

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS

THAIS CRISTINA LEMES DOS SANTOS

SÍNTESE DE NANOTUBOS DE TiO₂ PELO PROCESSO DE ANODIZAÇÃO E
CARACTERIZAÇÃO PARA APLICAÇÕES FOTOELETROQUÍMICAS

Porto Alegre – RS

2017

THAIS CRISTINA LEMES DOS SANTOS

**SÍNTESE DE NANOTUBOS DE TiO₂ PELO PROCESSO DE ANODIZAÇÃO E
CARACTERIZAÇÃO PARA APLICAÇÕES FOTOELETROQUÍMICAS**

Dissertação submetida ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia, modalidade Acadêmica.

Orientador(a): Prof.(a) Dra. Célia de Fraga Malfatti

Coorientador(a): Dr. Sherdil Khan

Coordenador(a): Dr. Carlos Pérez Bergmann

Porto Alegre – RS

2017

THAIS CRISTINA LEMES DOS SANTOS

**SÍNTESE DE NANOTUBOS DE TiO₂ PELO PROCESSO DE ANODIZAÇÃO E
CARACTERIZAÇÃO PARA APLICAÇÕES FOTOELETROQUÍMICAS**

Esta dissertação foi analisada e julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e aprovado em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora designada pelo Programa de Pós Graduação em Ciências dos Materiais pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Orientador(a): Dra. Célia de Fraga Malfatti

Coorientador(a): Dr. Sherdil Khan

Coordenador(a): Dr Carlos Pérez Bergmann

Aprovado em: ___/___/___

BANCA EXAMINADORA

Dra. Elen Leal da Silva – DEMET - Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Dra. Eliane Coser – DEMET - Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Dr. Roberto Schroeder – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

Dr. Tiago Lemos Menezes – DEMET- Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Dedico este trabalho as duas mulheres que me educaram e me ensinaram a jamais desistir de um sonho. Minha Mãe Geni e minha Dinda Alzemira (in memoriam). E ao meu amado Leandro, obrigado por estar sempre ao meu lado.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela oportunidade da vida e que através da minha fé, zela por cada passo meu.

As minhas Mães Geni Moreira e Alzemira Moreira (*in memoriam*), por todo amor incondicional e dedicação plena, sempre em busca da minha felicidade, me ensinando bons valores e sempre sendo exemplos de caridade e bondade.

Ao Leandro Ruwer, pela incansável paciência, pela dedicação e por todo amor apresentado em cada instante dessa louca caminhada ao meu lado.

A Professora Doutora Célia de Fraga Malfatti, pela oportunidade de desenvolver meu trabalho sob sua orientação e pela confiança depositada em mim.

Ao Doutor Sherdil Khan, por todo ensinamento transferido a mim e pela dedicação a coorientação deste trabalho.

Aos colegas do LAPEC, pelo companheirismo, aprendizado e comprometimento. Em especial aos amigos Eliane Coser, Tiago Menezes e Joel Rodrigues.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Materiais e Metalurgia.

Agradecimento ao apoio financeiro CAPES/UDELAR (047/2013) e FAPERGS PqG (2235-2551/14-4).

*“Um sonho que sonhes sozinho é apenas um sonho.
Um sonho que sonhes em conjunto com outros é realidade.”
John Lennon*

RESUMO

Nos últimos anos, a utilização de nanotubos (Nts) de dióxido de titânio (TiO_2) têm atraído interesse tecnológico e científico de forma significativa devido às suas propriedades únicas, tais como grande área de superfície específica, alta capacidade de absorção e apresentam excelentes atividades fotoeletroquímicas e um meio para melhorar essas propriedades está relacionada ao controle da morfologia dos Nts durante a sua sintetização no processo de anodização. O objetivo desse estudo é avaliar a influência do potencial aplicado durante o processo de anodização para obtenção de Nts de TiO_2 , tendo em vista a utilização desses nanotubos como catalisador fotoeletroquímico. Para que houvesse a cristalização do óxido, realizou-se tratamento térmico a $400\text{ }^\circ\text{C}$ ao ar, durante 3 h com taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C} / \text{min}$. Analisou-se a relação do potencial aplicado durante o processo de anodização com a morfologia dos nanotubos e a sua resposta fotoeletroquímica. As caracterizações foram realizadas através das técnicas de microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG), difração de raios X (DRX), espectrofotometria no ultravioleta visível (UV-VÍIS), voltametria linear e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Observou-se que o potencial de anodização exerce influência na geometria do nanotubo, isto é, no comprimento, na espessura da parede e no diâmetro, alterando a absorção de luz e, conseqüentemente, o desempenho fotoeletroquímico das amostras. Os resultados obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica mostraram pouca diferença na resistividade das amostras estudadas. Contudo, as correntes desenvolvidas no ensaio de voltametria linear, indicaram que a amostra Nt_{30} é um fotoeletrodo promissor para formar heteroestruturas baseado em nanotubos de dióxido de titânio.

Palavras-chave: Nanotubos. TiO_2 . Anodização. Potencial.

ABSTRACT

In recent years, the use of TiO₂ nanotubes (Nts) has attracted technological and scientific interests in a significant way due to its unique properties, such as large specific surface area, high absorption capacity and excellent photoelectrochemical activities. One way to improve these properties is to control the nanotubular morphology during its synthesis through the anodizing process. The objective of this study is to evaluate the influence of the applied potential during the anodization process to obtain titanium dioxide (TiO₂) nanotubes and applying these nanotubes as a photoelectrochemical catalyst. In order to crystallize the Nts, heat treatment was carried out at 400 ° C in air for 3 h at a heating rate of 10 ° C / min. The effect of the applied potential during the anodizing process on the morphology of the nanotubes and their photoelectrochemical response were analyzed. The characterization was carried out using scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), visible ultraviolet spectrophotometry (UV-VIS) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). It was observed that the anodization potential influences the geometry of the nanotubes, that is, their length, wall thickness and diameter, altering their light absorption properties; consequently, influencing the photoelectrochemical performance of the samples. The results obtained from the electrochemical impedance spectroscopy showed a slightly small difference in the charge transportation resistance of the studied samples. However, the currents developed in the linear voltammetry tests indicated that the Nt30 sample is a promising photoelectrode to apply for other applications such as heterostructures and cationic/anionic doped structures based on titanium dioxide nanotubes.

Keywords: Nanotubes. TiO₂. Anodizing. Potential.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Princípio básico da quebra da molécula da água sobre uma partícula de semicondutores.	24
Figura 2: <i>Bandgap</i> e potenciais das bandas eletrônicas de diversos semicondutores com o potencial de Oxidação e redução da água (vs. NHE em pH O).....	25
Figura 3: Níveis de energia de diferentes materiais.	26
Figura 4: Níveis de Fermi e níveis de quase-Fermi de elétrons e buracos para um semicondutor do tipo n: (a) no equilíbrio termodinâmico (escuro); (b) e (c) sob iluminação; (c) excitação local (X é a distância da superfície do semicondutor).	28
Figura 5: Representação tridimensional da disposição de octaedros de TiO_6 em anatase e rutilo.	29
Figura 6: Esquema de uma PEC utilizando TiO_2	31
Figura 7: Síntese de nanotubos pelo processo de anodização Etapa I: Apenas o substrato (Ti). Etapa II: Formação de camada de TiO_2 . Etapa III: Formação do Nts de TiO_2 . Etapa IV: Representação da formação desorganizada dos Nts em eletrólito sem a presença de F. Etapa V: Representação da organização dos Nts a partir de eletrólito contendo F.	33
Figura 8: Anodização utilizando eletrólito com e sem Flúor.	33
Figura 9: Curva típica da densidade da corrente elétrica (i) versus tempo (t) do processo de anodização, onde I corresponde a formação da camada compacta de óxido de titânio, II é o início da formação dos nanoporos e III indica a fase de crescimento da camada de óxido de titânio poroso.	34
Figura 10: Formação de nanotubos.	35
Figura 11: Típica formação do nanotubo de TiO_2 anodizado em eletrólito orgânico e constituindo de uma camada de óxido interna (IST) e externa (OST) e uma camada rica em flúor (FRL)	36
Figura 12: Imagens das amostras de TiO_2 antes do processo de anodização.	37
Figura 13: Suporte utilizado para o processo de anodização. a) local que a amostra de Ti é colocada. b) área exposta da amostra.	38
Figura 14: Processo de anodização em banho de ultrassom.	39
Figura 15: Fluxograma do processo experimental.	40
Figura 16: Esquema da reflexão e difusa.	43

Figura 17: Transiente de densidade de corrente (j) (mA/cm ²) nas amostras anodizadas em diferentes potencias durante 1h.....	48
Figura 18: Imagens obtidas através de MEV/FEG, mostram o topo dos nanotubos das amostras de TiO ₂ anodizadas em 10, 20,30, 40 e 50 V.....	51
Figura 19: Imagens obtidas através de MEV/FEG mostram a base dos nanotubos das amostras de TiO ₂ anodizadas em 20, 30, 40 e 50 V.....	52
Figura 20: Imagensobtidas através de MEV/FEG mostram comprimento dos nanotubos das amostras de TiO ₂ anodizadas em 10, 20, 30, 40 e 50 V.	53
Figura 21:Crescimento das dimensões dos nanotubos de TiO ₂ a partir dos valores mensurados em nm.	55
Figura 22: Crescimento do comprimentodos nanotubos de TiO ₂ a partir dos valores mensurados em nm.	56
Figura 23:Desenho que representa o formato do nanotubos da amostras Nt _x e a indicação das regiões onde realizou-se as medidas dos nanotubos	56
Figura 24: Influência da quantidade de água no eletrólito na formação dos Nts de TiO ₂	57
Figura25: Formulação do eletrólito.	58
Figura 26: Difratomogramas DRX das amostras anodizadasem diferentes potenciais aplicados.	59
Figura 27Difrátograma de DRX de ângulo rasante da amostra Nt ₅₀	61
Figura 28: Espectros de UV- Vis das amostras Nt _x	62
Figura 29 Voltametria linear das amostras de Nt _x , sob irradiação simulando a luz solar e com bloqueio da luz, com intervalo de cinco segundos.....	63
Figura 30:Medidas de impedância eletroquímica das amostras de Nt _x	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Nomenclatura das amostras Nt _x	40
Tabela 2: Valores mensurados das medidas no topo dos nanotubos sintetizados.	51
Tabela 3: Valores mensurados das medidas na base dos nanotubos sintetizados.	52
Tabela 4: Valores mensurados das medidas do comprimento dos nanotubos sintetizados.	54
Tabela 5: Valores estimados de intensidade de TiO ₂ (2θ = 25,3 °) na fase anatase e Ti (2θ = 40,2 °) e da intensidade relativa das amostras e tamanho de grão.	60
Tabela 6: Valores medidos de <i>Bandgap</i>	61
Tabela 7: Valores de Resistência (Ω) obtido pela <i>fitting</i> de circuito equivalente das amostras.....	64

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1: Reação da separação de água por influência da radiação	23
Equação 2: Equação de Nernst	31
Equação 3: Reações envolvidas no processo de anodização.....	35
Equação 4: Equação de Scherrer	42
Equação 5: Refletância	44
Equação 6: Função de Kubelka-Munk	44
Equação 7: Fator de rugosidade.....	58

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

OWS = Reação de quebra total da molécula de água.

Nts = Nanotubos

λ = Comprimento de onda

BV = Banda de Valência

BC = Banda de Condução

Eg = Energia do Band-gap

NHE = Eletrodo normal de hidrogênio

h^+ = Buracos ou lacunas

e^- = Elétrons

Ea= Energia de ativação

E = Campo elétrico

EG = Etilenoglicol

TT = Tratamento térmico

FEG = Espectrômetro de energia de prova no modo de varredura com canhão de emissão de campo

DI = Água deionizada

CC = Corrente Contínua

E_{exc} = Energia de excitação do semicondutor

ÍNDICE

RESUMO	7
1. INTRODUÇÃO	18
2 FUNDAMENTAÇÃO TEORICA	20
2.1 HIDROGÊNIO	20
2.2 QUEBRA DA ÁGUA: WATER SPLITTING	22
2.3 CATALISADOR	25
2.3.1 TiO ₂ como catalisador	29
2.4 CÉLULA FOTOELETROQUÍMICA	30
2.5 SÍNTESE DE NANOTUBOS (Nts) DE TiO ₂ POR ANODIZAÇÃO..	32
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	37
3.1 ANODIZAÇÃO.....	37
3.2 TRATAMENTO TÉRMICO.....	40
3.3 CARACTERIZAÇÃO	41
3.3.1 Transiente de corrente (I-t)	41
3.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/FEG).....	41
3.3.3 Difração de Raios-X (DRX)	41
3.3.4 Espectroscopia por Refletância Difusa no UV-Visível	43
3.3.5 Fotoeletrólise	45
3.3.6 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)	45
3. RESULTADO E DISCUSSÃO	47
3.1 EFEITO DE POTENCIAL DE ANODIZAÇÃO NA PROPRIEDADE FOTOELETROQUÍMICA DE Nts DE TiO ₂	47
3.1.1 Curva de anodização	47
3.1.2 Morfologia	49
3.1.3 Estrutura cristalina	59

3.1.4	Propriedades ópticas	61
3.1.5	Propriedades fotoeletroquímicas.....	62
4	CONCLUSÃO.....	66
5	SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	67
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	68

TRABALHO APRESENTADO EM CONGRESSO

EFEITO DE POTENCIAL DE ANODIZAÇÃO NA PROPRIEDADE
FOTOELETROQUÍMICA DE NANOTUBOS DE TiO₂

71º Congresso Anual ABM WEEK, Rio de Janeiro 27 de setembro de 2016.

Autores: Thais Cristina Lemes dos Santos, Sherdil Khan e Célia de Fraga Malfatti

OBJETIVOS

Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho é o desenvolvimento de eletrodos nanoestruturados de óxidos de titânio obtidos pelo processo de anodização para aplicação em células fotoeletrocatalíticas.

Objetivos específicos

- Identificar o efeito do potencial aplicado para anodização sobre a morfologia dos Nts de TiO_2
- Identificar as características morfológicas e estruturais dos Nts de TiO_2 obtidos que melhorem as propriedades óticas dos Nts de TiO_2 e suas características fotoeletroquímicas.

1. INTRODUÇÃO

O atual modelo econômico, o aumento da demanda energética e o crescimento da consciência ambiental se mostram um excelente cenário para novas pesquisas buscando contribuir para uma realidade em que não seja necessário o consumo de combustíveis fósseis. Um dos principais problemas relacionados ao uso de combustíveis fósseis está associado à geração de emissões gasosas que são responsáveis pela intensificação do efeito estufa e ao fato dos combustíveis fósseis não serem recursos renováveis¹.

O desafio é encontrar uma fonte de energia que seja abundante, livre de emissões e sustentável e a proposta mais interessante é a utilização da energia do sol, uma vez que esta energia está constantemente bombardeando a Terra com capacidade suficiente para sustentar a sociedade para qualquer futuro previsível².

Para utilizar a luz solar como uma fonte de energia realmente limpa deve-se considerar o processo todo, desde a captura, a conversão e distribuição de energia. Uma das principais linhas de estudo para o desenvolvimento de processos de geração de energia a partir do sol, considerada limpa é através da produção de hidrogênio, uma vez que o hidrogênio apresenta a possibilidade de armazenamento e a possível associação com outras fontes renováveis de energia³.

Para que o hidrogênio possa ser considerado um combustível realmente “verde”, levando em conta que o único sub produto é água, todo o processo produtivo dele deve ser realizado de forma limpa. O processo mais utilizado atualmente para a produção de hidrogênio é a partir da reforma do metano a vapor, esse processo gera cerca de 300 megatoneladas de CO₂ na atmosfera, o que não pode ser considerado um processo limpo. Portanto, o hidrogênio apenas será considerado como um combustível limpo se for produzido por uma fonte limpa, por mecanismos limpos⁴.

Uma forma bastante promissora para a produção de hidrogênio é a quebra da molécula da água pela utilização de células fotocatalíticas, sendo necessário desenvolver materiais que apresentem elevada atividade catalítica fotoinduzida e alta área superficial, uma vez que as reações fotocatalíticas ocorrem na superfície dos eletrodos. Nesse contexto, o estudo e a pesquisa da fotoeletrocatalise para produção de hidrogênio através da quebra da molécula da água se tornam cada vez mais uma alternativa válida e atrativa, pois o uso de hidrogênio é uma fonte de energia limpa e renovável⁵.

Segundo Honda e Fujishima¹ a quebra da molécula da água em um eletrodo semicondutor é possível devido a sua transparência à luz visível. A água não pode ser

decomposta diretamente, apenas por radiação em comprimentos de onda inferiores a 190 nm. Para que ocorra a decomposição eletroquímica da água, é necessário que exista uma diferença maior que 1,23 V entre os eletrodos. É nos eletrodos que ocorrem os processos anódicos e catódicos. Essa diferença de potencial é equivalente à energia de radiação com um comprimento de onda de aproximadamente 1000 nm. Portanto, se a energia da luz é eficazmente transformada no sistema eletroquímico, deve ser possível decompor água com luz visível^{6,7}.

O objetivo da utilização da técnica de fotoeletrolise é o aproveitamento da luz solar para a quebra da ligação química entre o hidrogênio e o oxigênio. No processo da fotoeletrocatalise o semicondutor tem a função de absorver a luz, de separar as cargas movidas pela luz e de realizar o transporte desta carga para o processo de oxidação e redução da água. Um fotoeletrodo (semicondutor) e um contra-eleto-rodo são imersos em água, assim, quando a luz solar é irradiada sobre o fotoeletrodo as cargas difundem-se para a interface do semicondutor/água. Para que ocorra o processo de quebra da molécula da água, o semicondutor deve apresentar algumas características como: separação de carga eficiente, estabilidade na reação, transporte de carga e absorvância da luz visível. Dependendo do tipo de semicondutor, o hidrogênio é produzido em um eletrodo e oxigênio no outro. O principal motivo da utilização de um semicondutor estruturalmente em escala nanométrica é a facilidade no transporte de cargas, uma vez que a sua área superficial é maior quando comparada a área não nanométrica³.

Nos últimos anos já foram utilizadas e estudadas muitas nanoestruturas para a fotoeletrolise, entre elas Nts de TiO_2 se mostram muito promissores. O interesse na obtenção de óxidos nanoestruturados a partir de Ti é devido a sua elevada atividade fotocatalítica, no entanto, a absorvância do TiO_2 é apenas na faixa de luz ultravioleta sendo essa apenas 4% da luz solar⁷.

