

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

USO DAS TÉCNICAS DE IMPLANTACÃO IÔNICA
E DE SPUTTERING PARA ADIÇÃO DE Au EM
NANOTUBOS DE TiO₂: APLICAÇÃO EM
PROCESSOS FOTOCATALÍTICOS.

Guilherme Josué Machado

Tese de Doutorado

Porto Alegre, Agosto de 2017.

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

USO DAS TÉCNICAS DE IMPLANTACÃO IÔNICA
E DE SPUTTERING PARA ADIÇÃO DE Au EM
NANOTUBOS DE TiO₂: APLICAÇÃO EM
PROCESSOS FOTOCATALÍTICOS.

Guilherme Josué Machado

Defesa realizada sob a orientação do Prof. Dr. Lívio Amaral, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial aos requisitos para obtenção do título de doutorado.

Porto Alegre 2017

Dedico essa tese ao meu filho Luca Catafesta Machado

*“Mas quando alguém te disser que está errado,
que não vai S na cebola e não vai S em feliz,
que o X pode ter som de Z e o CH pode ter som de X,
Acredito que errado é aquele que fala correto e não vive o que diz”*

O Teatro Mágico

AGRADECIMENTOS

No final dessa jornada de doutoramento e do desenvolvimento dessa tese eu não poderia deixar de lembrar e agradecer aos amigos e as pessoas que direta ou indiretamente fomentaram e torceram para conclusão desse trabalho.

Ao Professor Dr Lívio Amaral. Independente da sua ausência, causada devido seus intensos trabalhos fora do IF, eu posso dizer que o senhor foi uma força motriz para conclusão desse trabalho. Muito obrigado!

Ao Professor Dr Sérgio Ribeiro Teixeira. Muito obrigado pela amizade, confiança e entusiasmo nas buscas científicas e pelas portas sempre abertas do laboratório L3FNano.

Ao Dr Jesum Alves Fernandes. Meu querido amigo, muito obrigado pela sua amizade! Amizade muito além do trabalho. Muito obrigado pela sua influência, seu exemplo e seu entusiasmo. Você é um irmão para mim!

Ao Professor Dr Adriano F. Feil. Muito obrigado! Você foi uma pessoa que sempre soube me incentivar e investir na minha capacidade. Muito obrigado por todas as situações vividas. Admiro muito de você.

Ao Dr Pedro Migowski da Silva. Muito obrigado pela sua amizade! Muito obrigado por todo aprendizado adquirido em conversas no decorrer dos trabalhos.

Ao Laboratório de Implantação Iônica do IF-UFRG, em especial aos profissionais Eng Agostinho A. Bulla, ao técnico Clodomiro F Castello (Miro) e ao Técnico Paulo R. Borba. Muito obrigado pelas implantações, pelas análises de RBS e, principalmente, pela atenção e paciência de vocês. Com certeza com o ambiente desse laboratório pude aprender muito.

Borba, descanse em paz!

A todo pessoal do CME-UFRGS que sempre estiveram dispostos e prontos para ajudar.

Ao GEPSI-PUCRS pelas medidas de DRX e, principalmente, pelo espaço emprestado em momento de manutenção do L3FNano. Agradeço em especial ao Dr André L. M. Vargas e ao Professor Dr. Roberto Hübler pela grande amizade e paciência de vocês.

Aos Professores Dr Marcelo Giovanella, Dr Cesar Aguzolli e Dr Janaina da Silva Crespo da Universidade de Caxias do Sul (UCS), muito obrigado por abrirem as portas dos Laboratórios onde pude realizar alguns testes e sínteses.

Ao Professor Dr Daniel Baptista. Muito obrigado, pelas imagens de microscopia eletrônica de transmissão.

Ao Professor Dr Renato V. Gonçalves. Muito obrigado, pelos ensaios de XPS e pelas conversas construtivas.

Aos professores Dr Jairton Dupont, Dr Marcos J. Leite e Dr Daniel E. Weibel, muito obrigado pela fomentação na área e as parcerias ao longo do doutorado.

Aos queridos amigos de Porto Alegre, Nerval P Neto, Marcos R Rodriguez e, em especial, ao Fernando Faller que nos últimos anos de curso teve a paciência de conviver comigo em sua própria casa. Mesmo concluindo esse trabalho não vou deixar de ir te “incomodar” com visitas longas. Para mim você é família. Te considero um irmão.

Aos amigos da UFRGS. Aos colegas de laboratório Msc Maurício Vaz, Dr Maximiliano Zapata, Dr Hemerson Pablo, Dr Sherdil Khan e em especial ao Técnico Silvio, muito obrigado pela parceria, paciência e aprendizado ao longo desses anos. Aos amigos Dr Saulo Jacobsen, Msc Wellington, Flavia Sonaglio, Dr Heberton Wender, Dr Dario Eberhardt, Emerson Kohlrausch.

Meu agradecimento especial é para minha querida esposa Dr Jadna Catafesta e ao meu magnífico filho Luca, agradeço vocês pela paciência e, principalmente, pelas doses de amor depositadas na minha vida nesses últimos anos.

Finalmente e em especial, agradeço aos meus pais Josué e Áurea, aos meus irmãos Vinícius e Leonardo e as minhas cunhadas Greice e Roberta. Vocês sempre me apoiaram e me incentivaram com suas opiniões construtivas. Agradeço, principalmente, pelo amor e pelo reconhecimento de todos vocês. Amo todos eternamente!!

