94] Rani, Sanju; Roy, Somnath C.; Paulose, Maggie; Varghese, Oomman K.; Mor, Gopal K.; Kim, Sanghoon; Yoriya, Sorachon; LaTempa, Thomas J.; Grimes, C. A. (2010). *Synthesis and applications of electrochemically self-assembled titania nanotube arrays*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(12), 2780–. doi:10.1039/B924125F
- [95] Chuanmin Ruan; Maggie Paulose; Oomman K. Varghese; Craig A. Grimes (2006). *Enhanced photoelectrochemical-response in highly ordered TiO₂ nanotube-arrays anodized in boric acid containing electrolyte*. , 90(9), 1283–1295. doi:10.1016/j.solmat.2005.08.005
- [96] Bonatto, Fernando; Venturini, Janio; Frantz, Ana C.; dos Santos, Thaís C.L.; Bergmann, Carlos P.; Brolo, Alexandre G. (2018). *One-step synthesis of nanograss-free TiO₂ nanotubes using DTPA-enriched electrolytes*. *Ceramics International*, (), S0272884218324477–. doi:10.1016/j.ceramint.2018.08.360
- [97] Zhou, X., Zhang, H., Wang, Z., Xia, X., Bao, Y., Homewood, K., Gao, Y. (2019). *Improved hydrogen sensing of (004) oriented anatase TiO₂ thin films through post annealing*. *International Journal of Hydrogen Energy*. doi:10.1016/j.ijhydene.2019.06.052
- [98] Song, Lixin; Xiong, Jie; Jiang, QinXu; Du, PingFan; Cao, HouBao; Shao, XiaoLi (2013). *Synthesis and photocatalytic properties of Zn²⁺ doped anatase TiO₂ nanofibers*. *Materials Chemistry and Physics*, 142(1), 77–81. doi:10.1016/j.matchemphys.2013.06.042
- [99] Toshiaki Ohsaka; Fujio Izumi; Yoshinori Fujiki (1978). *Raman spectrum of anatase, TiO₂*. , 7(6), 321–324. doi:10.1002/jrs.1250070606
- [100] Jing Liqiang; Sun Xiaojun; Xin Baifu; Wang Baiqi; Cai Weimin; Fu Honggang (2004). *The preparation and characterization of La doped TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic activity*. , 177(10), 3375–3382. doi:10.1016/j.jssc.2004.05.064
- [101] L. Sun; J. Li; C.L. Wang; S.F. Li; H.B. Chen; C.J. Lin (2009). *An electrochemical strategy of doping Fe³⁺ into TiO₂ nanotube array films for enhancement in photocatalytic activity*. , 93(10), 1875–1880. doi:10.1016/j.solmat.2009.07.001
- [102] J.C. Colmenares; M.A. Aramendía; A. Marinas; J.M. Marinas; F.J. Urbano (2006). *Synthesis, characterization and photocatalytic activity of different metal-doped titania systems*. , 306(none), 120–127. doi:10.1016/j.apcata.2006.03.046

- [103] Wenjie Zhang; Shenglong Zhu; Ying Li; Fuhui Wang (2007). *Photocatalytic Zn-doped TiO₂ films prepared by DC reactive magnetron sputtering.* , 82(3), 328–335. doi:10.1016/j.vacuum.2007.04.036
- [104] K. Meesombad;N. Sato;S. Pitiphattharabun;G. Panomsuwan;R. Techapiesancharoenkij;K. Surawathanawises;C. Wongchoosuk;S. Boonsalee;J.H. Pee;O. Jongprateep; (2021). *Zn-doped TiO₂ nanoparticles for glutamate sensors . Ceramics International*, (), –. doi:10.1016/j.ceramint.2021.04.113
- [105] Arunachalam, A.; Dhanapandian, S.; Manoharan, C.; Bououdina, M.; Ramalingam, G.; Rajasekaran, M.; Radhakrishnan, M.; Ibraheem, A. Mohamed (2016). Influence of sprayed nanocrystalline Zn-doped TiO₂ photoelectrode with the dye extracted from Hibiscus Surattensis as sensitizer in dye-sensitized solar cell. *Ceramics International*, (), S027288421630414X–. doi:10.1016/j.ceramint.2016.04.020
- [106] Arunachalam, A.; Dhanapandian, S.; Manoharan, C.; Sivakumar, G. (2015). *Physical properties of Zn doped TiO₂ thin films with spray pyrolysis technique and its effects in antibacterial activity. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 138(), 105–112. doi:10.1016/j.saa.2014.11.016
- [107] D. Kim, A. Ghicov, P. Schmuki, TiO₂ Nanotube arrays: elimination of disordered top layers (“nanograss”) for improved photoconversion efficiency in dye-sensitized solar cells, *Electrochem. Commun.* 10 (2008) 1835–1838, <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2008.09.029>.
- [108] M.A. Green, Solar cell fill factors: general graph and empirical expressions, *Solid State Electron.* 24 (1981) 788–789, [https://doi.org/10.1016/0038-1101\(81\)90062-9](https://doi.org/10.1016/0038-1101(81)90062-9).
- [109] Lorna Jeffery Minggu; Wan Ramli Wan Daud; Mohammad B. Kassim (2010). *An overview of photocells and photoreactors for photoelectrochemical water splitting.* , 35(11), 5233–5244. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.02.133
- [110] 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.
- [111] 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.

[112] M.L. Puga;J. Venturini;W.C. Guaglianoni;T.L. Ruwer;T.B. Wermuth;C.P. Bergmann; (2021). *Aluminium-doped TiO₂ nanotubes with enhanced light-harvesting properties* . *Ceramics International*, (), –. doi:10.1016/j.ceramint.2021.03.157