Absorvância de um semicondutor depende muito da sua espessura, para escolher a amostra mais apropriada de TiO_2 para fotoeletrocatalise o semicondutor deve apresentar comprimento suficiente que permita absorver mais luz e ao mesmo tempo não pode ser muito espesso, caso contrário, aumentará a resistência em série. Devido a isso, é muito importante obter uma amostra de nanotubo de TiO_2 que apresente um comprimento que permita absorver mais luz, ótima espessura para uma melhor área superficial e uma menor resistividade. Segundo Fernandes a região espectral de absorção do TiO_2 não depende do comprimento dos tubos, estudos mostram que as maiores densidades de corrente são encontradas em comprimentos dos nanotubos intermediários⁸.

Nanotubos de TiO_2 são sintetizados, normalmente, pela técnica de anodização por se tratar de um processo eletroquímico simples e é possível controlar a formação, o tamanho e o crescimento na superfície do substrato. Ocorre também a variação da morfologia do nanotubo conforme os parâmetros de anodização. O diâmetro varia com o potencial aplicado; a taxa de crescimento varia com potencial, distância entre os eletrodos e a temperatura; o comprimento dependente do tempo de anodização; a organização e o alinhamento dos nanotubos dependem dos defeitos do substrato⁹.

Muitas pesquisas sobre o uso de nanotubos de TiO_2 são realizadas utilizando parâmetros e abordagens distintas, durante o processo de anodização e sobre a caracterização^{2,10}.

O presente trabalho tem como objetivo avaliar a influência do potencial aplicado durante o processo de anodização para obtenção de nanotubos de TiO_2 para utilização como catalisador fotoeletroquímico. Para isso o tempo de anodização permaneceu fixo e houve a variação do potencial de anodização. Os nanotubos de TiO_2 obtidos são caracterizados mediante microscopia eletrônica de varredura (MEV/FEG), difração de raios x (DRX), espectroscopia por refletância difusa no UV-Visível, fotoeletrolise e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).

2 FUNDAMENTAÇÃO TEORICA

2.1 HIDROGÊNIO

O hidrogênio (H_2) é encontrado na natureza em grande quantidade no seu estado molecular, é atóxico e pode se combinar com outros elementos, além de possui um alto poder calorífico. Para a sua utilização como combustível, nos processos tradicionais de obtenção de H_2 é necessário realizar processo de extração e na reação de combustão os produtos formados são água e gás carbônico^{11,12}.

O hidrogênio é largamente utilizado como importante matéria-prima em diversos segmentos da indústria, principalmente em refinarias, na produção de amônia e metanol¹³.

O hidrogênio é um transportador de energia ideal, pois pode ser produzido e convertido em eletricidade com rendimentos relativamente elevados; a sua matéria-prima para produção é água; é um combustível renovável; pode ser armazenado em forma gasosa e líquida; pode ser transportado em grandes distâncias através de condutos ou por

caminhões; pode ser convertida em outras formas de energia de mais maneiras e de forma mais eficiente do que qualquer outro combustível; é compatível com o ambiente, uma vez que a sua produção, armazenamento, transporte e utilização final não produzem poluentes, gases de efeito estufa ou quaisquer outros efeitos nocivos para o ambiente. A produção de hidrogênio atualmente pode ser considerada de alto custo, no entanto, comparado com os altos custos ambientais obtidos com a utilização de combustíveis fósseis, pode-se afirmar que o investimento apresenta resultados a longo prazo para a humanidade¹⁴.

O aumento dos problemas ambientais, a limitação dos recursos fósseis e a dependência geopolítica do petróleo, são enormes os desafios para a nossa sociedade. A utilização do hidrogênio como fonte de energia pode contribuir para o balanço da matriz energética e aliviar a dependência de fontes de energia poluidoras. Assim como a eletricidade e o calor, o hidrogênio também pode ser produzido a partir de uma variedade de energias primárias. No entanto, para ser considerada como uma produção limpa o hidrogênio deve ser produzido de forma rentável e com emissões zero ou perto de zero de CO₂¹⁵.

Existem diferentes formas para a produção de hidrogênio, entre elas as mais utilizadas são a gaseificação do carvão, as rotas fermentativas, a reforma a vapor do gás natural a eletrólise e a fotoeletrólise¹⁶⁻¹⁸.

Existem diferentes processos industriais que podem ser empregados na produção do hidrogênio. Estes processos podem ser realizados utilizando recursos energéticos fósseis ou renováveis. Atualmente, cerca de 50% do gás hidrogênio produzido é obtido a partir da reforma do gás natural, e o restante é produzido a partir de outros combustíveis também fósseis, tornando a produção do hidrogênio se torne em sua grande maioria, uma fonte indireta de CO₂¹⁹.

A eletrólise da água é um método de produção de hidrogênio considerado como uma tecnologia limpa, obtendo hidrogênio com elevada pureza, entretanto requer o fornecimento de energia elétrica apresentando custos com equipamentos. Inúmeras pesquisas estão sendo desenvolvidas para produção de hidrogênio, através da eletrólise com o objetivo de tornar o processo economicamente viável, a custos competitivos e de maneira sustentável¹⁷.

A questão energia, atualmente, é um dos maiores problemas em inúmeras áreas inclusive na área da ciência e da tecnologia. A oferta de energia não consegue acompanhar o crescimento do consumo energético. O consumo mundial de energia está na ordem de

16 TW (medido como velocidade de consumo, onde $1 \text{ W} = 1 \text{ Js}^{-1}$), dos quais mais de oitenta e cinco por cento (85%) estão atualmente baseados na queima de combustíveis fósseis, ou seja, não são fontes renováveis. Isto gera enormes problemas ambientais, entre eles o aquecimento global, destruição da biodiversidade e poluição do ar. Dessa forma, tem-se intensificado a busca por fontes alternativas de energia limpas, renováveis e com baixo impacto como a energia eólica e a energia solar, a biomassa e o hidrogênio que podem ser fontes para aplicação em grande escala atendendo às necessidades da manutenção dos recursos naturais sustentáveis^{13,20,21}.

A energia a partir do sol é uma forma de energia que pode ser convertida em energia térmica, química ou elétrica e pode ser utilizada para diferentes aplicações. A energia consumida por ano no planeta Terra é de $4,1 \times 10^{20} \text{ J}$ e a energia solar que atinge a Terra por hora é cerca de $4,3 \times 10^{20} \text{ J}$, portanto, o aproveitamento da energia solar cumpriria definitivamente todas as demandas de energia química da civilização moderna²².

A radiação que passa através da atmosfera é atenuada por moléculas (O_3 , H_2O , CO_2) e partículas em suspensão que podem dispersar ou absorver partes do espectro. O Brasil recebe energia solar de cerca de 1.013 MWh (megawatt-hora) por ano, o que corresponde a 50 mil vezes a eletricidade anual consumida no país. Com essa intensa radiação solar, o Brasil possui grande potencial de pesquisa em energia solar^{23,24}.

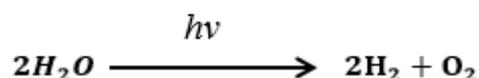
O hidrogênio tem ganhado espaço em novas pesquisas devido à possibilidade de produção por rotas ambientalmente corretas, ou seja, é um combustível limpo desde a sua obtenção até a geração de energia. E também pela possibilidade de conversão de energia com a utilização em células a combustível^{25,26}.

2.2 QUEBRA DA ÁGUA: WATER SPLITTING

Devido à crescente preocupação com o aumento da demanda energética, os problemas ambientais gerados pelos tradicionais modelos de geração de energia e o esgotamento dos combustíveis fósseis, estimula-se a necessidade de novas pesquisas para o desenvolvimento de formas de geração de energia cada vez mais limpa, renovável, barata e segura. A produção de hidrogênio através da fotoeletrocatalise tem gerado considerável atenção, pois ela utiliza uma fonte de energia inesgotável, a luz solar²⁷.

O desenvolvimento de uma fotoeletrolise eficiente e conseqüentemente a quebra da água em hidrogênio e oxigênio, utilizando a luz solar, tem sido o objetivo de muitos pesquisadores desde início dos anos 70. Em 1972, Fujishima e Honda⁶ descobriram a possibilidade de produção de hidrogênio por fotoeletrolise da água. Este processo se dá pela excitação, por meio da radiação solar, de um eletrodo semicondutor à base de nanopartículas de dióxido de titânio (TiO₂), ocorrendo o armazenamento de energia (formação do par elétron/lacuna) na superfície do TiO₂ e diminuição do potencial externo aplicado para a reação de eletrólise da água. Para obter energia química ou elétrica, foram utilizados materiais semicondutores, culminando com o princípio da fotocatalise, no qual ocorre a ativação de um semicondutor por meio da radiação de luz solar ou artificial²⁷⁻²⁹.

Equação 1: Reação da separação de água por influência da radiação



O trabalho pioneiro de Fujishima e Honda⁶ com fotoanodos de TiO₂ levou a um rápido desenvolvimento de diversos fotocatalisadores à base de semicondutores para a produção de H₂ a partir da reação de quebra da molécula de água promovida pela radiação eletromagnética (conhecida como *overall water splitting*, OWS). Para isso, foram utilizados materiais semicondutores para obter energia química ou elétrica, culminando com o princípio da fotocatalise, no qual ocorre a ativação de um semicondutor por meio da radiação de luz solar ou artificial⁶.

Sob condições normais de temperatura e pressão (CNTP), a reação na energia livre de Gibbs para a divisão da água é positiva, para que a reação ocorra, deve ser fornecida uma energia externa igual à diferença da energia livre de Gibbs. A diferença mínima de potencial para a divisão da água é igual a 1,23 V. Portanto, em um Sistema electrocatalítico deve ser aplicado um mínimo de 1,23 V nos eletrodos para que ocorra a divisão da água em hidrogênio e oxigênio²³.

Para a produção de energia limpa é necessário à síntese de hidrogênio de uma fonte limpa e no caso da utilização unicamente da eletrólise, se faz necessário o uso de energia elétrica, ou seja, não é uma boa escolha. Um sistema fotoeletroquímico solar eficiente seria um sistema que faz pouco uso ou não faz uso da energia elétrica. Em vista disso, devemos escolher um sistema fotoeletroquímico que utiliza a luz solar, diminuindo

a necessidade de energia elétrica externa, para que ocorra a reação de divisão de água ou mesmo substituindo completamente a utilização da energia elétrica com a utilização da luz solar. A maioria dos sistemas fotoeletroquímicos utilizados para a divisão da água foram inspirados no trabalho de Honda e Fujishima. Em seu sistema fotoeletroquímico, a divisão da água foi estimulada pelo uso da associação de semicondutores sob a radiação UV⁶.

A separação fotoeletroquímica de água utilizando um semicondutor de tipo n é realizada sob irradiação com a energia maior do que o intervalo de bandas do fotoânodo semicondutor, os elétrons da BV (banda de valência) são excitados à BC (banda de condução). O campo elétrico na região de depleção separa o par fotogerado de elétron-buraco e sua direção é tal que os buracos migram para a interface onde oxidam a água ao oxigênio e por outro lado os elétrons fotogerados reduzem a água a hidrogênio. Para conseguir a separação total da água, as exigências de energia impõem algumas limitações na janela óptica do semicondutor: tais como a CBM (banda de condução mínima) deve estar localizada em potenciais mais negativos do que o potencial de redução de água ou íon de hidrogênio (0 V vs RHE) e a VBM (banda de valência máxima) deve ser posicionada mais positiva do que o potencial de oxidação da água (1,23 V vs RHE). Ou seja, os potenciais de oxidação e redução da água devem ser colocados entre o CBM e o VBM do semicondutor^{30,31}.

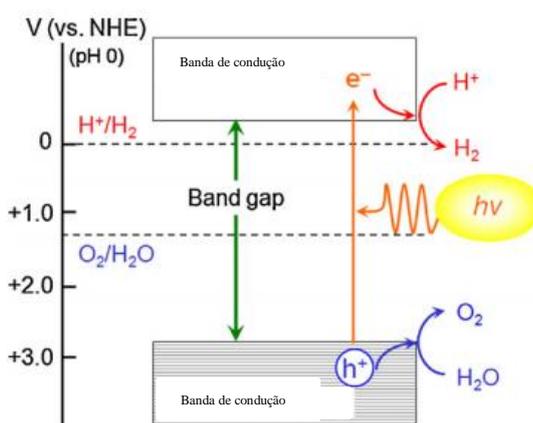


Figura 1: Princípio básico da quebra da molécula da água sobre uma partícula de semicondutores³².

O valor teórico da energia do fóton para a divisão da água é de 1,23 eV (1010 nm) indicando que a luz visível possui energia suficiente para a decomposição da água. Para a separação fotoeletroquímica da água, o fotoeletrodo é o componente principal da célula,

seu material e estrutura desempenham papéis importantes no desempenho do dispositivo³³.

Além do bandgap, um desafio fundamental na conversão solar fotoeletroquímica é a estabilidade na interface do eletrólito reativo. Um semiconductor ideal seria aquele que resiste à degradação química por corrosão eletroquímica e foto-corrosão. A Figura 2 exhibe o valor de *bandgap* e bordas de banda de alguns fotoeletrodos com relação ao eletrodo de hidrogênio normal (NHE) junto com potenciais de oxidação / redução da água³³.

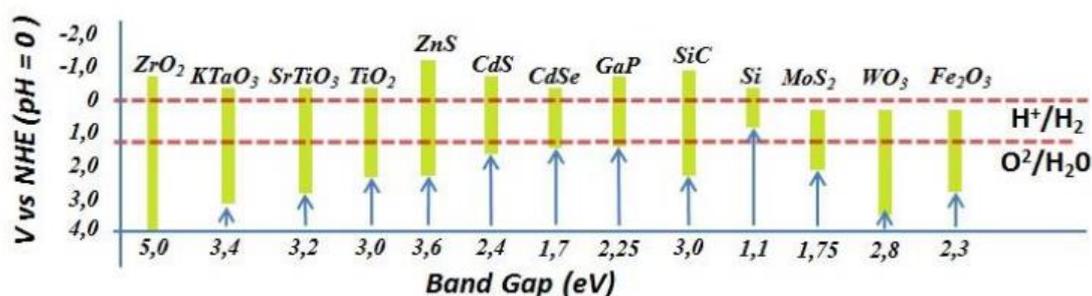


Figura 2: *Bandgap* e potenciais das bandas eletrônicas de diversos semicondutores com o potencial de Oxidação e redução da água (vs. NHE em pH 0)³⁴.

Para que haja a fotocatalise, é necessário que ocorra um conjunto de reações químicas geradas a partir da absorção de luz por um semiconductor, que vai agir como fotocatalisador. A energia da radiação gera a reação para a formação de hidrogênio e oxigênio²⁷. O uso de um fotoeletrocatalisador se faz necessário para absorver a luz na faixa do visível, pois a água não absorve luz no comprimento de onda (cerca de 1000nm) em que a reação ocorre, ou seja, é necessário uma energia igual ou superior a 1,23 V para a quebra da molécula da água possibilitando a produção de hidrogênio³⁵⁻³⁷.

2.3 CATALISADOR

Os catalisadores podem ser de três diferentes naturezas, os condutores, os semicondutores e os não-condutores ou isolantes. Nos condutores a estruturadas bandas apresentam níveis de energia contínuos, ou seja, não há separação entre a bandas de valência (BV) e a banda de condução (BC). Os isolantes ou não condutores há uma descontinuidade bastante grande de energia entre as bandas de valência (BV) e a banda

de condução (BC) o que torna muito difícil a transferência de elétrons; nos semicondutores há uma descontinuidade menor entre as bandas BV e BC podendo ocorrer com relativa facilidade a formação do par elétron/lacuna³⁸.

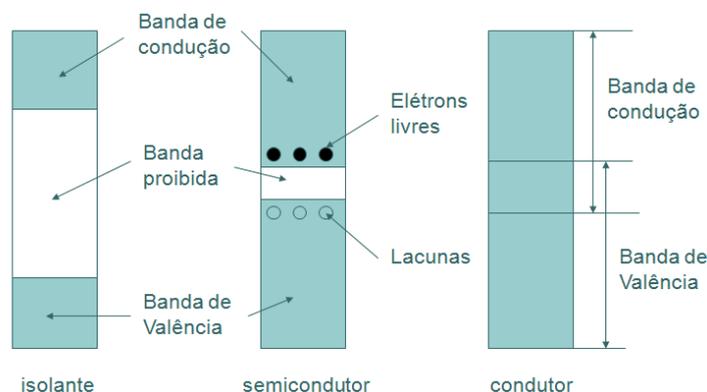


Figura 3: Níveis de energia de diferentes materiais³⁹.

A escolha da utilização de um material semicondutor no processo de fotocatalise é devido a sua característica estrutural das bandas de energia. Os semicondutores possuem a capacidade de promover os elétrons da banda de valência para a banda de condução quando são excitados, são um sólido cristalino e apresentam condutividade elétrica localizada entre os materiais condutores e os isolantes. Um bom catalisador além de ser um semicondutor deve ter elevada área específica, devem ser fotocataliticamente estável, devem ser de fácil de produção e utilização, devem ser capazes de catalisar eficientemente reações, de baixo custo, sem riscos ambientais e também devem apresentar possibilidade de excitação fotoinduzida por luz^{40,41}.

A estrutura das bandas de energia é a base da fotoatividade dos materiais à base de TiO_2 : a posição das bordas da banda, na escala do potencial elétrico, exerce uma influência crucial na operação do sistema fotoeletroquímico^{42,43}.

Uma reação fotocatalítica típica em pequenas partículas de TiO_2 é iniciada pela absorção de um fóton de luz UV, um par de cargas é gerado (um elétron na banda de condução e um buraco na banda de valência) as cargas fotogeradas podem recombinar-se ou submeter-se a um processo de transferência de elétrons interfaciais, pelo que o elétron reduz uma espécie aceitadora de elétrons A um produto de redução primário A^- , e o buraco oxida uma espécie doadora de elétrons a D^+ . As posições das bandas de condução e de banda de valência são de importância crucial, uma vez que as bandas definem sobre o poder redutor e oxidativo de elétrons fotogerados e buracos, respectivamente. Os

estados de borda de banda de condução têm predominantemente o caráter de Ti 3d, enquanto que os estados de borda de banda de valência têm o caráter de O 2p. Devido à sua não-estequiometria (vagas de oxigênio) inerentes, TiO₂ é tipicamente um semicondutor do tipo n. Isto significa que o seu nível de Fermi (EF) está tipicamente bem abaixo da borda da banda de condução (BC)^{42,43}.