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	9
LISTA DE TABELAS	12
RESUMO	13
ABSTRACT	14
1. INTRODUÇÃO.....	15
2. OBJETIVOS.....	18
3. PRODUÇÃO FOTOCATALÍTICA DE H ₂ : UMA REVISÃO.....	19
3.1 ASPECTOS GERAIS DA PRODUÇÃO FOTOCATALÍTICA DE H ₂	19
3.1.1 Princípios básicos para a produção fotocatalíticas de H ₂	21
3.2 O USO DE NANOESTRUTURAS DE OURO.....	23
3.1.1 NPs de Au em TiO ₂ para otimizá-lo para uso em processos fotocatalíticos.....	24
3.2 PROCESSOS PARA OBTENÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE OURO.....	29
3.2.1 Implantação iônica.....	29
3.2.2 Deposição Física a Vapor: Pulverização Catódica (Sputtering)	31
4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	33
4.1 OBTENÇÃO DOS NANOTUBOS DE TIO ₂	33
4.2 ADIÇÃO DE AU NOS NANOTUBOS DE TIO ₂	34
4.2.1 Adição de Au pela técnica de Implantação Iônica	34
4.2.2 Adição de Au pela técnica de DC Magnetron Sputtering.....	34

4.3	TRATAMENTO TÉRMICO PARA CRISTALIZAÇÃO E CRESCIMENTO DAS NPS DE AU	34
4.4	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	35
4.4.1	Difração de raios X (XRD)	35
4.4.2	Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS)	35
4.4.3	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	35
4.4.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	36
4.4.5	Espectroscopia de fotoelétrons emitidos por raios X (XPS).....	36
4.4.6	Espectroscopia de UV-Visível (UV-Vís).....	36
4.4.7	Medidas fotocatalíticas.....	37
4.4.8	Estabilidade temporal.....	38
4.5	DESCRIÇÃO DAS AMOSTRAS	38
5.	RESULTADOS	40
5.1	ANODIZAÇÃO PARA OBTENÇÃO DO TiO_2	40
5.2	MEV DAS AMOSTRAS COMO ANODIZADAS	41
5.3	NTS DE TiO_2 CARREGADOS COM OURO.....	42
5.3.1	RBS	42
5.3.2	MET	44
	5.3.2.1 Carregamento de Au por Sputtering	44
	5.3.2.2 Carregamento de Au por Implantação.....	46
5.4	XRD	49
5.5	XPS.....	50
5.6	ESPECTROSCOPIA UV-VISÍVEL.....	56
5.7	MEV-FEG AMOSTRAS IMPLANTADAS.....	57
5.8	PRODUÇÃO FOTOCATALÍTICA DE HIDROGÊNIO	60
5.9	ESTABILIDADE TEMPORAL DOS MATERIAIS.....	62

5.9.1	Produção de H ₂	62
5.9.2	RBS para investigação da estabilidade temporal.	63
5.9.3	XPS para investigação da estabilidade temporal.....	64
6.	DISCUSSÕES	75
6.1	MODELO PROPOSTO EM FUNÇÃO DAS PROPRIEDADES MORFOLÓGICAS, ESTRUTURAIS, SUPERFICIAIS E ÓTICAS.	75
6.2	RESULTADOS OBTIDOS NA APLICAÇÃO DOS MATERIAIS PARA PRODUÇÃO FOTOCATALÍTICA DE H ₂	80
7.	CONCLUSÕES.....	84
	TRABALHOS GERADOS DURANTE O DESENVOLVIMENTO DESTA TESE DE DOUTORADO.....	87
1.	ARTIGOS PUBLICADOS	87
2.	TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSO	87
	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	89

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Artigos publicados nos últimos 18 anos contendo as palavras produção de hidrogênio, produção fotocatalítica de hidrogênio e produção de hidrogênio solar.	16
Figura 2: Espectro solar e eficiência de conversão de luz solar máxima para a reação de water splitting com 100% de eficiência quântica. Traduzida e adaptada de Ryu Abe. ¹³	20
Figura 3: Desenho esquemático. Em (a) representação da sequência dos passos i, ii e iii para o mecanismo básico de uma reação fotocatalítica em uma nanoestrutura. Em (b) esquema comparativo entre a estrutura de bandas de um semicondutor e as energias mínimas para o processo de <i>overall water splitting</i>	22
Figura 4: Modelo da estabilização do elétron foto gerado em um semicondutor fotocatalítico com sítios metálicos na superfície. ²³	25
Figura 5: Em (a) Modelo da excitação de plasmon em nanopartícula de Au e em (b) a influência da morfologia das nanoestruturas no fenômeno de SPR e na fotoatividade dos fotoeletrodos.	27
Figura 6: Perda de energia em função da energia do íon (projétil) incidente. ⁴⁸	30
Figura 7: Desenho esquemático de um equipamento de sputtering.....	32
Figura 8: Fotografia do sistema utilizado para anodização. Lado direito fotografia dos reatores de teflon, lado esquerdo conjunto de fontes.	33
Figura 9: Reator utilizado para os ensaios de fotocatalise.	37
Figura 10: Esquerda curvas de densidade de corrente elétrica em função do tempo de anodização. Na direita fotografia da amostra de 30 mm após o processo de anodização.....	40
Figura 11: Imagem de MEV obtida da amostra NTTTT. Em (a, b) Imagens de topografia, em (c) corte transversal.	41
Figura 12: Histogramas de contagem. Em (a) medidas de espessura de parede e em (b) medidas de diâmetro interno dos nanotubos formados.	42
Figura 13: Espectros de RBS obtidos para as amostras carregadas com Au em diferentes tempos de deposição, comparadas a amostra carregada por implantação com dose de 1.10^{17} átomos.cm ⁻²	43
Figura 14: Espectros de RBS das amostras NTTTT, NTTTTSP3s e NT2E16TT.....	43
Figura 15: Em (a-c) Imagens de MET para amostra NTTTTSP3s. Em d) imagens de HRTEM da amostra NTTTTSP3s.	44
Figura 16: Imagem de MET em contraste Z da amostra NTTTTSP3s.	45