Do ponto de vista termodinâmico, o nível de Fermi é o potencial eletroquímico do elétron no sólido. Do ponto de vista estatístico, o nível de Fermi é a energia na qual a probabilidade de um nível de energia ser ocupado por um elétron (a função de Fermi) é 0,5. Entretanto, isso não implica que no nível A energia de Fermi é preenchida por elétrons porque a população depende do produto da função de Fermi e da densidade eletrônica dos estados. Assim, o nível de Fermi descreve a ocupação de níveis de energia em um semicondutor no equilíbrio termodinâmico. Contudo, a condição de equilíbrio termodinâmico nem sempre é cumprida, principalmente quando elétrons e buracos em excesso são fotogerados sob iluminação ou injetados sob polarização elétrica^{42,43}.

As densidades de elétrons e buracos na banda de condução e de valência não são descritas pelo mesmo nível de Fermi mas por um nível de elétrons de quase-Fermi (EFn) e um nível de buracos de quase-Fermi (EFp), respectivamente^{42,43}.

A densidade de portadores majoritários (elétrons no caso de TiO₂) não aumenta significativamente após a iluminação e o nível de quase-Fermi para portadores majoritários é normalmente quase o mesmo que o nível de Fermi no equilíbrio. Por outro lado, a densidade de portadores minoritários (buracos) pode ser aumentada em muitas ordens de magnitude, o que então leva a uma mudança do nível de buracos quase-Fermi (*EFp) para a vizinhança da borda na faixa de valência⁴⁴.

A geração de pares de elétrons ocorre frequentemente em locais próximos da superfície do semicondutor devido à pequena profundidade de penetração da luz, o que leva a variações no nível de buracos de quase-Fermi com a distância da superfície (Figura 4 c). É importante notar que, no caso de óxidos metálicos de tipo n fortemente dopados como o TiO₂, a borda da banda de condução mais baixa, CE, se confunde praticamente com o nível quase-Fermi para os elétrons, (EFI). Por conseguinte, a determinação da borda da banda de condução traduz-se frequentemente na medição da posição do nível de elétrons de quase-Fermi. Uma vez que isto é conhecido, a posição da borda da faixa de valência pode ser simplesmente calculada adicionando o valor de energia de *bandgap*⁴⁴.

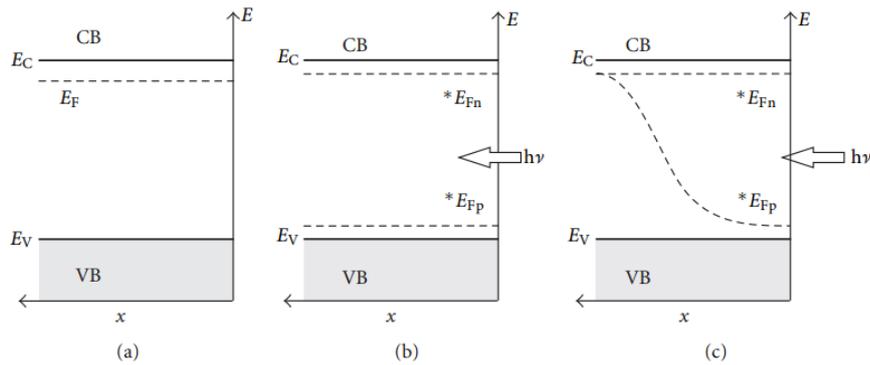


Figura 4: Níveis de Fermi e níveis de quase-Fermi de elétrons e buracos para um semiconductor do tipo n: (a) no equilíbrio termodinâmico (escuro); (b) e (c) sob iluminação; (c) excitação local (X é a distância da superfície do semiconductor)^{42,45}.

A Figura 4 apresenta a situação energética na interface semiconductor / eletrólito, utilizando um semiconductor de tipo n, antes e depois do contato entre eles. Após o contato da superfície do semiconductor com o eletrólito, o equilíbrio termodinâmico em ambos os lados da interface deve ser estabelecido^{42,43,46}. Ou seja, o nível de Fermi do semiconductor E_F é ajustado ao nível de Fermi do eletrólito E_F , redox. Este último pode ser considerado quase constante porque o número de estados disponíveis por unidade de energia na solução tipicamente distante excede o número presente num semiconductor. Esse equilíbrio ocorre através da transferência de elétrons através da interface, o que resulta na formação da camada de carga espacial (camada de depleção), uma vez que a região de superfície do semiconductor está esgotada de seus portadores majoritários.

No caso de um semiconductor de tipo n, este processo interfacial de transferência de carga produz um excesso de cargas positivas no semiconductor (cargas imóveis de doadores ionizados) e um excesso de cargas negativas no eletrólito. Com mais elétrons trocados, o campo elétrico das cargas negativas no lado da solução dificulta uma transferência de elétrons adicional de modo que o equilíbrio é estabelecido em que não ocorre fluxo de carga líquida. Como consequência, a bandas são dobradas para cima, o que pode ser entendido em termos de uma barreira de crescimento contínuo para transferência de elétrons interfaciais quando se deslocam da massa do semiconductor para a interface devido ao rastreamento continuamente menos eficiente das cargas negativas na solução pelas cargas positivas na camada de depleção⁴⁵.

2.3.1 TiO₂ como catalisador

O dióxido de titânio está muito próximo de ser um fotocatalisador ideal, pois apresenta quase todas as propriedades de um bom catalisador como estabilidade química, não toxicidade, baixo preço e também pelo seu forte poder de oxidação¹. Ele é um semicondutor transparente à luz visível, possui um alto índice de refração (~2,7), e possui uma banda proibida larga (~3,2 eV) quando comparado aos outros óxidos.

O TiO₂ pode existir em três fases cristalinas: anatase com *Bandgap* de 3,2 eV; rutilo com *Bandgap* de 3,0 eV e broquita *Bandgap* de aproximadamente 3,2 eV. As estruturas de cristal, anatase e rutilo, são comumente usados como fotocatalisador, no entanto anatase demonstra uma maior atividade fotocatalítica para a maioria das reações. Este aumento da atividade fotocatalítica pode ser devido a fotoreatividade da fase anatase ligeiramente mais elevado nível de Fermi, menor capacidade para absorver oxigênio e grau mais elevado de hidroxilação, ou seja, o número de grupos hidroxil na superfície⁴⁷.

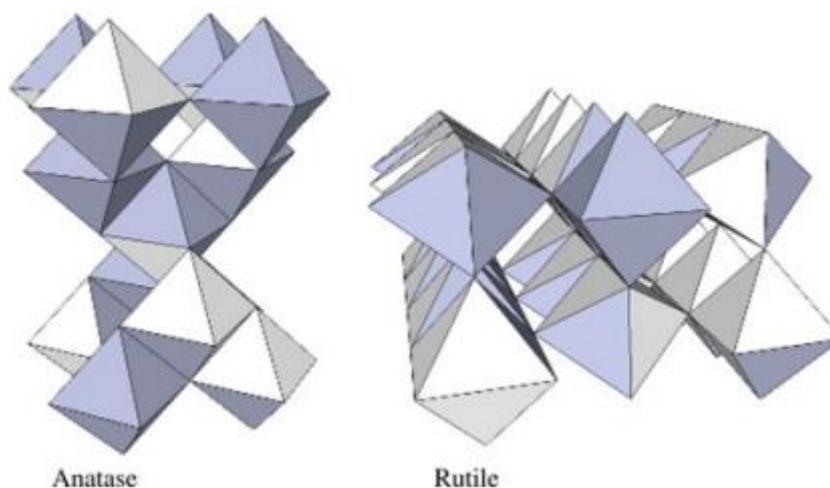


Figura 5: Representação tridimensional da disposição de octaedros de TiO₆ em anatase e rutilo⁴⁸.

As fases cristalinas do TiO₂ podem apresentar influência significativa no seu rendimento fotocatalítico, pois a estabilidade e as condições estruturais de cada fase são diferentes. A obtenção da fase anatase ocorre devido a maior facilidade de organização na sua forma estrutural octaédrica no processo de cristalização do material, ou seja, devido à baixa energia de superfície que ela apresenta. A fase rutilo apresenta uma maior

energia de superfície, resultando em uma maior energia proveniente de um tratamento térmico para a obtenção desta fase. A importância de entender como cada fase ocorre e como ocorre a transformação de uma fase anatase para rutilo se dá pelo fato de as fases estarem diretamente relacionadas com a estabilidade quando exposto a altas temperaturas, ou seja, pela temperatura e pelo tempo é possível chegar à fase de interesse^{48,49}.

O TiO_2 , apesar de ser um ótimo candidato a catalisador ideal, apresenta uma baixa eficiência nos fenômenos de fotocatalise por radiação solar pois apresenta *Bandgap* relativamente alta, é quase transparente em radiação visível absorvendo apenas uma determinada faixa do ultravioleta¹⁴. Uma das condições necessárias para viabilizar a utilização do TiO_2 na produção de H_2 é o fato da BC do TiO_2 apresentar potencial mais negativo e a BV apresenta potencial mais positivo comparado aos potenciais necessários para redução do H^+ e oxidação da água^{50,51}.

A desvantagem na utilização do TiO_2 é o pouco tempo de vida dos elétrons fotogerados na BC, o tempo médio para a recombinação do par elétron/buraco é muito menor quando comparado com o tempo que o par elétron/buraco leva para ir até a superfície e apenas pequena parte dos elétrons fotogerados conseguem fazer essa migração^{52,53}.

Para promover a quebra fotocatalítica da água de maneira mais otimizada a eficiência do TiO_2 pode ser aumentada utilizando estratégias como obtenção de nanoestruturas e otimização das propriedades fotocatalíticas. O tamanho do cristalito afeta diretamente a etapa de separação e migração dos portadores de carga para superfície, quanto menor for o tamanho do cristalito, menor será a distância que os elétrons e buracos têm que percorrer para chegar até a superfície e como consequência a probabilidade de recombinação será menor^{2,51,52}.

2.4 CÉLULA FOTOELETROQUÍMICA

Uma célula fotoeletroquímica, normalmente, é constituída por três eletrodos: eletrodo de trabalho (WE), contra eletrodo (CE) e eletrodo de referência (RE) todos imersos em solução aquosa. A luz é irradiada no eletrodo de trabalho que é conhecido como fotoeletrodo. Num sistema de dois eletrodos quando a corrente flui através da célula, o potencial interfacial do contra-eletrodo pode variar devido à interação das

espécies da solução. Este problema pode ser resolvido pela introdução de um eletrodo de referência para o qual o potencial está bem definido em escala eletroquímica. Isso garante que o potencial é reprodutível e é controlado entre o WE e RE e passagens de corrente através do CE⁵⁴.

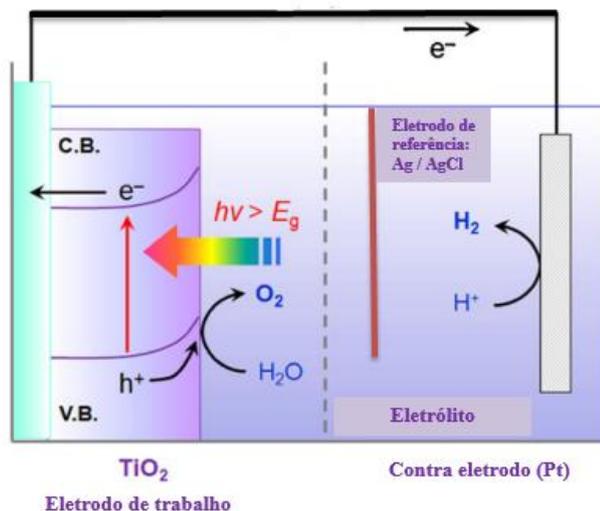


Figura 6: Esquema de uma PEC utilizando TiO_2 ³²

Utiliza-se Ag/AgCl como um eletrodo de referência, por uma questão de facilidade, converte-se o potencial Ag/AgCl em eletrodo reversível de hidrogênio (RHE) de acordo com a escala de RHE, a redução de água 0 V vs RHE e oxidação ocorre a 1,23 V vs RHE que a diferença de potencial das duas tensões é independente do pH do solução aquosa. A equação de Nernst é bem conhecida e proporciona a conversão do eletrodo de referência Ag/AgCl para RHE^{5,30}.

Equação 2: equação de Nernst

$$V_{\text{RHE}} = V_{\text{Ag}/\text{AgCl}} + (0,059) \times \text{pH} + 0,197 \text{ V}$$

Sob iluminação hidrogênio é gerado em um eletrodo e oxigênio no outro. A direção do fluxo de portadores de carga determina qual eletrodo produz oxigênio e que produz hidrogênio. Sob irradiação de luz, o semiconductor do tipo n é usado para reações de oxidação, enquanto que o semiconductor de tipo p é usado para a redução. Geralmente,

a separação fotoeletroquímica de água utilizando semicondutores do tipo n é favorecida nos meios básicos, e os semicondutores do tipo p são favorecidos em condições ácidas¹.

2.5 SÍNTESE DE NANOTUBOS (Nts) DE TiO₂ POR ANODIZAÇÃO

O processo de anodização consiste na formação de uma camada de óxido na superfície de um metal através da passagem de uma diferença de potencial submerso em uma solução aquosa. No caso específico deste trabalho, este método eletroquímico leva à modificação da superfície do titânio, onde há o crescimento de óxido de titânio (TiO₂) em formato nanotubular sobre o substrato⁵⁵.

Nanotubos apresentam maior atividade e eficiência nos processos fotocatalíticos, devido a sua maior área superficial e seu menor volume^{52,56}. A maior área superficial, a superfície aberta (em formato de canudo) e a possibilidade de repetir a mesma estrutura sobre toda a superfície fazem dos nanotubos uma ótima opção de morfologia.

A estrutura nanotubular melhora as propriedades eletrônicas de um semicondutor pois ajuda a separar os pares fotogerados e⁻ e h⁺ e aumenta a área da superfície reativa diminuindo a distância que os portadores de carga devem percorrer até o local reativo. Assim sendo, a estrutura nanotubular aumenta a atividade fotoeletroquímica dos fotoeletrodos utilizados no processo³¹. Entre muitas nanoestruturas, Nts foram amplamente estudado para aplicações fotoeletroquímicas⁵⁷. A natureza orientada verticalmente e a maior área de superfície dos Nts oferecem transporte de alta carga para o eletrodo coletor. Assim sendo, um semicondutor nanoestruturado na forma de Nts, que conduza luz visível, seria uma grande escolha para aplicações fotoeletroquímicas⁵⁸.

A anodização é um processo considerado simples, com custo relativamente baixo e alto nível de reprodutividade. Através da sintetização dos nanotubos de TiO₂ por anodização é possível obter a estrutura e a morfologia desejadas dos nanotubos, pela variação de inúmeros fatores tais como a taxa de subida do potencial aplicado, o potencial aplicado, o tempo de anodização, a distância entre os eletrodos, a temperatura do eletrólito, o pH do eletrólito, agitação do eletrólito (esses dois últimos podem inclusive afetar a densidade de corrente elétrica). Os parâmetros utilizados na anodização podem também influenciar nas estruturas cristalinas⁹.

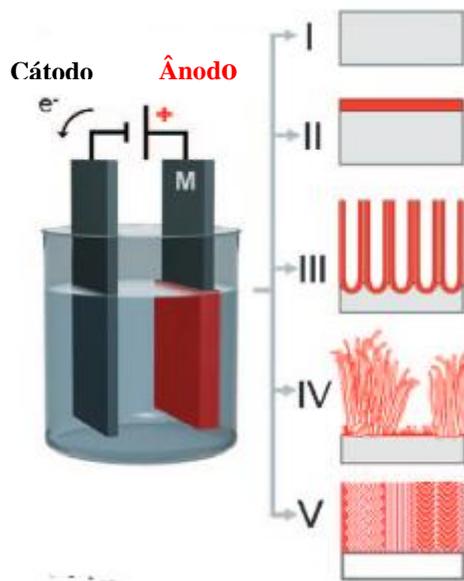


Figura 7: Síntese de nanotubos pelo processo de anodização. Etapa I: Apenas o substrato (Ti). Etapa II: Formação de camada de TiO_2 . Etapa III: Formação dos Nts de TiO_2 . Etapa IV: Representação da formação desorganizada dos Nts em eletrólito sem a presença de F. Etapa V: Representação da organização dos Nts a partir de eletrólito contendo F. ⁵⁹.

O eletrólito utilizado tem papel importante na morfologia desejada dos nanotubos, eletrólitos com F^- se mostram bastante eficientes na formação ordenada dos nanotubos. No processo de anodização ocorre uma competição entre a formação do óxido anódico e a dissolução química de óxidos fluorados. Depois desta etapa ocorre o transporte de cátions para a interface óxido/eletrólito.

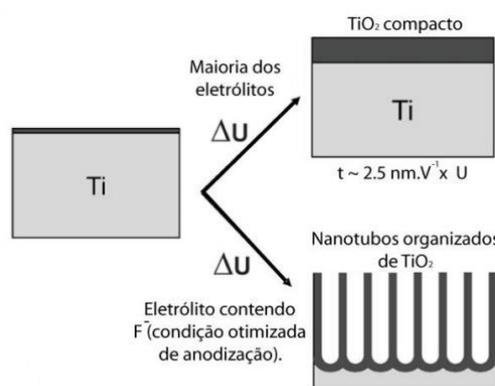


Figura 8: Anodização utilizando eletrólito com e sem Flúor⁶⁰.

Existem diferenças no processo de anodização quando se usa F no eletrólito como pode ser observado na Figura 8. A anodização utilizando eletrólito sem F é um processo

limitado: conforme a espessura do óxido aumenta, o campo elétrico diminui progressivamente. A oxidação ocorre quando o metal reage com os íons de oxigênio (da água) originando a camada de óxido.

O uso de flúor no eletrólito é de grande importância, pois os íons fluoreto são os responsáveis pela formação dos nanotubos, uma vez que uma camada compacta de óxido de titânio é formada no início da anodização. De acordo com Roy⁵⁹ a anodização se dá em três fases distintas como mostrado na Figura 9 (fase I) podemos observar a corrente que atravessa o circuito elétrico formado pela célula eletroquímica cair devido à formação do óxido de titânio durante a fase inicial do processo de anodização. Em seguida, a corrente volta a subir, pois o íon fluoreto ataca a camada compacta de óxido formada, reagindo com o titânio e conseqüentemente, dissolvendo esta camada em pontos específicos, nos quais se formarão os nanoporos. Na Figura 9 (fase II), a estrutura nanoporosa é observada porque ocorre a dissolução da camada compacta de óxido de titânio, devido a competição entre o íon fluoreto (F^-), que é um elemento mais eletronegativo e menor e o íon O^{2-} , fazendo com que se forme o complexo $[TiF_6]^{2-}$ no lugar do TiO_2 . Finalmente as taxas de formação e dissolução do TiO_2 na interface óxido/metal se equilibram e, a partir deste momento, a corrente se estabiliza até o fim da anodização. Na Figura 9 (fase III), observa-se o crescimento vertical dos nanotubos de TiO_2 ⁵⁹.

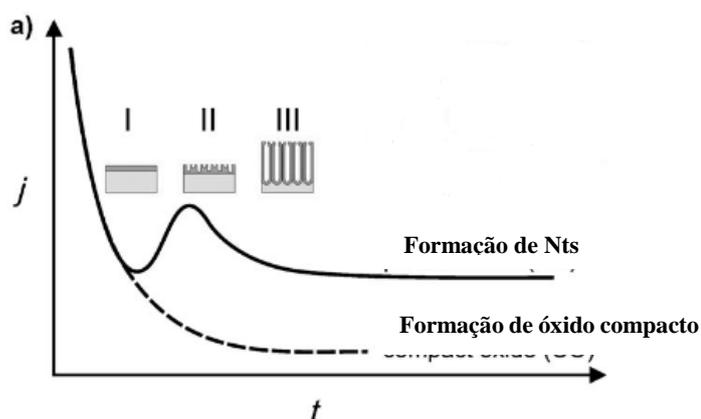


Figura 9: Curva típica da densidade da corrente elétrica (i) versus tempo (t) do processo de anodização, onde I corresponde a formação da camada compacta de óxido de titânio, II é o início da formação dos nanoporos e III indica a fase de crescimento da camada de óxido de titânio poroso⁵⁹.

O campo elétrico (E) controla o crescimento da camada de óxido e ajuda no transporte dos íons O^{2-} e Ti^{4+} através do óxido. Na anodização utilizando F no eletrólito,

a espessura do óxido é maior, o que se deve à capacidade dos íons de F de formar um complexo solúvel em água, diminuindo a quantidade de óxido e pelo pequeno raio iônico que possibilita a sua inserção na estrutura do TiO₂ possibilitando o transporte dos íons através dos defeitos do óxido pelo campo elétrico aplicado. A superfície do TiO₂ permanece em um processo de dissolução e os íons de Ti⁴⁺ são transportados pelo campo elétrico e quando chegam na interface óxido/eletrólito são solvatados em TiF₆²⁻.

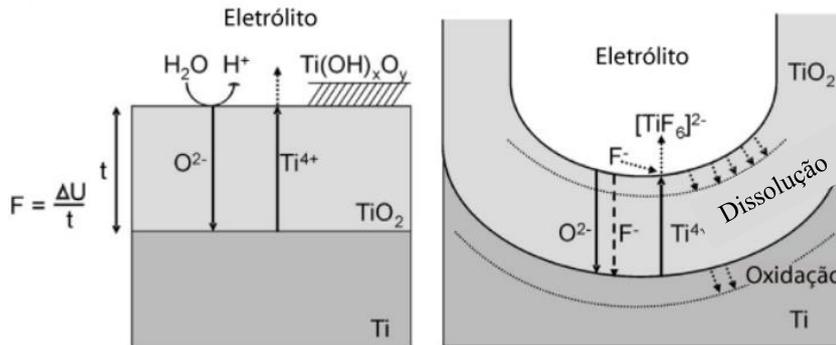
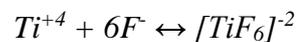
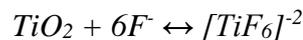
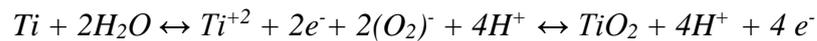


Figura 10: Formação de nanotubos⁶⁰.

As reações químicas envolvidas no processo de anodização estão descritas a seguir⁵⁹:

Equação 3: Reações envolvidas no processo de anodização.



O surgimento da parede dupla dos nanotubos, demonstra que o crescimento dos tubos a partir da anodização não é linear e sim em formato de cone, como podemos observar na Figura 11.

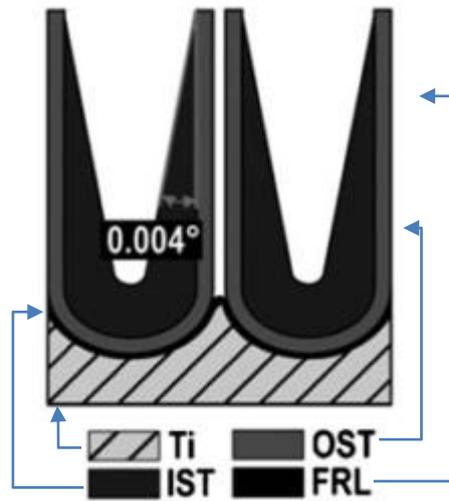


Figura 11: Típica formação do nanotubo de TiO_2 anodizado em eletrólito orgânico e constituído de uma camada de óxido interna (IST) e externa (OST) e uma camada rica em flúor (FRL) ⁶¹.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Este capítulo apresenta as condições, os materiais, os métodos e os reagentes utilizados no processo experimental.

3.1 ANODIZAÇÃO

Para a obtenção dos nanotubos utilizou-se folhas Titânio (Ti) CP, conforme Figura 12 as dimensões das amostras são de 0,4 mm de espessura, 30 mm de diâmetro com pureza 98,6 %. Para a limpeza das amostras utilizou-se acetona (marca Synth, 99,5%). Para o eletrólito utilizou-se NH_4F (fluoreto de amônia, marca Synth, 98%), etileno glicol (marca Synth, 99,5%) (EG). Para o processo de fotoeletrolise utilizou-se Na_2SO_3 (sulfito de sódio, marca Synth, 98%) e Na_2S (sulfeto de sódio, marca Synth, 98,5%) na solução.

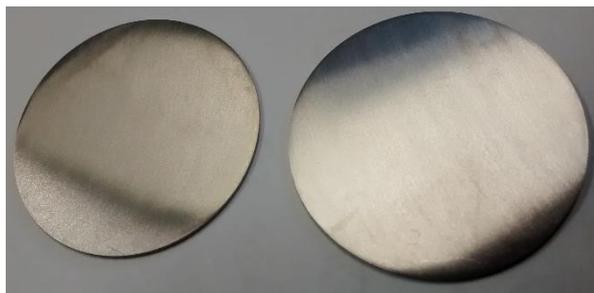


Figura 12: Imagens das amostras de TiO_2 antes do processo de anodização.

Com o objetivo de obter uma superfície totalmente plana e limpa as amostras de Ti foram lixadas com lixas de SiC da grana #250 a grana #4000, polidas com pasta de diamante, desgorduradas com detergente neutro e limpas com acetona. Na sequência as amostras foram submersas em banho de ultrassom com água deionizada e acetona por 1 h (1:1), só água deionizada por 1 h, só acetona por 30 min, só água deionizada por 30 min, finalizando com secagem em ar a frio.

A amostra de Ti (como ânodo) e um disco de cobre (com as mesmas dimensões da amostra) (como cátodo), foram colocados no reator. O processo de anodização foi realizado imerso em banho de ultrassom, como apresentado na Figura 14.

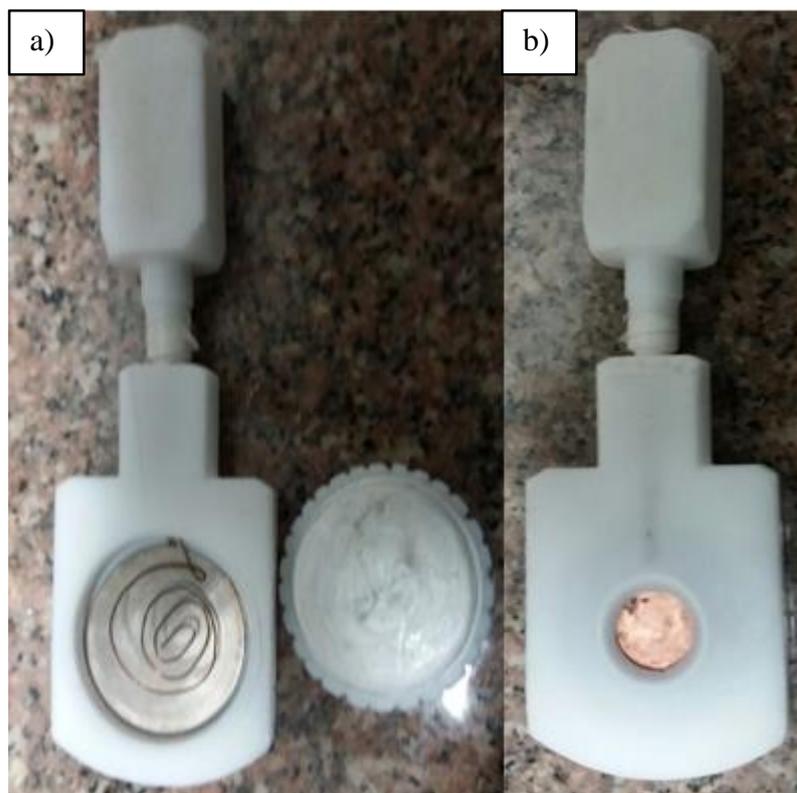


Figura 13: Suporte utilizado para o processo de anodização. a) local que a amostra de Ti é colocada. b) área exposta da amostra.

A anodização foi executada com aplicação de diferentes potenciais de 10 V, 20 V, 30 V, 40 V e 50 V, com rampa de velocidade $1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ em eletrólito orgânico, constituído por EG, NH_4F e água deionizada⁶². O processo de anodização de cada amostra foi realizado por 1 h. Na Figura 13 mostra os reatores utilizados para o processo de anodização.



Figura 14: Processo de anodização em banho de ultrassom.

Como eletrólito utilizou-se uma solução aquosa de EG + 10% H₂O + 0,5% NH₄F (mm) em volume de 200 ml. O NH₄F foi dissolvido na água deionizada com auxílio de ultrassom por um período de 30 min. Posteriormente, adicionou-se o etilenoglicol gradativamente até a formação de uma única fase por meio do uso intercalado de agitador magnético e ultrassom (15 min). A temperatura tanto do ultrassom quanto do eletrólito foi de aproximadamente 27 °C⁵.

No processo de anodização (Figura 14) realizou-se o controle de alguns parâmetros:

- ✓ pH : 5,0-5,5;
- ✓ Distância entre os eletrodos: 2 cm;
- ✓ A temperatura do banho manteve-se em aproximadamente 27 °C⁵
- ✓ Tempo de anodização =1 hora de anodização

A nomenclatura das amostras de nanotubos (Nts) de TiO₂ estão representadas conforme descrito na Tabela 1:

Tabela 1: Nomenclatura das amostras Nt_x

Amostras	Descrição
Nanotubos de titânio em 10V	Nt ₁₀
Nanotubos de titânio em 20V	Nt ₂₀
Nanotubos de titânio em 30V	Nt ₃₀
Nanotubos de titânio em 40V	Nt ₄₀
Nanotubos de titânio em 50V	Nt ₅₀

3.2 TRATAMENTO TÉRMICO

Após a anodização e com o objetivo de obter amostras com estruturas de fase cristalina anatase, realizou-se tratamento térmico em um forno tipo mufla (Marca SANCHIS). O tratamento foi realizado ao ar a 400 °C durante 3 horas com uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e o resfriamento das amostras ocorreu no interior do forno.

O tratamento térmico das amostras de nanotubos de TiO₂ pode alterar não apenas a estrutura cristalina mas também a morfologia dos nanotubos (tanto o conjunto como de forma individual dos nanotubos). A temperatura escolhida no tratamento térmico tem papel fundamental nas alterações que podem ser controladas na morfologia global, no entanto, a velocidade de aquecimento também apresenta importância no processo⁶¹.

Observa-se na Figura 15 o fluxograma do processo experimental.

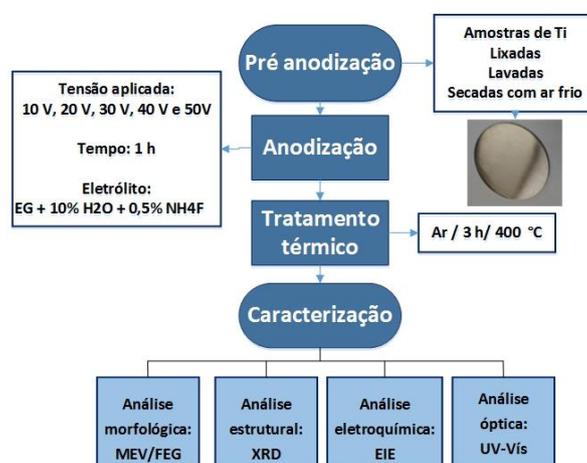


Figura 15: Fluxograma do processo experimental.

3.3 CARACTERIZAÇÃO

3.3.1 Transiente de corrente (I-t)

A curva do transiente de corrente em função do tempo (I-t) para um E constante aplicado a amostra de Ti representa a dinâmica de formação da camada do óxido e da simultânea dissolução do metal durante o processo de anodização. Durante a anodização foi utilizado o software TCXX, que possui interface com o multímetro, tornando assim possível a aquisição dos dados de corrente. A plotagem dos gráficos foi realizada com o auxílio do software Origin.

3.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/FEG)

As imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura com emissão de campo (MEV-FEG) foram obtidas com um equipamento da marca Zeiss Auriga. O objetivo do uso da técnica foi de analisar o tamanho do diâmetro interno e externo, espessura da parede do topo dos nanotubos sintetizados e o seu comprimento. Foi feito um risco na amostra que atravessasse a camada oxidada para verificar e medir o comprimento do nanotubo.

3.3.3 Difração de Raios-X (DRX)

Os raios x são radiações eletromagnéticas com comprimento de onda menor que aproximadamente 1\AA é através da técnica de difração de raios X (DRX) que informações importantes sobre a estrutura cristalina do material podem ser obtidas. A difração de raios X é um fenômeno de espalhamento, ou seja, uma relação de fases entre duas ou mais ondas. Quando um feixe de raios X de um único comprimento de onda incide num material, os raios X são espalhados em todas as direções e a maioria da radiação espalhada por um átomo anula a radiação espalhada pelos outros átomos. Apesar disso os raios X que incidem alguns planos cristalográficos, em determinados ângulos específicos, ao invés de anulados são reforçados, ou seja, há a existência de uma interferência construtiva de ondas espalhadas pelo arranjo periódico dos átomos no cristal⁶³.

Quando dois feixes de raios X, paralelos entre si, incidentes em dois planos paralelos, separados por uma distância d_{hkl} , a diferença entre os caminhos percorridos

pelos raios é dado por $2d_{hkl}\sin\theta$. A interferência construtiva deverá ocorrer quando a diferença de caminho for um múltiplo inteiro do comprimento de onda da radiação, isto é, $n\lambda$. Este fenômeno é conhecido como difração de raios X, e pode ser definido pela lei de Bragg ⁶³.

Equação 4: Equação da lei de Bragg

$$n\lambda = 2 d_{hkl}\sin\theta$$

Onde:

$n = 1, 2, 3...$

θ = ângulo de Bragg. É a metade do ângulo entre o feixe difratado e o feixe original

λ = comprimento de onda de raio x

d_{hkl} = espaçamento interplanar entre os planos que causam interferência construtiva e hkl são os índices de Miller

Através do DRX é possível determinar o tamanho médio dos cristais em um material. Se conhecermos o comprimento de onda dos raios X podemos determinar os espaçamentos interplanares e identificar os planos que promovem a difração pode-se determinar o tamanho médio das partículas pela equação de Scherrer.

Equação 3: Equação de Scherrer

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)}$$

Onde:

D = diâmetro médio dos cristalitos

K = constante que depende da forma das partículas

λ = comprimento de onda da radiação eletromagnética

θ = ângulo de difração

$\beta (2\theta)$ = largura na metade da altura do pico de difração

Para avaliação da estrutura cristalina realizou-se as medidas de DRX em um difratômetro da marca Siemens, modelo D500, com geometria Bragg-Brentano utilizando um tubo de radiação $K\alpha$ ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$), com passo de $0,05^\circ$, em intervalos de 5 s e com a

região angular $2\theta = 20^\circ - 70^\circ$. Com o objetivo de obter informações de caráter estrutural da superfície das amostras, evitando a contribuição do substrato foram realizadas as medidas de difração de raios-X por incidência de ângulo rasante (GXR), as medidas foram realizadas usando os mesmos parâmetros de DRX, mas com ângulo rasante em $\theta = 1.5^\circ$.

3.3.4 Espectroscopia por Refletância Difusa no UV-Visível

As análises de refletância difusa (UV-VIS) das amostras foram realizadas com o objetivo de obter o valor de *bandgap* das amostras de óxido em função da potencial aplicado durante a anodização.

As amostras de TiO_2 são opacas, ou seja, não existe a absorção de luz na superfície e sim a reflexão, o que torna difícil a realização da análise da forma tradicional de UV Vis. Por esse motivo, utiliza-se a reflexão difusa que consiste em um sistema em que a luz incidente se espalha em direções diferentes ao colidir com a superfície da amostra como mostrado na Figura 16.

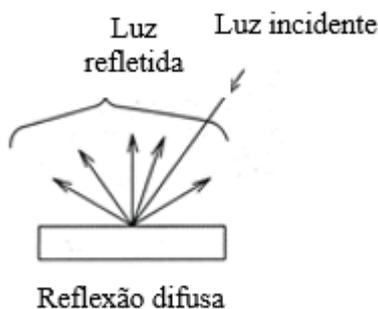


Figura 16: Esquema da reflexão difusa⁶⁴.