Figura 17: Histograma de contagens de nanopartículas em função do comprimento. Amostra NTTTTSP3s (amostra carregadas com Au por sputtering).	46
Figura 18: Imagens de microscopia de transmissão amostra NT2E16TT	47
Figura 19: Imagem de MET da amostra NT2E16TT carregada com NPs de Au através da implantação	48
Figura 20: Histograma de contagens das NPs de Au em função do comprimento para as amostras carregadas por implantação iônica.	49
Figura 21: Em (a) Perfil de difração obtidos para as amostras NTTTT, NT2E16TT e NTTTTSP3s; em (b) refinamento Rietveld para a amostra NTTTT; em (c) refinamento Rietveld para a amostra NT2E16TT.	50
Figura 22: Espectro de XPS das amostras NTTTT, NT2E16TT e NTTTTSP3s.	51
Figura 23: Espectros de XPS da amostra NTTTT. Em (a) região do Ti2P, em (b) região do O1s e em (c) região do C1s.....	53
Figura 24: Espectros de XPS da amostra NT2E16TT. Em (a) região do Ti2P, em (b) região do O1s e em (c) região do C1s	54
Figura 25: Espectros de XPS da amostra NTTTTSP3s. Em (a) região do Ti2P, em (b) região do O1s e em (c) região do C1s	55
Figura 26: Espectros de XPS da região do Au4f. Em (a) amostra NT2e16TT; em (b) amostra NTTTTSP3s.....	56
Figura 27: Espectros de absorbância no UV-visível. Em a) obtidos para as amostras submetidas a implantadas seguidas de tratamento térmico, em b) amostras submetidas a deposição em diferentes tempos.....	57
Figura 28: Imagens de MEV obtidas para as amostras com diferentes doses de implantação. Em (a,b) amostra NT2E12TT, em (c,d) amostra NT2E14TT, em (e,f) amostra NT2E16TT..	58
Figura 29: Imagens de MEV-FEG para as amostras submetidas a implantação. Em (a,b) amostra NT2E12TT, em (c,d) amostra NT2E16TT.....	59
Figura 30: Produção de Hidrogênio NTTTT versus Filme Fino de TiO ₂	60
Figura 31: Produção fotocatalítica de H ₂ . Em (a) amostras carregadas com diferentes tempos de deposição. Em (b) amostras carregadas com diferentes doses de implantação.....	61
Figura 32: Taxa de produção de H ₂ . Em (a) diferentes tempos de deposição (Sputtering), em (b) diferentes doses de implantação iônica.	61
Figura 33: Estabilidade temporal na produção de Hidrogênio.	62
Figura 34: Espectros de RBS obtido para as amostras antes e depois das 96 horas de ensaios de fotocatalise. Em (a) amostras NTTTTSP3s e em (b) amostras NT2E16TT.....	63

Figura 35: Espectros survey obtidos para as amostras antes e depois dos ensaios fotocatalíticos. Em (a) os espectros das amostras NTTTTSP3s e NTTTTSP3s-96h, em (b) os espectros das amostras NT2E16TT e NT2E16TT-96h.	65
Figura 36: Sobreposição dos espectros de XPS da região correspondente ao estado C1s para as amostras NTTTT e NTTTT-96h.	67
Figura 37: Sobreposição dos espectros de XPS da região correspondente ao estado O1s das amostras NTTTT e NTTTT-96h.	67
Figura 38: Sobreposição dos espectros de XPS da região correspondente ao estado Ti2p das amostras NTTTT e NTTTT-96h.	68
Figura 39: Sobreposição dos espectros de XPS da região correspondente ao estado C1s para as amostras NT2E16TT e N2E16TT-96h.....	69
Figura 40: Sobreposição dos espectros de XPS da região correspondente ao estado O1s das amostras NT2E16TT e NT2E16TT-96h.	69
Figura 41: Sobreposição dos espectros de XPS da região correspondente ao estado Ti2p das amostras NT2E16TT e NT2E16TT-96h.	70
Figura 42: Sobreposição dos espectros de XPS da região correspondente ao estado Au4f das amostras NT2E16TT e NT2E16TT-96h.	71
Figura 43: Sobreposição dos espectros da região referente ao estado C1s das amostras NTTTTSP3s e NTTTTSP3s-96h	71
Figura 44: Sobreposição dos espectros da região referente ao estado O1s das amostras NTTTTSP3s e NTTTTSP3s-96h.	72
Figura 45: Sobreposição dos espectros da região referente ao estado Ti2p das amostras NTTTTSP3s e NTTTTSP3s-96h.	73
Figura 46: Em (a) Sobreposição dos espectros XPS da região referente ao estado Au4f das amostras NTTTTSP3s e NTTTTSP3s-96h. Em (b) espectro XPS da região referente ao estado Au4f da amostra NTTTTSP3s-96h.....	74
Figura 47: Difractogramas obtidos para as diferentes doses de implantação de Au. ¹⁰	76
Figura 48: Desenho esquemático representando a distribuição da concentração de Au em longo dos nanotubos.....	79
Figura 49: Desenho esquemático dos nanotubos de TiO ₂ carregados com Au pelos dois métodos físicos. Em a) nanotubo carregado com Au por sputtering, em b) nanotubo carregado com Au por implantação.	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Trabalhos que investigaram a estabilidade temporal dos dispositivos.....	28
Tabela 2: Relação as condições de processamento das amostras de NTs de TiO ₂ e a nomenclatura utilizada no decorrer do trabalho.	39
Tabela 3: Quantificação da composição química da superfície obtida através das análises dos espectros de XPS.....	52
Tabela 4: Quantificação da razão O/Ti através das componentes relativas do estados. a	55
Tabela 5: Quantidades relativas dos elementos químicos presentes na superfície das amostras antes e depois das 96 horas de ensaios fotocatalíticos	66
Tabela 6: Relação do total de gases produzidos para as amostras NTTT, NTTTSP3s e NT2E16TT ¹⁰	82

RESUMO

A investigação das possibilidades do uso da energia solar tem se intensificado nas últimas décadas. Existem muitos desafios na busca de melhorar a eficiência de conversão de energia solar em outras formas de energia. Os diferenciados comportamentos apresentados por dispositivos semicondutores nanoestruturados tem viabilizado processos fotocatalíticos sob irradiação solar. Encontrar um semicondutor estável, com a possibilidade de expandir a eficiência das reações fotocatalíticas, para o espectro visível da radiação solar, é um dos principais desafios em muitas investigações. Dado um semicondutor específico dióxido de titânio (TiO_2), algumas modificações são fundamentais tanto para otimizar o semicondutor e expandir seu espectro de absorção para o visível, quanto para aumentar a eficiência de separação de carga na interface entre as fases sólido e líquido. Esse trabalho tem como objetivo investigar as propriedades de nanotubos de TiO_2 via carregamento com nanopartículas de Au utilizando dois métodos físicos para tal: i) implantação iônica e ii) pulverização catódica (DC Magnetron Sputtering). Os materiais assim obtidos resultaram em distintas características estruturais, morfológicas, superficiais e óticas que foram investigadas através da realização de variadas técnicas. A estabilidade temporal destes materiais, quando utilizados em processos fotocatalíticos para a produção de H_2 , também foi investigada. Os nanotubos de TiO_2 sem adição de nanopartículas de Au apresentaram uma maior estabilidade, mas menor atividade fotocatalítica comparado aos nanotubos carregados com nanopartículas de Au. Os nanotubos carregados com nanopartículas pelo método de implantação iônica apresentaram um aumento de até 7 vezes na produção fotocatalítica de H_2 , comparadas a amostra livre de Au. A atividade fotocatalítica das amostras submetidas a carregamento de Au pela técnica de DC Magnetron Sputtering tiveram um aumento de até 40 vezes comparadas a amostra livre de Au. Apesar dos NTs carregados com NPs de Au por DC Magnetron Sputtering apresentarem uma maior atividade fotocatalítica os NTs carregados com Au por implantação apresentaram maior estabilidade temporal, reproduzindo a mesma produção de H_2 em 4 ciclos de 24 horas de ensaios fotocatalíticos, enquanto os NTs carregados com Au por DC Magnetron Sputtering tiveram uma queda maior que 40% na produção de H_2 no mesmo número de ciclos. A queda na produção de H_2 verificada na amostra carregada por DC Magnetron Sputtering é justificada pela perda de mais de 80% do Au depositado.

ABSTRACT

In the last decades, several publications have been shown different approaches to use solar energy. There are many challenges in order to improve the efficiency of solar energy conversion to other types of energy. The unique behaviour of the nanostructured semiconductors devices has allow the photocatalytic process under solar irradiation. However, the search for a stable semiconductor that can improve the efficiency of photocatalytic reaction under the visible spectrum is one of the current biggest challenge. Among several semiconductors, dioxide titanium (TiO_2) is one of the most promising candidates. However, in order to expand the visible absorption and increase the charge separation efficiency is require modified the TiO_2 structure. This work aimed the investigation of TiO_2 nanotubes properties loaded with Au nanoparticles via two physics approaches: i) ion implantation and ii) sputtering deposition (DC Magnetron sputtering). The samples produced presented different structural, morphological and optical properties that were investigated thought several techniques. The temporal stability of these materials, when submitted to photocatalytic process for hydrogen production also has been investigated. TiO_2 nanotubes without Au nanoparticles showed a better stability and a lower photocatalytic activity when compared with the nanotubes with Au nanoparticles. The nanotubes loaded with Au nanoparticles by ion implantation presented an increase of up to 7 times in the photocatalytic production of H_2 , compared to the Au free sample. The photocatalytic activity of samples submitted to Au loading by the Magnetron Sputtering DC technique had an increase of up to 40 times compared to the Au free sample. Although NTs loaded with Au NPs by DC Magnetron Sputtering exhibited a higher photocatalytic activity, the Au-loaded NTs by ion implantation presented higher temporal stability, reproducing the same H_2 production in 4 cycles of 24 hours of photocatalytic tests, while NTs loaded with Au by DC Magnetron Sputtering had a drop greater than 40% in H_2 production in the same number of cycles. The decrease in H_2 production verified in the sample loaded by DC Magnetron Sputtering is justified by the loss of more than 80% of the deposited Au.