Refletância difusa é o fluxo de radiação eletromagnética que sofre reflexão difusa em relação ao fluxo de radiação eletromagnética incidente⁶⁵. Através da equação abaixo é possível obter a refletância da amostra.

Equação 4: Refletância

$$R_{am} = I_{am} / I_{bra} \times R_{bra}$$

Onde:

R_{am} é a refletância da amostra;

I_{am} e I_{bra} são as intensidades da amostra e da luz refletida pelo branco, respectivamente;

R_{bra} é a refletância do branco.

A intensidade da luz incidente utilizada é conhecida. A intensidade da luz refletida é obtida a partir da análise de um padrão das quais as propriedades são conhecidas⁶⁶.

A técnica de medição de refletância difusa é muito utilizada para obter a estrutura das bandas (níveis de energia) o *bandgap* nos materiais. Para tratar os espectros obtidos por espectroscopia de ultravioleta-visível por refletância difusa (DRUV-VIS) de amostras sólidas utiliza-se uma ferramenta matemática que converte os espectros registrados para modelo matemático. A partir desse modelo, é possível obter a função de remissão de Kubelka-Munk, dada pela Equação⁶⁷:

Equação 5: função de Kubelka-Munk

$$F = \frac{(1 - R)^2}{2R} = \frac{k}{s}$$

Onde:

F = absorção

R = refletância

k= constante de absorção

s = coeficiente de espalhamento

A partir do gráfico da raiz quadrada da função absorção pela energia, ao traçar uma reta no gráfico ($F \times E$), o valor que intercepta o eixo das ordenadas é o valor estimado de *bandgap*^{65,66}.

O ensaio foi realizado com um espectrofotômetro modelo Agilent Cary 5000 (UV-Vis), equipado com um acessório para medidas de refletância de superfície difusa: esfera integradora de 114 nm de diâmetro interno e com detector via PMT(UV e Vis) e

InGaAs no comprimento de onda de entre 200 - 800 nm, no laboratório do Instituto de Física - UFRGS.

3.3.5 Fotoeletrolise

Medidas de fotoeletrolise: com a finalidade de avaliar o comportamento fotoeletroquímico (sob iluminação e sem iluminação a cada 5 segundos) e medir a densidade de fotocorrente gerada, foi realizada uma voltametria linear na região de potencial entre (-1 V até 0,8 V versus Ag/AgCl)¹⁰. A célula fotoeletroquímica (reator) é formada por três eletrodos diferentes, como eletrodo de referência (RE) foi utilizado um eletrodo de Ag/AgCl, como contra-eletrodo (CE) foi utilizado um fio de platina, e como eletrodo de trabalho (WE) foram utilizadas as amostras de Nt-TiO₂. O eletrólito utilizado foi uma solução aquosa de 0,35 M de Na₂SO₃ e 0,24 M de Na₂S em volume total de 200 ml⁶⁸. A escolha da solução utilizada como eletrólito foi em razão de possíveis trabalhos futuros em que há necessidade de um eletrólito que não degrade materiais que serão utilizados como dopantes.

Foi utilizado um potenciostato (marca AUTOLAB, modelo PGSTAT 100N) para realização das medidas de voltametria linear, com uma velocidade de varredura de 10 mV/s, e intervalo 5 s com e sem luz. Foi utilizado um simulador de luz solar, (marca Newport, modelo 69911 e 67005) com uma lâmpada de xenônio (Xe da marca Oriel) em uma potência fixa durante a realização da medida e também foi utilizado um filtro (AM1.5) em 100 mW.cm⁻² (1 sol) para simular a atmosfera terrestre.

3.3.6 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

As medidas de impedância eletroquímica também foram realizadas na mesma configuração de três eletrodos com 1 sol de iluminação no potencial de circuito aberto, utilizando um potenciostato (marca AUTOLAB, modelo PGSTAT 100N) com amplitude do sinal senoidal de 10 mV e frequência no intervalo de 100 kHz a 100 mHz.

A célula fotoeletroquímica (reator) também foi formada por três eletrodos diferentes, como eletrodo de referência (RE) foi utilizado um eletrodo de Ag/AgCl, como contra-eletrodo (CE) foi utilizado um fio de platina, e como eletrodo de trabalho (WE)

foram utilizadas as amostras de Nt-TiO₂. O eletrólito utilizado também foi uma solução aquosa de 0,35 M de Na₂SO₃ e 0,24 M de Na₂S em volume total de 200 ml⁶⁸

3. RESULTADO E DISCUSSÃO

O objetivo deste capítulo é analisar o efeito do potencial, aplicado durante o processo de anodização na sintetização, nas características fotoeletroquímicas dos Nts TiO₂.

3.1 EFEITO DE POTENCIAL DE ANODIZAÇÃO NA PROPRIEDADE FOTOELETROQUÍMICA DE Nts DE TiO₂

3.1.1 Curva de anodização

Através do transiente de corrente pode-se explicar a formação de nanotubos conforme o modelo apresentado por Roy et al.⁴³. Como pode ser observado na Figura 17, densidade de corrente-tempo de anodização sob potencial constante.

Na etapa I (Figura 17), observa-se que todos os transientes de corrente aumentam rapidamente desde o início da anodização até praticamente 1 mA. cm⁻² próximo do intervalo de tempo de 3 minutos de anodização, em seguida ocorre uma queda drástica (exponencial) na corrente anódica, dando início a criação uniforme de uma camada de óxido de barreira compacta em toda a superfície do metal (Ti), assim supõe-se que iniciou-se a formação de uma fina camada de óxido na superfície das folhas de Ti, indicado o estágio inicial da anodização⁶⁹. Esta queda (exponencial) continua por um período maior como é observando na Figura 17.

Em seguida, na etapa II os nanotubos começam a nuclear aleatoriamente na superfície das folhas de Ti, seguido pelo aumento da densidade de corrente, supõe-se que promove-se a dissolução do óxido formado por meio do ataque dos íons fluoretos presentes no eletrólito. Assim, ocorre a formação dos nanotubos na superfície das placas de Ti^{59,70,71}. Esse é um comportamento típico observado na literatura para a formação de nanotubos de TiO₂ por meio do processo de anodização^{59,70,71}.

Assim, é observado na etapa III, onde diminui a densidade de corrente e a etapa IV pode ser descrita como crescimento dos nanotubos em estado estacionário com valor de densidade corrente em equilíbrio, assim nanotubos crescem uniformemente durante o

tempo de anodização remanescente⁷². Este comportamento da densidade de corrente é observado em todos os potenciais aplicados.

Na prática, a densidade de corrente diminui moderadamente à medida que a anodização progride devido aos limites de difusão⁷³.

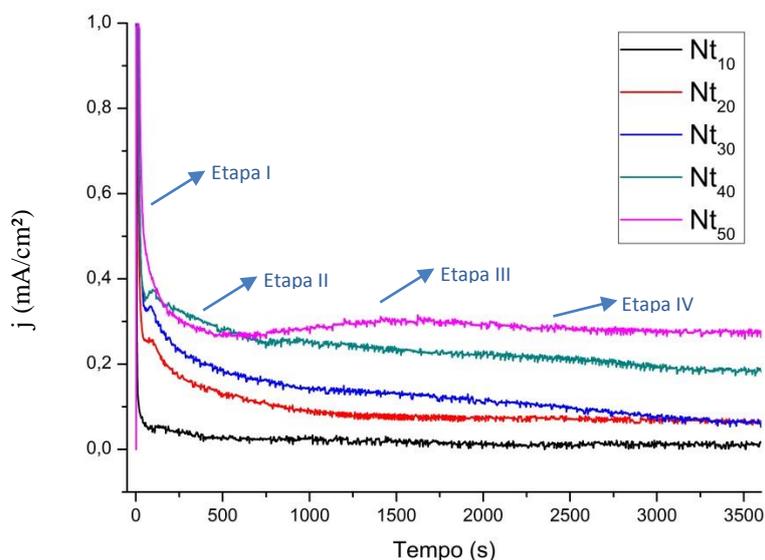


Figura 17: Transiente de densidade de corrente (j) (mA/cm²) nas amostras anodizadas em diferentes potenciais durante 1h.

Normalmente, a característica densidade de corrente versus tempo ($I \times t$) registrada na anodização fornece a informação direta sobre a amostra. A curva obtida de densidade corrente x tempo é um método bastante utilizado na verificação do processo de anodização para análise da dissolução do óxido durante a formação dos nanotubos e na verificação da eficiência do processo e os dados para uma possível reprodutibilidade⁵.

A Figura 17 mostra as curvas de corrente x tempo obtidas durante o processo de anodização das amostras Nt_x sintetizadas em diferentes potenciais, observou-se que quanto maior o potencial aplicado no processo de anodização, maior é a densidade de corrente. Cottineau⁷⁴ reporta que a corrente diminui quando o potencial atingiu 45 V e tende a um valor de estado estacionário sob a potencial constante⁷⁴. Esse mesmo perfil foi obtido em todas as amostras anodizadas, o processo de anodização foi realizado no mínimo em triplicata para cada potencial.

3.1.2 Morfologia

Para analisar a morfologia dos Nts de TiO₂, realizou-se o ensaio de MEV/FEG, com o objetivo de analisar a geometria dos nanotubos em função do potencial aplicado durante o processo de anodização.

Através das Figuras 18, 19 e 20, obtidas pela técnica de MEV-FEG, foi possível realizar as medidas referentes do diâmetro interno, diâmetro externo, espessura da parede no topo, espessura da parede na base, e o comprimento dos nanotubos sintetizados.

A Figura 18 mostra a superfície do topo das amostras em função da variação do potencial. Pode-se observar que há um crescimento do comprimento do nanotubos relacionado com o potencial aplicado. Os valores do diâmetro externo, do diâmetro interno e da espessura no topo dos nanotubos são apresentados na Tabela 2. Esse crescimento é observado tanto na espessura da parede do topo do nanotubo, quanto nas medidas dos diâmetros interno e externo também do topo do nanotubos.

Além de analisar o topo dos nanotubos, foi possível observar através do MEV/FEG, a base dos nanotubos. A Figura 19, mostra a base dos obtidos para diferentes valores de potencial aplicado. Pode-se observar a espessura do diâmetro interno e externo e a parede das amostras. Os valores do diâmetro externo, do diâmetro interno e da espessura na base dos nanotubos são apresentados na Tabela 3. Essas imagens foram realizadas nas regiões onde a amostra foi riscada com o uso de um estilete. As medidas da base também mostram o crescimento do tamanho dos nanotubos com o potencial aplicado. Interessantemente, pode-se observar que na base os nanotubos apresentam parede dupla.

Albu et al⁶¹, reporta que o surgimento da parede dupla se deve ao fato da espessura das paredes do tubo aumentarem em direção ao fundo do tubo e isso explicaria a observação de uma variação de duas composições químicas dos nanotubos ao longo de seu comprimento. Além das espécies Ti e O, uma quantidade significativa de espécies F e C também estariam presentes nos nanotubos. Esta descoberta pode ser atribuída a uma quantidade residual da espécie de eletrólito que permaneceu presa na parede do tubo interior devido à dissolução química da parede de TiO₂ nos eletrólitos que contêm flúor, tornam-se mais fino em direção à boca do tubo, levando a uma decomposição geral do conteúdo de F e C em direção ao topo do tubo⁶¹.

John et al⁷⁵, relata sobre matrizes de nanotubos de parede dupla e afirma que nanotubos com parede dupla mostram de duas a quatro vezes mais fotoatividade para dividir a água sob iluminação da luz solar para gerar hidrogênio e oxigênio⁷⁵.

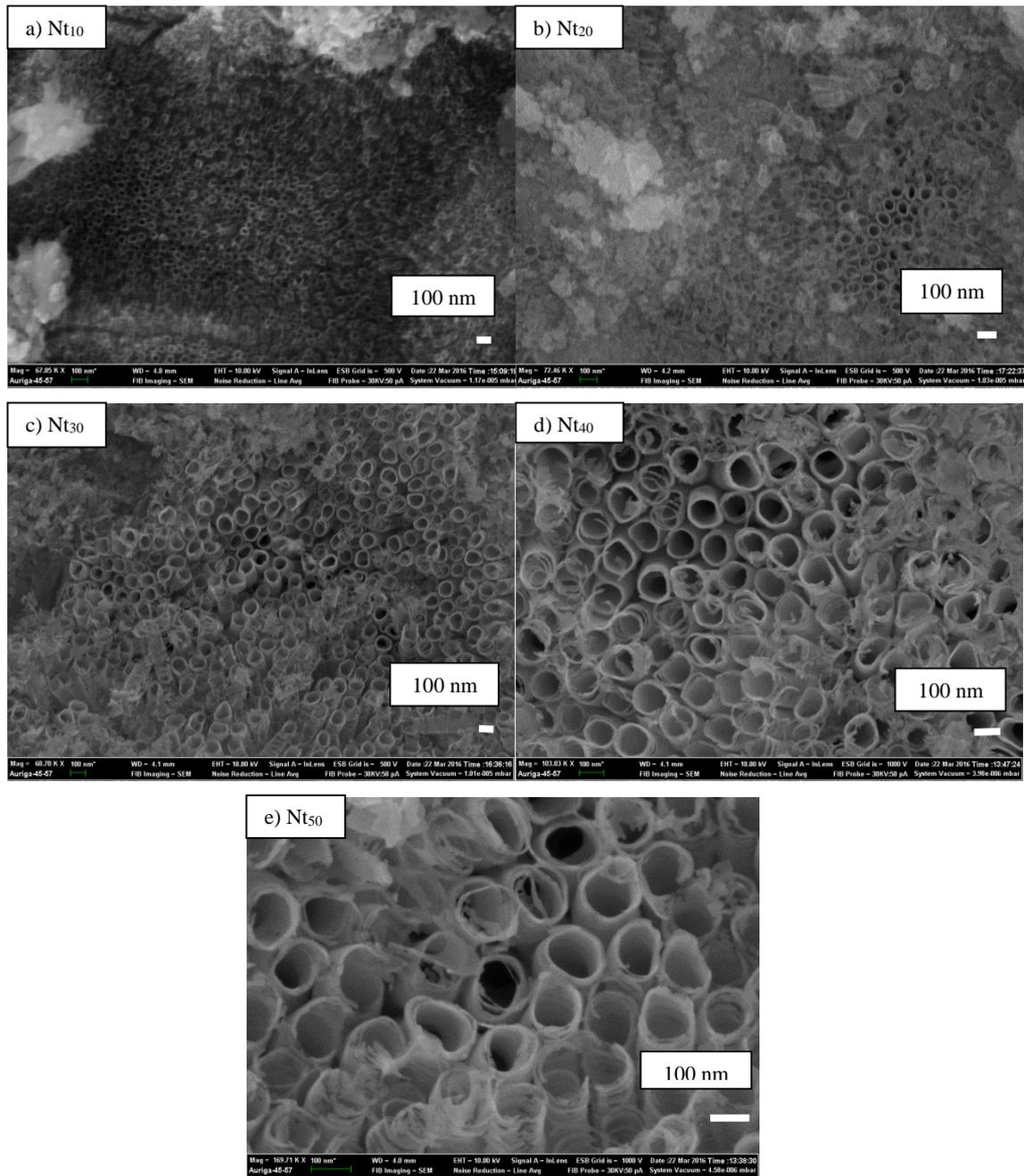


Figura 18: Imagens obtidas através de MEV/FEG, mostram o topo dos nanotubos das amostras de TiO₂anodizadas em 10, 20,30, 40 e 50 V.

Tabela 2: Valores mensurados das medidas no topo dos nanotubos sintetizados.

Amostras	Espessura da parede topo (nm)	Diâmetro interno topo (nm)	Diâmetro externo topo (nm)
Nt ₁₀	9 ± 0,16	31 ± 0,45	48 ± 0,65
Nt ₂₀	15 ± 0,10	55 ± 0,53	84 ± 0,67
Nt ₃₀	17 ± 0,85	82 ± 3,39	115 ± 11,56
Nt ₄₀	18 ± 0,53	100 ± 4,12	151 ± 4,97
Nt ₅₀	19 ± 0,58	128 ± 5,44	161 ± 6,92

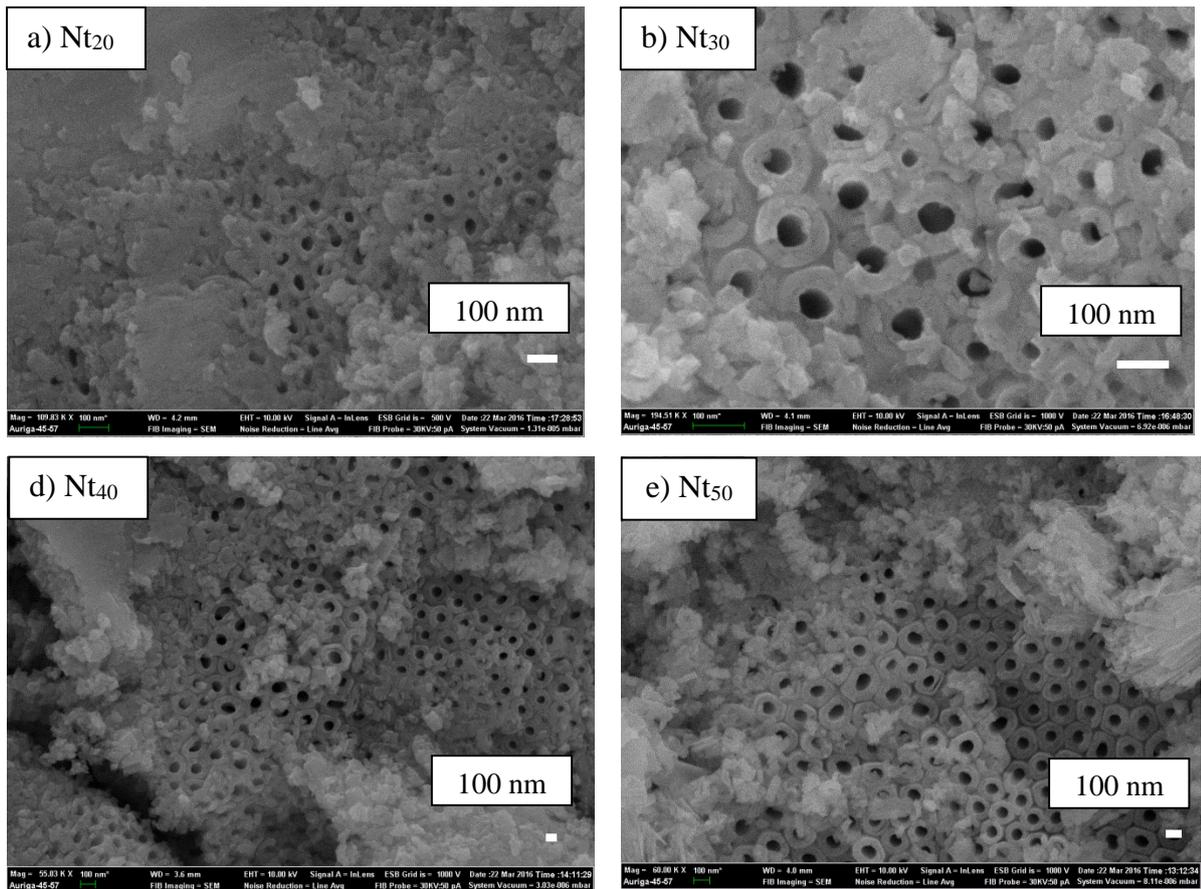


Figura 19: Imagens obtidas através de MEV/FEG mostram a base dos nanotubos das amostras de TiO₂anodizadas em 20, 30, 40 e 50 V.