1. INTRODUÇÃO

No decorrer das últimas décadas tem aumentado a utilização do sol como fonte alternativa de energia. Essa energia pode ser aproveitada de diversas maneiras. Uma das principais vantagens da energia solar é a possibilidade da descentralização da “produção” de energia e, conseqüentemente, redução de dissipação (desperdício) e do impacto ambiental. O uso da conversão de energia solar em energia elétrica através dos painéis fotovoltaicos tem aumentado no mundo. No Brasil ainda carecemos de indústrias de painéis solares fotovoltaicos e também de um custo de produção energética competitivos. Uma forma diferente dos tradicionais painéis solares fotovoltaicos é a conversão de energia solar em energia química estocáveis (gases). Uma vantagem é que essa conversão pode ser realizada através da degradação de resíduo orgânico, como por exemplo, o glicerol. O glicerol é um resíduo de grande volume da indústria do biodiesel, onde cerca de 10 m³ de glicerol são gerados para cada 90 m³ de biodiesel produzido.¹ Dessa forma, essa conversão de energia solar através da reforma de resíduos orgânicos se enquadra em um sistema ecológico e renovável. No início do terceiro milênio, com o avanço do conhecimento e domínio das nanoestruturas, surgiram possibilidades de sistemas autônomos (imitadores da fotossíntese).² Esses sistemas são capazes de promover a degradação de uma variedade de compostos orgânicos e também produzir hidrogênio (H₂) através da separação da molécula água (fenômeno conhecido como water splitting).³ A produção de hidrogênio por meios fotoquímicos e fotoeletroquímicos através da utilização da radiação solar vem sendo intensamente investigado.⁴ Esse enorme interesse na produção de H₂ pode ser visto considerando o número de artigos publicados nos últimos anos. A Figura 1 mostra o número de artigos científicos publicados nos últimos 18 anos referente à produção de H₂ em geral e a produção fotocatalítica de H₂. Os histogramas foram obtidos através de uma pesquisa na plataforma Science Direct, onde foram considerados artigos publicados e aceitos para publicação até o final do ano de 2016. As palavras chaves utilizadas para a estatística foram: *Hydrogen Production* (Produção de Hidrogênio), *Photocatalysis Hydrogen Production* (Produção Fotocatalítica de Hidrogênio) e *Solar Hydrogen Production* (Produção de Hidrogênio Solar).

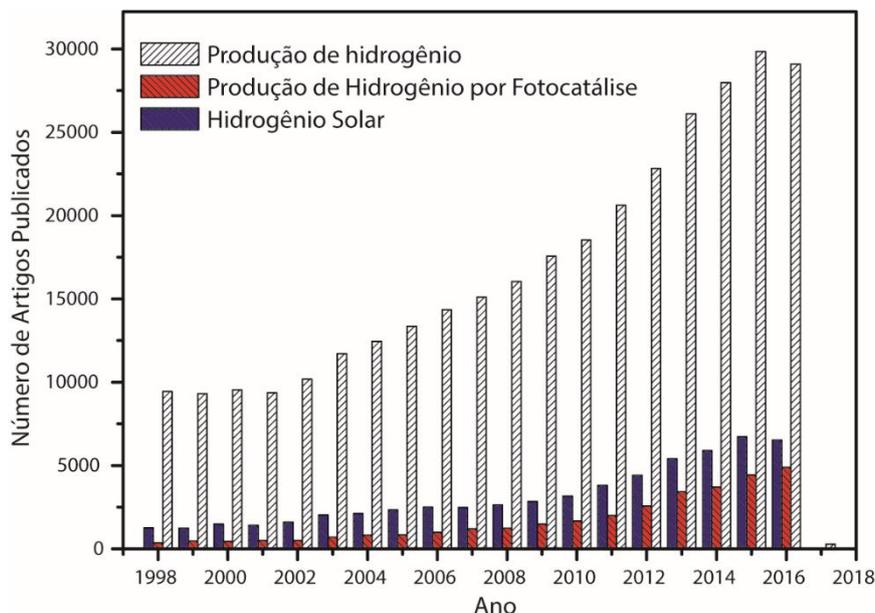


Figura 1: Artigos publicados nos últimos 18 anos contendo as palavras produção de hidrogênio, produção fotocatalítica de hidrogênio e produção de hidrogênio solar.

As pesquisas e, também, o desenvolvimento de dispositivos semicondutores para produção de H_2 , via energia solar, vêm recebendo muitos investimentos. Como podemos observar na Figura 1 o número de artigos publicados referentes ao hidrogênio solar vem aumentando significativamente e praticamente triplicou nos últimos 10 anos.

Ainda na década de 1970, foi mostrada a viabilidade de se produzir H_2 pelo processo fotoeletroquímico através da quebra da molécula da água gerando H_2 e oxigênio (O_2) em uma célula fotoeletroquímica utilizando TiO_2 como semicondutor.⁵ O mecanismo de funcionamento consiste na excitação do semicondutor (produção de par elétron-buraco) através da radiação ultra-violeta, diminuindo o potencial externo necessário para o processo convencional de eletrólise. Por se tratar de um fenômeno de superfície, as chamadas células fotoeletroquímicas conhecidas como PEC (Photoelectrochemical Cells) tiveram um avanço considerável quando aumentaram as possibilidades de produção e controle dos nanomateriais, dado que os mesmos apresentam elevadas áreas superficiais, característica fundamental para fenômenos fotocatalíticos. Atualmente, existem diferentes métodos de produção de nanomateriais semicondutores para serem aplicados em sistemas fotocatalíticos.⁶

Devido à sua abundância, fácil obtenção, diferentes possibilidades de confecções, com metodologias simples e, principalmente, elevada estabilidade química, o dióxido de Titânio (TiO_2) é um dos materiais semicondutores mais investigados em aplicações fotocatalíticas. A principal limitação do TiO_2 para uso em conversão de energia solar é a estreita faixa de absorção

do espectro solar ($\lambda < 410$ nm), consequência do seu elevado *band gap*. Por outro lado, a capacidade de obtenção de estruturas repetidas em nanoescala, adicionada à possibilidade de modificações para correção de alguns aspectos das limitações do TiO₂ puro, tem permitido o uso cada vez mais frequente desse material em aplicações fotocatalíticas utilizando a radiação solar.⁷

Em colaboração com outros pesquisadores, estudamos sistemas para otimizar o TiO₂ quanto a melhoras no desempenho fotocatalítico e fotoeletroquímico. Por exemplo, através do carregamento com nanopartículas de Platina (NPs de Pt), obtém-se uma melhora na eficiência quântica do TiO₂ em comprimentos de onda correspondente ao ultra-violeta.⁸ Ou ainda, através do carregamento da superfície do TiO₂ com nanoestrutura de CdSe foi possível mostrar uma expansão para o espectro visível na atividade fotoeletroquímica.⁹ Através de carregamento com NPs de ouro (NPs de Au) foi identificada um aumento na atividade fotocatalítica do TiO₂.¹⁰ Foi estudado o carregamento com NPs de Au usando dois métodos físicos, implantação iônica e DC Magnetron Sputtering, onde os sistemas obtidos através dessas técnicas apresentaram diferença na atividade fotocatalítica e na estabilidade temporal dos dispositivos.¹⁰ A causa das diferenças merecem uma maior investigação.

2. OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo produzir e estudar materiais semicondutores à base de nanotubos de TiO_2 (NTs de TiO_2) modificados com carregamento de nanopartículas de ouro (NPs de Au) por dois métodos físicos: implantação iônica e pulverização catódica (DC Magnetron Sputtering). Pretende-se investigar estes sistemas, para uso em processos fotocatalíticos visando a produção de H_2 . Estudando-se detalhadamente os mecanismos físicos referentes à estrutura, morfologia, química de superfície, propriedades óptica e estabilidade temporal quando aplicados na produção fotocatalítica de H_2 com glicerol como agente de sacrifício.

3. PRODUÇÃO FOTOCATALÍTICA DE H₂: UMA REVISÃO

Os processos de produção de Hidrogênio (H₂) por meio de divisão de água, através da radiação solar, geralmente podem ser classificados em 3 tipos.¹¹ **i)** *Thermochemical water splitting*, ou seja, separação da água por rota termoquímica. Esse princípio utiliza concentradores de radiação solar para atingir temperaturas típicas, cerca de 2000 °C, gerando energia (calor) para executar a reação da separação da água na presença de um catalisador. **ii)** *Photobiological water splitting*, separação da água através de sistemas biológicos sob incidência da luz solar. **iii)** *Photocatalytic water splitting*, separação da água em processos fotocatalíticos. A separação fotocatalítica da água é uma tecnologia promissora para produzir hidrogênio "limpo". Essa técnica apresenta vantagens em relação às técnicas de separação da água termoquímicas (i) e fotobiológicas (ii), como por exemplo: baixo custo do processo, a capacidade de produzir H₂ separado do Oxigênio (O₂) durante a reação e a possibilidade de desenvolvimento de reatores adequados para aplicações de pequeno porte.¹¹ Dessa forma, a técnica fotocatalítica (iii) para produção de H₂ "limpo" proporciona um forte potencial de mercado.

Em geral, uma reação fotocatalítica para produção de hidrogênio (H₂) através da "quebra" da molécula da água (water splitting) pode ser classificada em 2 tipos: (1) reações em células fotoeletroquímicas e (2) reações autônomas em células fotoquímicas.⁴ Para contextualizar os principais aspectos investigados e abordados nesse trabalho, a revisão bibliográfica inicia com uma breve apresentação dos princípios básicos de funcionamento para a possibilidade de aplicação dos dispositivos em sistemas autônomos (tipo 2). Na sequência da revisão são apresentadas as otimizações de materiais, através da adição de Au, para processos fotocatalíticos.

3.1 ASPECTOS GERAIS DA PRODUÇÃO FOTOCATALÍTICA DE H₂.

A ideia de construir um dispositivo artificial capaz de converter energia solar, imitando a conversão da fotossíntese natural, em uma outra forma de energia é uma importante força motriz na busca por fontes alternativas de energia.⁴ Transformar a energia solar através de reações induzidas pela luz, provocando a divisão da molécula da água em H₂ e O₂, ou a divisão de outro composto orgânico é um processo análogo à fotossíntese. Utilizando um material semicondutor, é possível construir um dispositivo para converter a energia luminosa em outro

produto energético, como por exemplo, fontes estocáveis de energia (gases). Os dispositivos que transformam energia solar em energia química através de processos fotoquímicos induzidos por luz (radiação solar) são comumente conhecidos como dispositivos fotocatalisadores.