Tabela 3: Valores mensurados das medidas na base dos nanotubos sintetizados.

Amostras	Espessura da parede base (nm)	Diâmetro interno base (nm)	Diâmetro externo base (nm)
Nt ₁₀	-	-	-
Nt ₂₀	38 ± 2,97	53 ± 4,94	96 ± 1,3
Nt ₃₀	42 ± 1,99	62 ± 1,01	129 ± 0,66
Nt ₄₀	56 ± 3,87	74 ± 4,56	146 ± 14,49
Nt ₅₀	62 ± 1,40	102 ± 11,70	186 ± 1,25

Não foi possível obter imagens nítidas da amostra Nt₁₀, devido ao tamanho do nanotubo dificultando encontrar o foco na imagem.

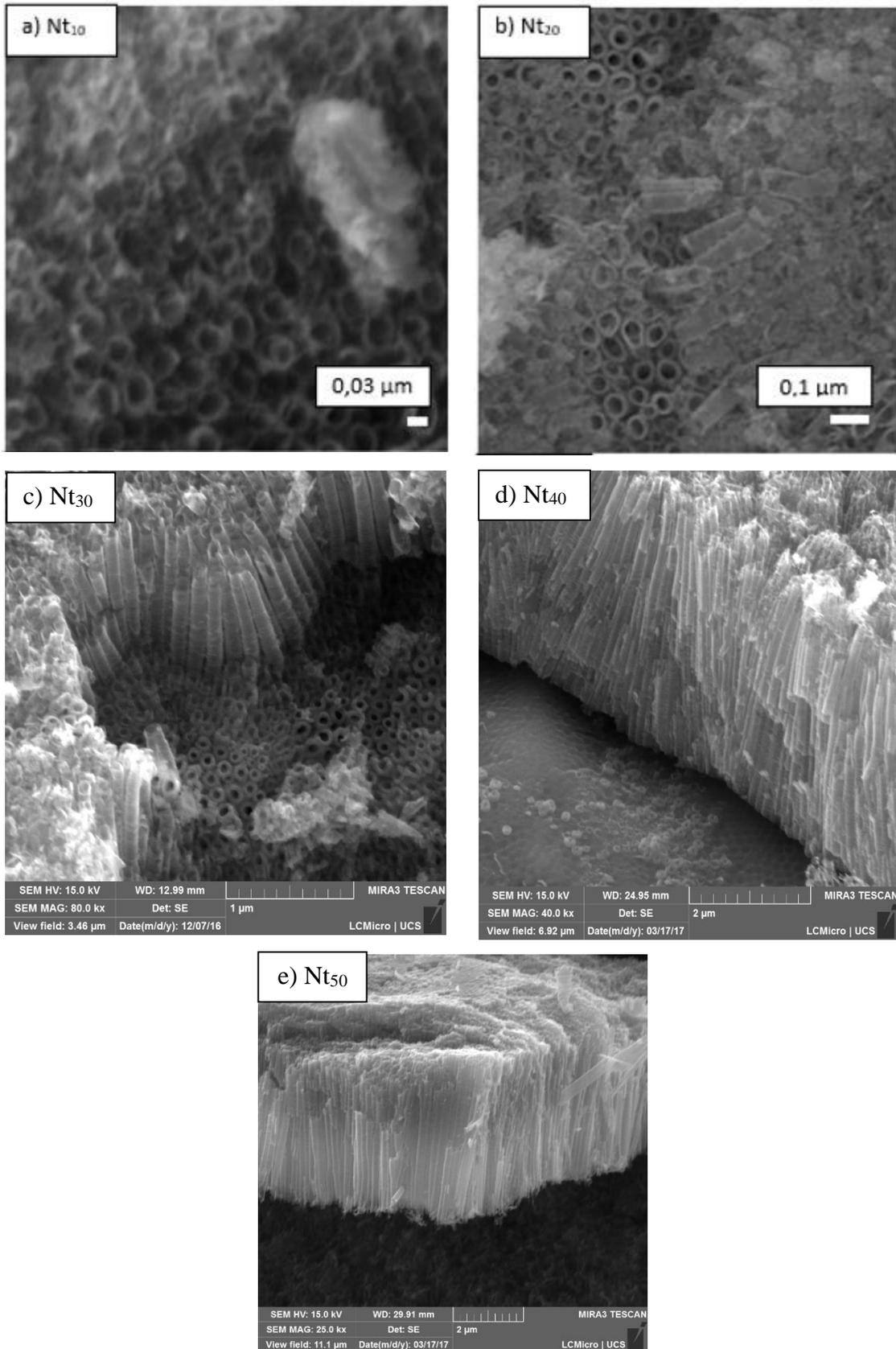


Figura 20: Imagens obtidas através de MEV/FEG mostram comprimento dos nanotubos das amostras de TiO₂anodizadas em 10, 20, 30, 40 e 50 V.

Tabela 4: Valores mensurados das medidas do comprimento dos nanotubos sintetizados.

Amostras	Comprimento (nm)
Nt ₁₀	800 ± 3,25
Nt ₂₀	1200 ± 5,71
Nt ₃₀	2900 ± 70,33
Nt ₄₀	4500 ± 611,07
Nt ₅₀	5200 ± 478,29

O comprimento dos nanotubos também apresentou relação direta com o potencial: quanto maior o potencial aplicado maior foi o comprimento do nanotubo, sendo a amostra Nt₁₀ o nanotubo de menor comprimento e Nt₅₀ o nanotubo de maior comprimento.

Acredita-se que ocorreu o menor comprimento dos nanotubos em que o potencial aplicado foi menor pois sob condições de corrente constante, a intensidade da corrente é significativamente maior do que quando um óxido compacto (no mesmo potencial) é formado. Em termos da força motriz, isto implica que um campo correspondentemente mais elevado deve estar presente sobre o fundo do tubo (o óxido de barreira), uma vez que a taxa de migração iônica é controlada por esta camada de óxido, ou seja, o nanotubo menor apresenta uma camada compacta de óxido maior o que dificulta o transporte dos íons⁷⁶.

Sob uma tensão constante U , o campo $F = U / d$ cai constantemente, diminuindo assim a força motriz (para migração de íons de estado sólido) com espessura de película crescente d . O resultado é uma queda (exponencial) na corrente anódica com o tempo até que o efeito de campo seja perdido. Neste ponto, é atingida uma espessura (praticamente) finita que depende principalmente da tensão de anodização⁵⁹.

A Tabela 2 e 3 apresentam os valores encontrados para a espessura da parede, diâmetro interno e diâmetro externo, obtidas tanto da base quanto do topo dos nanotubos e também foi mensurado o comprimento dos nanotubos sintetizados. As medidas foram realizadas no mínimo em triplicata para cada uma das amostras e em regiões diferentes das amostras. O valor final encontrado nas Tabelas 2 e 3 foi obtido a partir da média simples dos valores medidos em cada amostra.

A partir dos valores obtidos e apresentados nas Tabelas 2, 3 e 4 pode-se observar que tanto os valores da base quanto do topo apresentaram uma evolução proporcional ao potencial aplicado nos nanotubos sintetizados. A parede da base e o diâmetro externo da

base se apresentam maiores, ou seja, mais grossos quando comparados aos valores medidos no topo dos nanotubos. Jesum et al⁵, realizaram o processo de anodização em 20 V para 1 h no mesmo eletrólito que se utilizou e observou-se valores muito próximos dos parâmetros geométricos (comprimento e diâmetro externo) dos nanotubos. Esta comparação com literatura mostra reprodutibilidade do processo de anodização¹⁰.

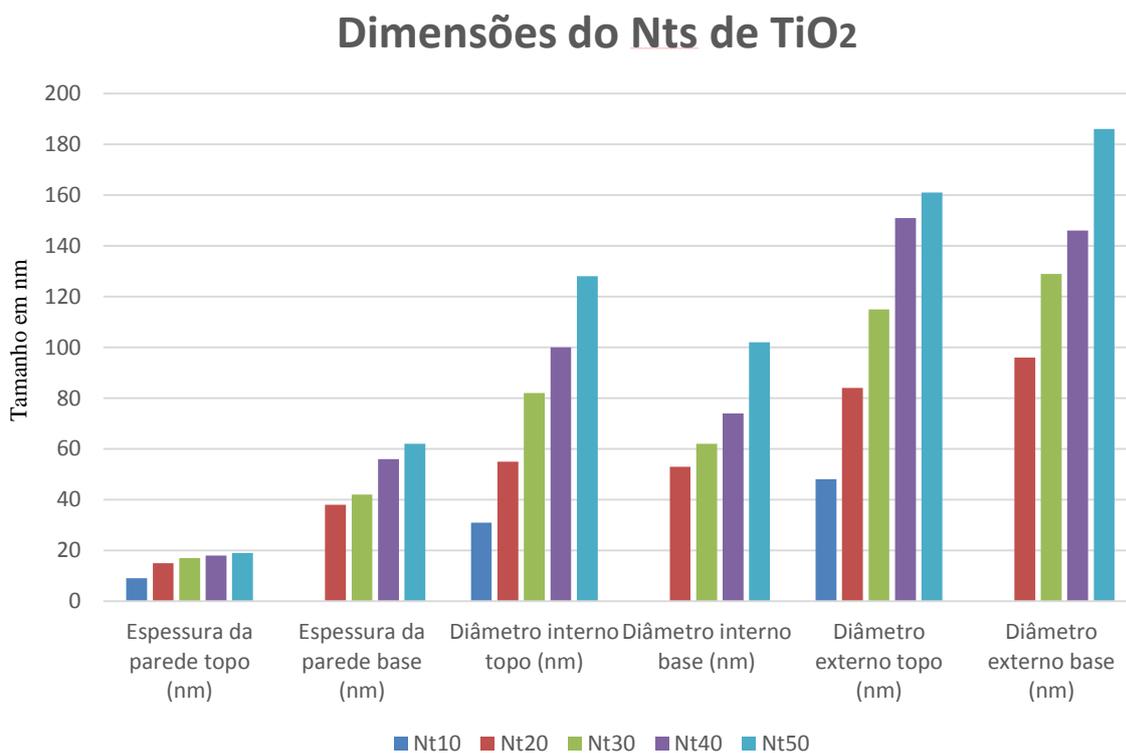


Figura 21: Crescimento das dimensões dos nanotubos de TiO₂ a partir dos valores mensurados em nm.

Pode-se observar na Figura 21 a relação do crescimento das dimensões dos nanotubos de TiO₂, o comprimento aumentou de forma mais expressiva que os outros parâmetros, seguido do diâmetro externo da base. Todos os parâmetros abordados aumentaram de alguma forma.

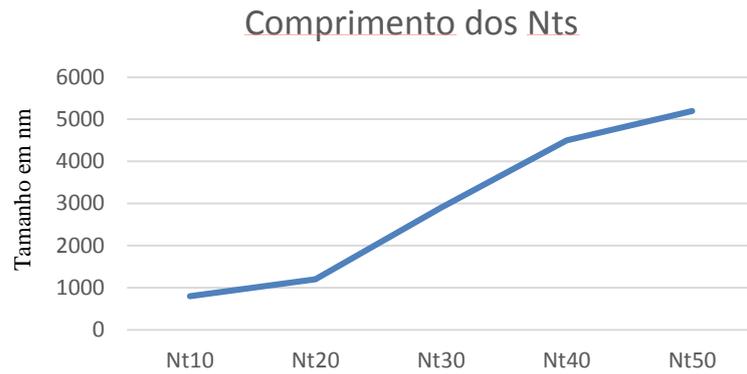


Figura 22: Crescimento do comprimento dos nanotubos de TiO_2 a partir dos valores mensurados em nm.

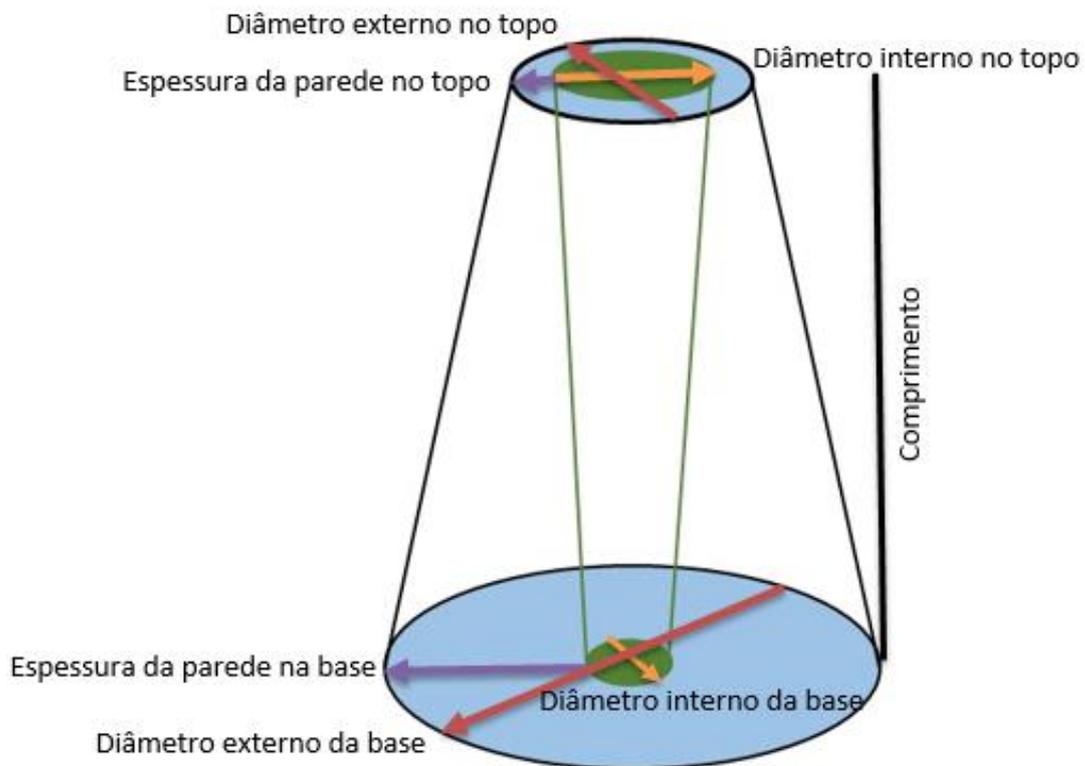


Figura 23: Desenho que representa o formato do nanotubos da amostras Nt_x e a indicação das regiões onde realizou-se as medidas dos nanotubos

A Figura 23, apresenta o formato cônico descrevendo as áreas medidas nas imagens dos nanotubos, pode-se observar o formato dos nanotubos a partir dos valores medidos, o modelo apresentado é referente a todas as amostras dos Nts.

O modelo apresentado é diferente do formato no nanotubo encontrado na literatura e mostrado na Figura 11, o nanotubo representado na Figura 23, apresenta valores de diâmetro interno do topo maior que o diâmetro interno da base. A parede da base é muito mais grossa que a parede do topo do nanotubo, o que condiz com as imagens obtidas pelo MEV.

O modelo encontrado não condiz com o modelo proposto na literatura, os possíveis motivos dessa ocorrência podem estar relacionado a três principais fatores: influência da água do eletrólito, influência de espécies do eletrólito que não reagiram e a direção do fluxo do F^- uma vez que ele é mais reativo.

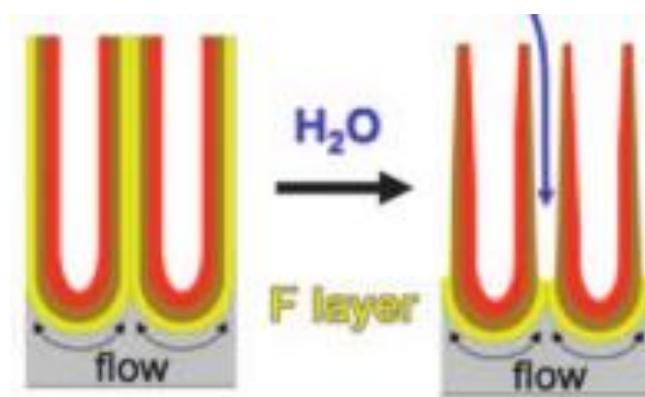


Figura 24: Influência da quantidade de água no eletrólito na formação dos Nts de TiO_2

A separação em tubos e, portanto, o ponto na altura do óxido, (onde as células dos poros são divididas em tubos separados) é determinado principalmente pela concentração de flúor e pelo teor de água no eletrólito (solubilidade do fluoreto)⁵⁹.

Uma das características do NH_4F é ser hidrófilo, ele absorve água do ambiente, ou seja, a quantidade de água no eletrólito será maior do que 10% previstos alterando então a morfologia esperada para os Nts. Na Figura 25 podemos analisar cada componente do eletrólito utilizado e qual a influência da morfologia nanotubular.