A produção de H_2 e O_2 através da separação completa da molécula da água é comumente chamada de processo de “*overall water splitting*”. Durante as últimas décadas, vários materiais fotocatalisadores foram desenvolvidos para construção de dispositivos para separar a água em H_2 e O_2 sob radiação do ultra violeta (UV) e também sob radiação do visível.³ Até o momento a máxima eficiência quântica alcançada na produção de H_2 foi de 90% através do uso de ZnS sob radiação UV,¹² sob iluminação do visível a máxima eficiência quântica na produção de H_2 ainda não superou os 10%.³ Um número elevado de fotocatalisadores têm sido propostos como potenciais candidatos para a produção de H_2 via a quebra da molécula da água, por outro lado, um material satisfatório, com estabilidade temporal e que funciona eficientemente sob luz visível ainda deve ser concebido. É fundamental o desenvolvimento de fotocatalisadores eficientes, preferencialmente, no intervalo do espectro de radiação eletromagnética correspondente ao visível, pois esse representa, praticamente, cerca da metade da energia solar disponível sobre a superfície do planeta Terra. A Figura 2 mostra o espectro solar e as máximas eficiências possíveis para os processos fotocatalíticos para separação da água (water splitting), em relação os intervalos de comprimento de onda da radiação que chega na superfície do planeta Terra.

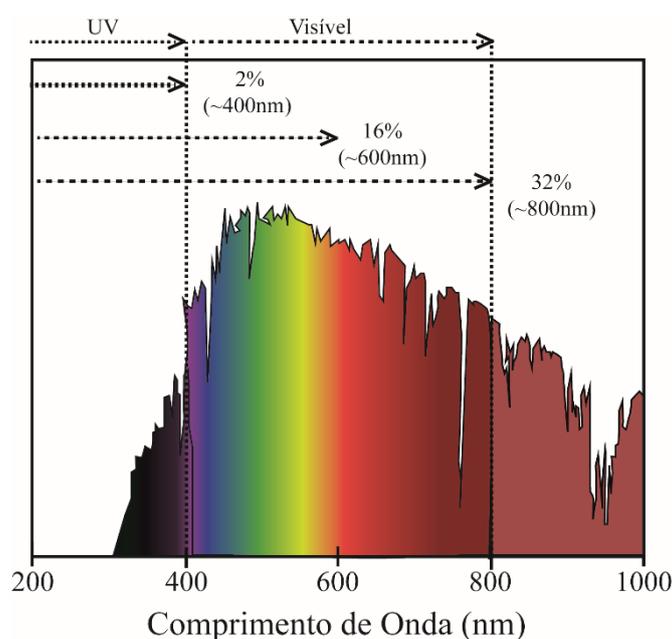


Figura 2: Espectro solar e eficiência de conversão de luz solar máxima para a reação de water splitting com 100% de eficiência quântica. Traduzida e adaptada de Ryu Abe.¹³

Mesmo se toda a radiação UV, até 400 nm, for utilizada (eficiência quântica de 100%), a eficiência de conversão de energia solar seria apenas de 2%. No entanto, se fosse utilizada a radiação visível, até 600 nm, a eficiência pode aumentar mais 16%. Uma melhora ainda maior se estender o intervalo, até 800 nm, isto daria um adicional de mais 32% na eficiência.¹³

Devido à alta estabilidade química, o baixo custo e a grande variedade de rotas simples de sínteses, o dióxido de titânio (TiO₂) nanoestruturado é um dos materiais semicondutores mais investigados em aplicações fotocatalíticas. Apesar da eficiência baixa do TiO₂ no processo de “*overall water splitting*”, esse semicondutor apresenta uma série de possíveis reações fotoquímicas que podem ocorrer em sua superfície mantendo sua estabilidade. Os tipos de reações dependem de uma variedade de fatores. A presente revisão está focada nos aspectos relativos ao uso do TiO₂ associado a nanopartículas de Au (NPs de Au) para otimização em processos fotocatalíticos para *overall water splitting*.

3.1.1 Princípios básicos para a produção fotocatalíticas de H₂.

A fotocatalise é uma reação química que ocorre na interface entre a superfície de um semicondutor com outra fase líquida ou gasosa. As reações fundamentais para ocorrência do fenômeno de fotocatalise são as reações redox promovidas pelos portadores de carga “fotogerados” devida à absorção da radiação pelo semicondutor. A transferência dos portadores de carga (par elétron buraco) “fotogerados” da superfície do semicondutor para as espécies químicas é o que promove o fenômeno fotocatalítico. Diferente das células fotoeletroquímicas (PEC), que além do semicondutor utilizam um potencial externo para o funcionamento, em processos fotocatalíticos o semicondutor é responsável por todo o processo (*overall water splitting*). Esses sistemas são chamados de autossuficientes ou dispositivos autônomos.

A fotocatalise ocorre em três passos principais: **(i)** absorção de fótons com energias superiores a banda proibida (“*band gap*”) do semicondutor, conseqüentemente à produção de pares elétrons (e⁻) e buracos (h⁺) no semicondutor; **(ii)** separação da carga seguida da migração da carga para a superfície do semicondutor; **(iii)** as reações químicas na superfície. A Figura 3 (a) mostra um desenho esquemático dos passos principais do mecanismo fotocatalítico para produção gasosa de H₂ e O₂ em uma nanoestrutura.