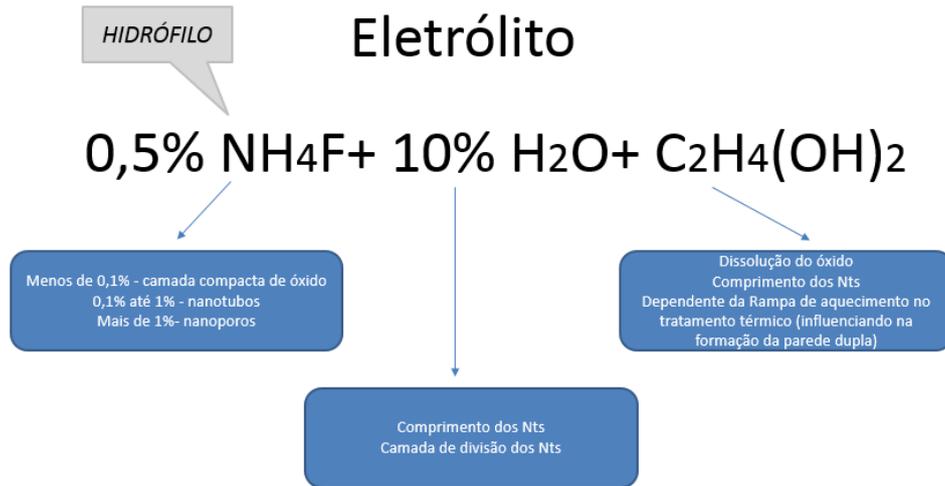


Figura25: Formulação do eletrólito.

Nas amostras que apresentam morfologia tubular, a superfície real dos nanotubos é diferente da área geométrica plana da amostra, e a medição da área é difícil pois os nanotubos estão ligados ao substrato (Ti).

Com o objetivo de fazer uma estimativa da área de superfície efetiva, utilizando os parâmetros geométricos dos Nts. Utilizou-se uma estrutura nanotubular idealizada com diâmetro interno D , espessura de parede W e comprimento de tubo L , o fator de rugosidade pode ser calculado como⁷⁷:

Equação6:Fator de rugosidade

$$1 + \left[\frac{4\pi L(D + W)}{\sqrt{3}(D + 2W)^2} \right]$$

Podemos calcular a área eficaz do eletrodo dessa forma:

Área efetiva do eletrodo = Fator de rugosidade \times Área do eletrodo.

Os valores de rugosidade calculados estão apresentados na Tabela 2.

3.1.3 Estrutura cristalina

Para analisar estrutura cristalina de amostras realizou-se difração de raios x (DRX). A Figura 26 compara os difratogramas das amostras de TiO_2 após tratamento térmico a $400\text{ }^\circ\text{C}$ durante 3h. Pode-se analisar dois tipos de picos no difratograma, um pico de Ti metálico e outro pico de TiO_2 na fase anatase. O pico característico do Ti aparece entre 35 e 40° e o pico de TiO_2 na fase anatase aparece em 24° . A partir dos picos obtidos no gráfico foi estimado valores de intensidade máxima dos picos de Ti ($40,2^\circ$) e TiO_2 ($25,3^\circ$), e também sua relação TiO_2/Ti (intensidade relativa) na Tabela 5.

Pode-se relacionar o pico de Ti com o substrato, em que se utilizou uma placa de Ti. Ao analisar o gráfico da Figura 26 e os valores estimados na Tabela 2 e 3, percebe-se que conforme os picos da fase anatase TiO_2 aumentam, os picos de Ti diminuem, ou seja, está ocorrendo à formação de TiO_2 mais espesso de uma forma proporcional ao potencial aplicado nas amostras na anodização.

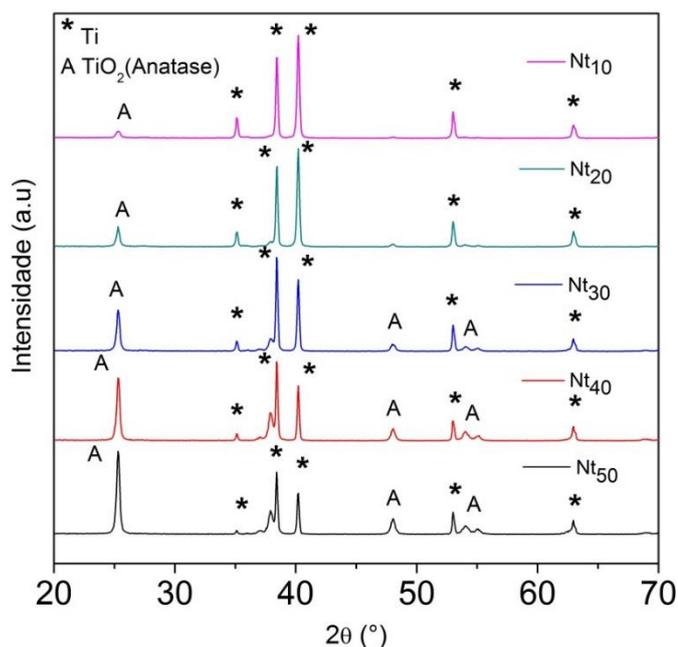


Figura 26: Difratogramas DRX das amostras anodizadas em diferentes potenciais aplicados.

Este resultado é compatível com o que se observou no MEV/FEG, em que o comprimento do nanotubo aumenta conforme o potencial aplicado.

Utilizou-se a equação de Scherrer (Equação 4) para estimar o tamanho de grão cristalino usando pico de TiO_2 ($2\theta = 25,3^\circ$).

Os valores são comparados aos valores obtidos na Tabela 5 pode-se observar também que o valor do tamanho do grão não muda muito em função de potencial aplicado. Isso quer dizer que anodização em função de potencial na mesma solução não muda a estrutura cristalina, ou seja, as mudanças que ocorrem são apenas na geometria dos nanotubos.

Conforme apresentado na Tabela 5, o tamanho do grão não apresenta valores muito distintos ficando em cerca de 29 nm, já a espessura da parede no topo, conforme Tabela 2, apresentam valores menores que 29 nm e a espessura da parede na base apresentam valores superiores a 29 nm, ou seja, o crescimento do nanotubos é longitudinal e não transversal ao nanotubos.

Tabela 5: Valores estimados de intensidade de TiO_2 ($2\theta = 25,3^\circ$) na fase anatase e Ti ($2\theta = 40,2^\circ$) e da intensidade relativa das amostras e tamanho de grão.

Amostras	TiO₂ (anatase)	Ti	TiO₂/Ti	Tamanho de grão (nm)	Comprimento (nm)	Espessura parede no topo (nm)
Nt ₁₀	250	3560	0,070	-	800±3,25	9 ± 0,16
Nt ₂₀	740	3375	0,22	28,8	1200 ± 5,71	15 ± 0,10
Nt ₃₀	1450	3250	0,45	29,2	2900 ± 70,33	17 ± 0,85
Nt ₄₀	2200	2750	0,8	29,3	4500 ± 611,07	18 ± 0,53
Nt ₅₀	2625	2200	1,20	29,2	5200 ± 478,29	19 ± 0,58

No difratograma da Figura 26, observa-se a existência de dois picos bastante característicos, com o objetivo de diminuir o pico de Ti e analisar a amostra para verificar a possível existência de outras estruturas cristalinas, realizou-se na amostra Nt₅₀ DRX com ângulo rasante. Na Figura 27 pode-se observar o pico de Ti diminuir e é possível verificar com maior clareza os picos característicos da fase anatase da amostra analisada. O tamanho de grão para essa amostra condiz com os valores apresentados na Tabela 5.

As amostras de TiO_2 sintetizadas no presente trabalho apresentam apenas fase anatase, ou seja, o potencial aplicado durante o processo de anodização não exerce influência na fase cristalina e no tamanho de grão dos nanotubos de TiO_2 depois do tratamento térmico. O que exerce influência é a temperatura utilizada durante o tratamento térmico, pois define a fase cristalina do TiO_2 . Neste trabalho utilizou-se apenas temperatura de 400° C.

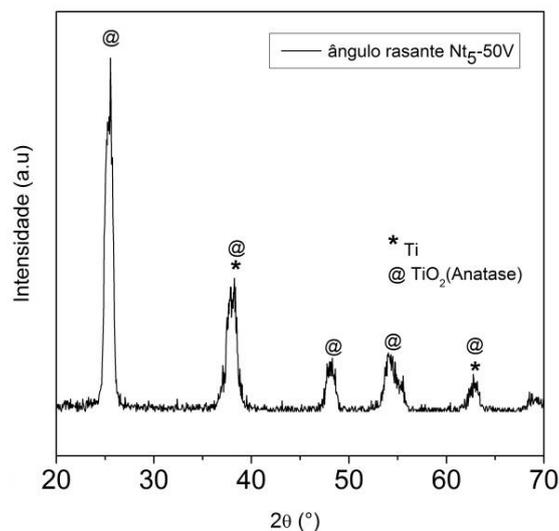


Figura 27 Difratoograma de DRX de ângulo rasante da amostra Nt₅₀

3.1.4 Propriedades ópticas

Medidas de absorvância UV-VIS foram realizadas com o objetivo de calcular o *bandgap* e compreender a influência da absorvância das amostras em função de potencial aplicado. Na Figura 28 pode-se observar que a amostra Nt₅₀ apresentou máximo valor de comparado às demais amostras testadas, ou seja, a absorvância cresceu com o valor crescente do potencial de anodização. E a amostra Nt₁₀, apresentou o menor valor de absorção. Na região de menor energia, entre 2 eV e 3 eV, os nanotubos de menor comprimento, apresentam flutuações que pode estar relacionado com a interferência ótica ou devido aos estados de armadilhas dentro do *bandgap* do TiO₂⁷⁸.

Tabela 6: Valores medidos de *Bandgap*

Amostras	Bandgap (eV)
Nt ₁₀	3,32
Nt ₂₀	3,20
Nt ₃₀	3,25
Nt ₄₀	3,27
Nt ₅₀	3,20

Em nanotubos de maior comprimento a interferência é menor. Segundo a literatura o TiO₂ necessita de uma energia de *bandgap* de cerca de 3,2 eV para ser ativado, que corresponde à radiação UV de comprimento de onda menor do que 387 nm⁷⁹. Os

valores de *bandgap* calculados através de Figura 28, estão apresentados na Tabela 6. Os valores de *bandgap* não apresentam mudanças significativas entre as amostras, ou seja, o potencial de anodização não altera os valores de *bandgap* do TiO₂.

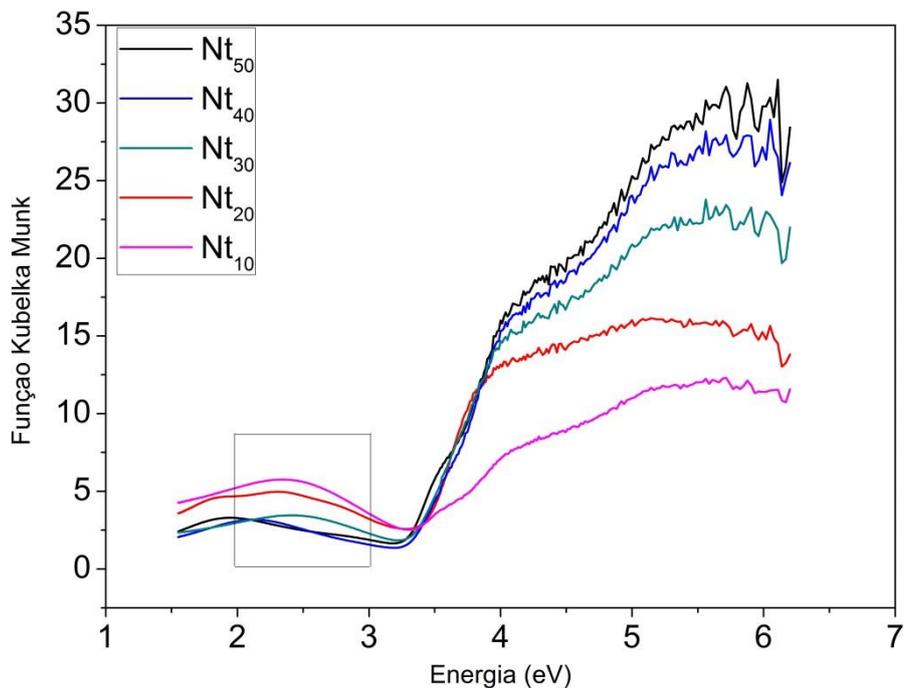


Figura 28: Espectros de UV- Vis das amostras Nt_x.

3.1.5 Propriedades fotoeletroquímicas

A Figura 29 apresenta as medidas de voltametria linear das amostras de Nt_x que foram obtidas aplicando diferentes tensões. Para avaliar resposta fotoeletroquímica das amostras de Nt_x, a voltametria foi realizada com incidência de luz e com a luz bloqueada a cada cinco segundos. É possível observar que todas as amostras apresentam resposta fotocorrente na presença de luz, e quando a luz é retirada não há mais presença resposta fotoeletroquímica. Quando o sistema é irradiado, ocorre um aumento de corrente indicando a presença de fotoatividade nos eletrodos⁸⁰. O aumento de densidade da corrente ao irradiar a luz mostra que nanotubos sintetizados neste trabalho possuem resposta fotoeletroquímica. A resposta fotoeletroquímica apresenta uma dependência do potencial empregada no processo de anodização.

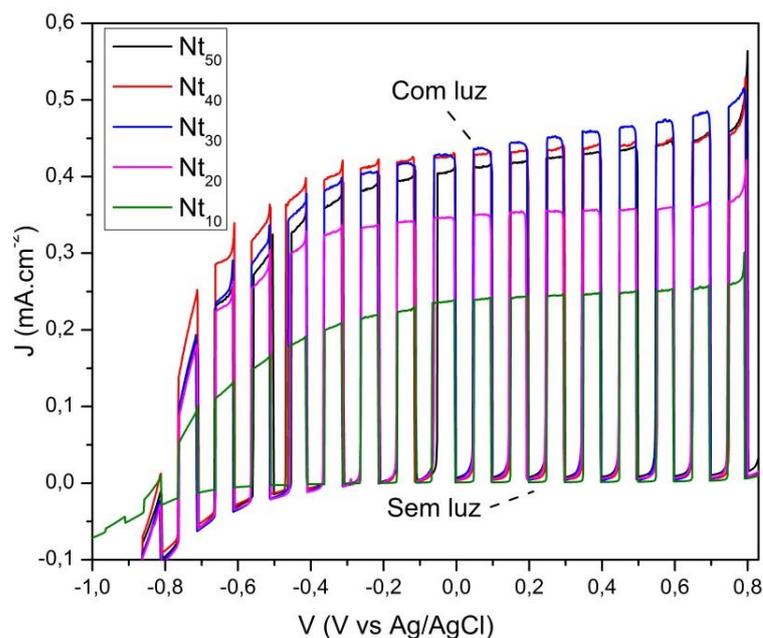


Figura 29 Voltametria linear das amostras de Nt_x , sob irradiação simulando a luz solar e com bloqueio da luz, com intervalo de cinco segundos.

As maiores densidades de corrente foram obtidas nas amostras Nt_{30} , Nt_{40} e Nt_{50} . E como foi possível observar no MEV/FEG (Figura 20), entre essas, a amostra que apresentou menor comprimento de nanotubo foi Nt_{30} , por outro lado, a menor densidade de corrente foi obtida na amostra Nt_{10} .

Ao fazer uma comparação dos resultados obtidos no ensaio de fotocorrente, pode-se observar que não há diferenças realmente significativas após o uso do potencial de 30 V durante o processo de anodização. No entanto, a amostra Nt_{50} apresenta absorvância máxima como visto na Figura 29, ou seja, não é necessário apresentar uma absorvância maior para ter valores maiores na fotocorrente.

Um filme anódico mais grosso absorverá uma quantidade maior de luz, mas ele também apresentará maior resistência e maior número de centros de recombinação para elétrons/buracos fotogerados causando assim a diminuição da sua resposta fotoeletroquímica.

Para um melhor fotoeletrodo, o comprimento do nanotubo deve ter tamanho adequado o suficiente para absorver luz e deve apresentar um valor mínimo para resistividade no caminho dos elétrons até a contra-eletródo⁸¹.

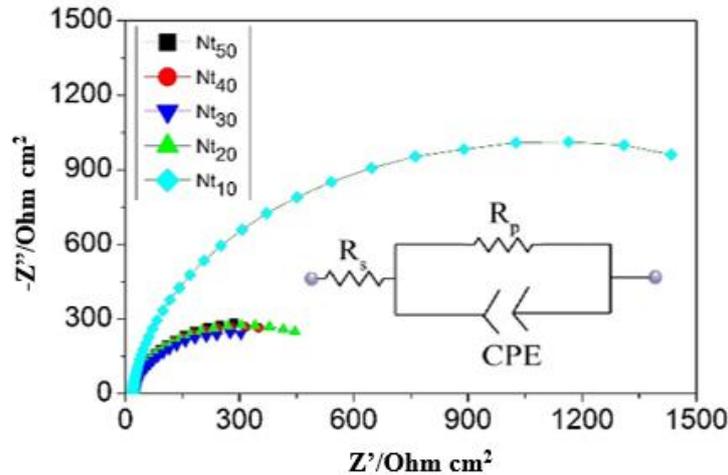


Figura 30: Medidas de impedância eletroquímica das amostras de Nt_x .

Para analisar a resistividade interfacial dos nanotubos foram realizadas medidas de impedância eletroquímica na presença da luz. Os resultados para todos os eletrodos apresentados em um diagrama de Nyquist mostram um semicírculo que não é completo; isso mostra que a reação eletroquímica que está ocorrendo na superfície dos nanotubos não se distribuiu de forma uniforme⁵⁸. Outro fator importante é o fato de os nanotubos apresentarem morfologia porosa, conforme observado no MEV/FEG. Baseado nessas informações os dados de eletroquímica e impedância foram “fitados” e usados em uma simulação em um circuito mostrado na Figura 30 que apresenta um resistor em série (R_s) referente a resistência do eletrólito, um resistor (R_p) referente à resistência da interface TiO_2 /eletrólito em paralelo com um elemento de fase constante (CPE).

A Tabela 7 apresenta os valores encontrados para R_s e R_p . Os valores de R_s se mostram muito próximos, apresentando uma pequena variação de 19 Ω a 24 Ω . O maior valor de R_p foi observado na amostra Nt_{10} , ou seja, a interface TiO_2 /eletrólito da amostra Nt_{10} se mostrou a mais resistiva de além disso essa amostra mostrou pouca absorbância da luz também. Por outro lado, a amostra menos resistiva foi Nt_{30} .

Tabela 7: Valores de Resistência (Ω) obtido pela *fitting* de circuito equivalente das amostras.

Amostras	R_s (Ω)	R_p (Ω)
Nt_{10}	19	2180
Nt_{20}	22	591
Nt_{30}	24	522
Nt_{40}	21	566
Nt_{50}	22	604

Como observado na Figura 29 as amostras Nt_{30} , Nt_{40} e Nt_{50} apresentam valores muito próximos de densidade de corrente, no entanto, a fotocorrente de Nt_{30} é um pouco maior do que as demais.

Podemos analisar pela Figura 28 o resultado obtido pela técnica de UV-VÍIS que a absorbância máxima de Nt_{40} e Nt_{50} é quase a mesma, isso significa que a saturação da absorbância para amostras obtidas com potencial de anodização acima de 30 V.

Nanotubos com maior comprimento também apresentam maior resistência, isso significa que a partir do potencial de 30 V, com o aumento do comprimento dos nanotubos (MEV/FEG) a fotocorrente satura. Esses resultados mostram que para melhor fotocorrente o comprimento do nanotubo são fatores importantes tanto para absorver luz, quanto para apresentar alta fotocorrente e que a corrente não aumenta com o aumento da resistividade.

Através dos resultados de fotocorrente e impedância eletroquímica, podemos afirmar que amostra anodizadas com 30 V apresenta propriedades óticas e fotoeletroquímicas como um fotoeletrodo muito promissor que pode ser também utilizada como um template para formulação de uma heteroestrutura baseados em nanotubos de TiO_2 .

4 CONCLUSÃO

Neste trabalho foram apresentados resultados obtidos a partir da técnica de anodização e posterior tratamento térmico (ao ar por 3h em 400° C) em placas de titânio originando TiO₂ em formato nanotubular.

Foi possível verificar que o potencial de anodização tem influência direta sobre a dimensão do nanotubo de TiO₂, bem como sobre as suas propriedades óticas e fotoeletroquímicas.

Baseado nos resultados obtidos no presente trabalho, pode-se concluir que a amostra que apresentou melhor desempenho fotoeletroquímico foi a Nt₃₀, anodizada em 30 V por 1 h. Os resultados obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica mostraram pouca diferença na resistividade das amostras. Contudo as correntes desenvolvidas no ensaio de voltametria cíclica, indicam que a amostra Nt₃₀ é um fotoeletrodo promissor para formar heteroestruturas baseado em nanotubos de dióxido de titânio.

Foi possível verificar a influência da água contida no eletrólito na morfologia dos nanotubos obtidos.

A obtenção de uma estrutura nanotubular de TiO₂ pela técnica de anodização, com aplicação de potencial de 30 V e posterior tratamento térmico ao ar em 400 °C por 3h, é um processo que pode permitir a aplicação destes materiais como fotocatalisadores para atuação em diferentes situações, com os custos que poderiam ser reduzidos devido a utilização da energia provinda do sol.

5 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

- Dopagem com nitrogênio das amostras de TiO_2 variando a temperatura com o objetivo de aumentar a eficiência da resposta fotoeletroquímica.

- Após a dopagem, realizar decoração de algum material metálico ou não, com o objetivo de melhorar ainda mais a eficiência da resposta fotoeletroquímica.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. NAKATA K, FUJISHIMA A. TiO₂ photocatalysis: Design and applications. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 2012;13:169–189.
2. KUDO A, RECEIVED YM. Reviewing the latest developments in renewable energy research. *Chem. Soc. Rev.* 2008;162–1861.
3. BARBIR F. Review of hydrogen conversion technologies. *Clean Energy Res. Inst.* 2006;1–15.
4. NOWOTNY J, VEZIROGLU TN. Impact of hydrogen on the environment Janusz. *Int. J. Hydrogen Energy.* 2011;36:13218–13224.
5. FERNANDES JA, MIGOWSKI P, FABRIM Z, FEIL AF, ROSA G, KHAN S, et al. TiO₂ nanotubes sensitized with CdSe via RF magnetron sputtering for photoelectrochemical applications under visible light irradiation. *PHYS. CHEM.* 2014;9148–9153.
6. FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature.* 1972 Jul;238(5358):37–38.
7. ROSA APP DA. Síntese e caracterização de eletrodos de nanotubos de Ti/ TiO₂ para aplicação em fotoeletrocatalise de Ti/TiO₂ para aplicação em fotoeletrocatalise. 2012;
8. JESUM A. FERNANDES. Sensibilização de nanotubos de TiO₂ com cdse pela técnica de rf magnetron sputtering para aplicação em células fotoeletroquímicas. 2014;
9. MOR CAGGK. TiO₂ nanotube arrays synthesis, properties and applications. 2009.
10. KHAN S, ZAPATA MJM, BAPTISTA DL, GONC R V, FERNANDES JA, DUPONT J, et al. Effect of oxygen content on the photoelectrochemical activity of crystallographically preferred oriented Porous Ta₃N₅ nanotubes. *Am. Chem. Soc.* 2015;19906–19914.
11. ESPINDOLA JDS. Produção fotocatalítica de hidrogênio a partir de soluções de etanol em água. 2010;
12. MICHAEL P. RAMAGE N. The hydrogen economy. *Natl. Acad. Press.* 2004;257.
13. TURPEINEN E, RAUDASKOSKI R, PONGRACZ E, KEISKI R. Thermodynamic analysis of conversion of alternative hydrocarbon-based feedstocks to hydrogen. *Int. J. Hydrogen Energy.* 2008 Nov;33(22):6635–6643.
14. RANJAN CAGOKVS. Light, water, hydrogen the solar generation of hydrogen by

- water photoelectrolysis. 2008.
15. NEEF HÃ. International overview of hydrogen and fuel cell research. *Sci. Direct Energy*. 2009;34:327–333.
 16. ISMAIL AA, BAHNEMANN DW. Photochemical splitting of water for hydrogen production by photocatalysis: a review. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 2014;128:85–101.
 17. WANG M, WANG Z, GONG X, GUO Z. The intensification technologies to water electrolysis for hydrogen production. *Renew. Sustain. Energy Rev*. 2014;29:573–588.
 18. HOLLADAY JD, HU J, KING DL, WANG Y. An overview of hydrogen production technologies. *Catal. Today*. 2009 Jan;139:244–260.
 19. ARMOR JN. The multiple roles for catalysis in the production of H₂. *Appl. Catal. A Gen*. 1999;176:159–176.
 20. WANG C, HU Q, HUANG J, WU L, DENG Z, LIU Z, et al. Efficient hydrogen production by photocatalytic water splitting using n-doped TiO₂ film. *Appl. Surf. Sci*. 2013 Oct;283:188–192.
 21. SILVA RWRV DA. Preparação e caracterização de eletrocatalisadores PtRu/C e PtRu/C via redução química por ácido cítrico para oxidação direta de alcoóis em células a combustível tipo pem. 2008 Sep;
 22. NATIONS U, PROGRAMME D, NATIONS U. Energy and the challenge of sustainability. 2000.
 23. KHAN S. Syntheses and characterizations of Ta₃N₅ thin films and nanotubes for photoelectrochemical applications under visible light irradiation. Tese Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2015;
 24. CIVILIS V. A sun bath to Brasil. *Viate Civilis*. 2005;
 25. FREITAS RG, SANTOS MC, OLIVEIRA RTS, BULHÕES LOS, PEREIRA EC. Methanol and ethanol electrooxidation using pt electrodes prepared by the polymeric precursor method. *J. Power Sources*. 2006 Jul;158:164–168.
 26. COLMATI F, ANTOLINI E, GONZALEZ ER. Ethanol oxidation on a carbon-supported Pt₇₅Sn₂₅ electrocatalyst prepared by reduction with formic acid: Effect of thermal treatment. *Appl. Catal. B Environ*. 2007 Apr;73(1–2):106–115.
 27. MIGOWSKI P, SILVA D. Nanotubos de TiO₂ aplicados a geração de H₂ a partir da fotólise da água. 2013;
 28. WOLD A. Photocatalytic Properties of TiO₂. *Chem Mater*. 1993;2912(16):280–

- 283.
29. TOBERGTE DR, CURTIS S. Atividade fotocatalítica e fotoeletroquímica de nanotubos de TiO₂ impregnados com nanopartículas de metais nobres ou pontos quânticos para a produção de hidrogênio. *J. Chem. Inf. Model.* 2013;53(9):1689–1699.
 30. YERGA RMN, GALV_μN MC, VALLE F, VILLORIA JA, MANO D, FIERRO JLG. Water Splitting on Semiconductor Catalysts under Visible- Light Irradiation. 2009;471–485.
 31. LI Z, LUO W, ZHANG M, FENG J, ZOU Z. Environmental Science production : current state of promising photoelectrodes. *Energy Environ. Sci.* 2013;6:347–370.
 32. MAEDA K. Photochemistry Reviews Photocatalytic water splitting using semiconductor particles: History and recent developments. *J. Photochem. Photobiol. C.* 2011;12:237–268.
 33. NAVARRO RM, ALVAREZ-GALV MC, DE AV, AL-ZAHRANI SM, FIERRO JLG. A framework for visible-light water splitting. *Energy Environ. Sci.* 2010;3:1865–1882.
 34. MACHADO GJ. Otimização de fotocatalisadores nanoestruturados de TiO₂+Au para produção de H₂. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2012.
 35. SOUZA LP DE. Híbridos de nanotubos de carbono e hematita: síntese e caracterização. 2011;
 36. GONG D, GRIMES CA, VARGHESE OK. Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation. *Mater. Res. Soc.* 2001;1:3331–3334.
 37. DIJKSTRA MFJ, MICHORIUS A, BUWALDA H, PANNEMAN HJ, WINKELMAN JGM, BEENACKERS AACM. Comparison of the efficiency of immobilized and suspended systems in photocatalytic degradation. *Catal. Today.* 2001;66:487–494.
 38. ZHOU Q, FANG Z, LI J, WANG M. Applications of TiO₂ nanotube arrays in environmental and energy fields: A review. *Microporous Mesoporous Mater.* 2015;202(C):22–35.
 39. GUILHERME VIANNA SANTOS. Materiais semicondutores. 2013;<http://eletronicaemcasa.blogspot.com.br/2013/02/ma>.
 40. HERRMANN J. Heterogeneous photocatalysis : state of the art and present applications. *Top. Catal.* 2005;34(May):49–65.

41. HERRMANN J-M, TAHIRI H, GUILLARD C, PICCHAT P. Photocatalytic degradation of aqueous hydroxy-butandioic acid (malic acid) in contact with powdered and supported titania in water. *Catal. Today*. 1999;54:131–141.
42. MEMMING R. Semiconductor electrochemistry. *Photoelectrochem. Sol. Energy Convers.* 2001;333–365.
43. MORRISON SR. *Electrochemistry at semiconductor and oxidized metal electrodes*. 1982.
44. GARTNER WW. Depletion-Layer Photoeffects in Semiconductors. *Phys. Rev.* 1959;116:0–3.
45. BERANEK R. (Photo)electrochemical Methods for the Determination of the Band Edge Positions of TiO₂-Based Nanomaterials. *Adv. Phys. Chem.* 2011;2011(Iv):80–83.
46. NOZIK AJ. Physical Chemistry of Semiconductor-Liquid Interfaces. *J. Phys. Chem.* 1996;3654(95):13061–13078.
47. ZANONI TB, TORRESI SIC DE, GONÇALES VR, ZOCCOLO GJ, OLIVEIRA DP, VALNICE M, et al. On the application of nanostructured electrodes prepared by Ti/TiO₂/WO₃ “template”: A case study of removing toxicity of indigo using visible irradiation. *Chemosphere*. 2013;91(5):586–593.
48. HANAOR DAH, SORRELL CC. Review of the anatase to rutile phase transformation. *J Mater Sci.* 2011;46:855–874.
49. DIEBOLD U. The surface science of titanium dioxide. *Surf. Sci. Rep.* 2003;48:53–229.
50. NOWOTNY J, SORRELL CC, SHEPPARD LR, BAK T. Solar-hydrogen: Environmentally safe fuel for the future. *Int. J. Hydrog. Energy* 30. 2005;30:521–544.
51. NI M, NI MKHL, LEUNG DYC, SUMATHY K. A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2007;11:401–425.
52. LEUNG DYC, FU X, WANG C, NI M, LEUNG MKH. Hydrogen Production over Titania-Based Photocatalysts. *ChemSusChem*. 2010;350002:681–694.
53. MOHAMED HH, BAHNEMANN DW. The role of electron transfer in photocatalysis: Fact and fiction. *Science Direct*. 2012;128:91–104.
54. GRÄTZEL, MICHAEL. Photoelectrochemical cells. *Nature*. 2001;414(November):338–344.

55. PASSOS AP. Estudo da preparação de titania nanoporosa sobre titânio por oxidação anódica. Centro de desenvolvimento da tecnologia nuclear. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais. Dissertação de Mestrado. 2014.
56. LIU H, LIU G, XIE G, ZHANG M, HOU Z, HE Z. Gd³⁺, N-codoped trititanate nanotubes: Preparation, characterization and photocatalytic activity. *Appl. Surf. Sci.* 2011;257(8):3728–3732.
57. MIGOWSKI P, WENDER H, EBERHARDT D, WEIBEL DE, SONAGLIO C, ZAPATA MJM, et al. Ta₂O₅ Nanotubes Obtained by Anodization: Effect of Thermal Treatment on the Photocatalytic Activity for Hydrogen Production. *Phys. Chem.* 2012;116:14022–14030.
58. FERNANDES, JESUM. Sensibilização de nanotubos de TiO₂ com CdSe pela técnica de RF magnetron sputtering para aplicação em células fotoeletroquímicas. Tese Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2014.
59. ROY P, BERGER S, SCHMUKI P. TiO₂ Nanotubes: Synthesis and Applications. 2011.
60. MACAK JM, TSUCHIYA H, GHICOV A, YASUDA K, HAHN R, BAUER S, et al. TiO₂ nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications. *Sci. direct.* 2007;11:3–18.
61. ALBU BSP, GHICOV A, ALDABERGENOVA S, DRECHSEL P, LECLERE D, THOMPSON GE, et al. Formation of Double-Walled TiO₂ Nanotubes and Robust Anatase Membranes. *Adv. Mater.* 2008;20:4135–4139.
62. FABREGAT-SANTIAGO F, BAREA EM, BISQUERT J, MOR GK, SHANKAR K, GRIMES CA, et al. High Carrier Density and Capacitance in TiO₂ Nanotube Arrays Induced by Electrochemical Doping. *Am. Chem. Soc.* 2008;130:11312–11316.
63. FULTZ B, HOWE J. Diffraction and the X-Ray Powder. *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials, Graduate Texts in Physics.* Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 2013.
64. ZAGALO N. Estética 3d, o efeito difuso [Internet]. 2011 [cited 2017 Jan 10]; Available from: <https://virtual-illusion.blogspot.com.br/2011/05/estetica-3d-o-efeito-difuso.html>
65. KANDIEL TA, DILLERT R, FELDHOFF A, BAHNEMANN DW. Direct Synthesis of Photocatalytically Active Rutile TiO₂ Nanorods Partly Decorated

- with Anatase Nanoparticles. *J. Phys. Chem.* 2010;114:4909–4915.
66. SCHEFFER FR. Nanoestruturas de TiO₂: síntese, caracterização e aplicação. 2011;
 67. REZENDE EIP DE, MANGRICH AS, ENERGIA T, QUÍMICA I DE, FEDERAL U, BA S. Estudo espectroscópico de composto obtido da reação no estado sólido entre um complexo mononuclear de vanádio(IV) e caulinita. *Quim. Nova.* 2012;35(2):257–261.
 68. Nanotubos de TiO₂ Sensibilizados com Quantum Dots de CdS e suas aplicações para a Geração de Hidrogênio mediante Fotocatálise e Fotoeletrocatalise. 2016;
 69. Grimes CA. TiO₂ Nanotube Arrays.
 70. GUI Q, YU D, LI D, SONG Y, ZHU X, CAO L, et al. Efficient suppression of nanograss during porous anodic TiO₂ nanotubes growth. *Appl. Surf. Sci.* [Internet].2014;314:505–509. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.07.046>
 71. SONG Y-Y, SCHMIDT-STEIN F, BAUER S, SCHMUKI P. Amphiphilic TiO₂ Nanotube Arrays : An Actively Controllable Drug Delivery System. *J. Am. Chem. Soc.* 2009;131(12):4230–4232.
 72. VOJKUVKA L. Development of technology and applications based on porous. Departament d'Enginyeria Electrónica, Eléctrica i Automática. Universitat rovirà i virgili. Tarragona. 2009.
 73. RAMOS AK. Produção de moldes nanoporosos em alumina. 2010;
 74. GROSS P-A, PRONKIN SN, COTTINEAU T, NICOLAS B, KELLER N, SAVINOVA ER. One step synthesis of niobium doped titania nanotube arrays to form (N,Nb) co-doped TiO₂ with high visible light photoelectrochemical activity. *J. Mater. Chem. A.* 2012;
 75. JOHN SE, MOHAPATRA SK, MISRA M. Double-Wall Anodic Titania Nanotube Arrays for Water Photooxidation. *Am. Chem. Soc.* 2009;25(c):8240–8247.
 76. MACAK JM, HILDEBRAND H, SCHMUKI P. Mechanistic aspects and growth of large diameter self-organized TiO₂ nanotubes. *Electroanal. Chem.* 2008;621:254–266.
 77. KHAN S, SANTOS MJL, MALFATTI CF, DUPONT J. Pristine Ta₃N₅ Nanotubes: Trap-Driven High External Biasing Perspective in Semiconductor/Electrolyte Interfaces. *Chem. a Eur. J.* 2016;22:1–12.
 78. PAZ DS. Síntese e caracterização do composto TiO₂ dopado com nitrogênio e estudo de sua atividade fotocatalítica sob luz visível e irradiação solar. Dissertação

- de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2012.
79. RENZ RP. Avaliação dos parâmetros do processo de anodização na formação de nanotubos de TiO₂ e suas implicações na morfologia e na adesão ao substrato de titânio. 2008;
 80. OLIVEIRA HG DE. Tratamento de efluentes por energia solar: fotocatalise heterogênea Eletro-assistida utilizando eletrodos de TiO₂ nanocristalino e células solares. 2008;
 81. CHEN X, SHEN S, GUO L, MAO SS. Semiconductor-based Photocatalytic Hydrogen Generation. Am. Chem. Soc. 2010;110(11):6503–6570.