Quando um fotocatalisador é usado para a separação da água para produzir H₂ as energias respectivas as bandas do semicondutor devem cumprir certas condições. A energia mínima (parte inferior) da banda de condução deve ser mais negativa, se comparada ao potencial de redução da água. A energia máxima (topo) da banda de valência deve ser mais

positiva comparada ao potencial de oxidação da água. A Figura 3 (b) mostra as condições de energia de bandas do semiconductor para promover as reações de redução (nas bandas de condução) e oxidação (na banda de valência). A Figura 3 foi traduzida e adaptada de Ryu Abe.¹³

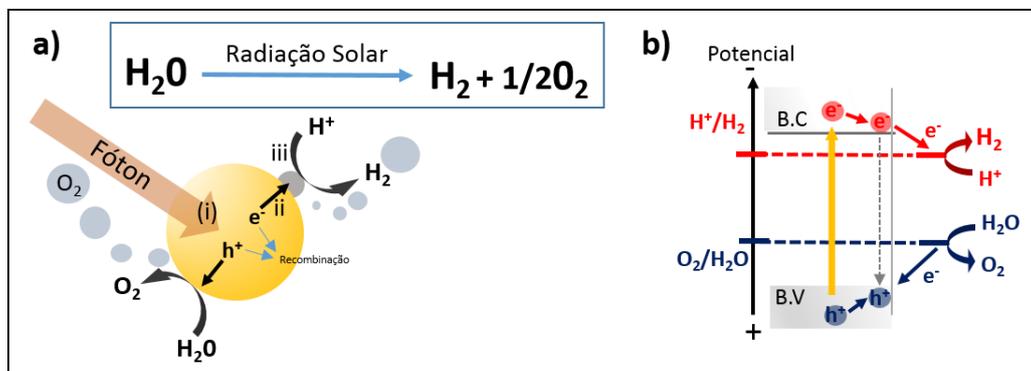


Figura 3: Desenho esquemático. Em (a) representação da seqüência dos passos i, ii e iii para o mecanismo básico de uma reação fotocatalítica em uma nanoestrutura. Em (b) esquema comparativo entre a estrutura de bandas de um semiconductor e as energias mínimas para o processo de *overall water splitting*.

A quantidade total de H_2 gerado depende da quantidade de portadores de carga (par elétron buraco) fotogerados que chegam na interface entre a solução e o fotocatalisador com capacidade de reduzir e oxidar a água. A eficiência do processo está relacionada à capacidade da transferência da carga do semiconductor para a solução. Dessa forma quanto maior o tempo de vida dos portadores de carga (par elétron buraco) menor é a taxa de recombinação do par, consequentemente, maior eficiência no processo.³

Levando em consideração o mecanismo básico e os processos individuais de separação da água, via processo fotocatalítico, existem duas condições fundamentais para o desenvolvimento de um fotocatalisador apropriado e de alta eficiência para aplicação com o uso da radiação solar: (1) o semiconductor utilizado deve ter uma energia de separação entre as bandas “gap” (E_g) suficientemente estreita ($1,23 \text{ eV} < E_g < 3,0 \text{ eV}$). A estrutura de bandas de energia deve estar posicionada adequadamente, ou seja, o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução devem estar posicionados de modo a possibilitar a oxidação e redução da água, respectivamente. (2) os portadores de carga gerados através da absorção da radiação (par elétron buraco) pelo semiconductor devem ser separados de forma eficiente, a fim de evitar ao máximo a recombinação. Além desses dois fatores, o semiconductor deve ter elevada área superficial e apresentar estabilidade temporal (ser quimicamente estável).

Devido a estas condições fundamentais para ocorrer as reações fotocatalíticas ainda podemos destacar algumas limitações do uso do TiO_2 . A primeira está relacionada ao gap do TiO_2 , que é aproximadamente igual a 3,0 eV. Assim, esse material é capaz de absorver radiação somente em comprimentos de onda menores que 420 nm; logo, tem forte limitação para processos que utilizam radiação solar. A segunda limitação está relacionada ao tempo de vida dos portadores de carga. O tempo de vida dos portadores deve ser suficiente para que as reações catalíticas de redução e oxidação vençam a competição com a recombinação do par elétron-buraco.

Nos últimos anos, várias propostas para modificação e otimização, a partir do TiO_2 puro, foram apresentadas na literatura. Se destacam a dopagem com elementos metálicos e não metálicos, impregnação com partículas metálicas (co-catalisadores), carregamento com sensibilizantes e o uso de agentes de sacrifício para otimização e viabilidade do processo de produção de H_2 através do “overall water splitting”.

Recentemente tem sido cogitado o uso das NPs de Au em TiO_2 , que é o objetivo deste trabalho. As NPs de Au podem ser interessantes, pois além de servirem como co-catalisadores metálicos, aumentando a eficiência nos processos fotocatalíticos, as NPs de Au apresentam o fenômeno de ressonância de plasmon de superfície localizado (Localized Surface Plasmon Resonance - LSPR), que será descrito mais adiante.

3.2 O USO DE NANOESTRUTURAS DE OURO.

É adequado mencionar que além do uso de NPs de Au para efeitos de modificação do TiO_2 visando fotocatalise, esta configuração tem sido fortemente investigada em diferentes fenômenos de várias áreas do conhecimento, como, por exemplo: Em circuitos integrados, onde as NPs são utilizadas como “tintas” condutoras para impressão dos micro e até nanocircuitos.¹⁴ Na terapia fotodinâmica as NPs de Au são utilizadas para produzir calor quando irradiadas com radiação infravermelho próximo.^{15,16} As NPs de Au também podem atuar como libertadores de agentes terapêuticos, onde os mesmos podem revestir a superfície das NPs e devido à grande área superficial em relação ao baixo volume permite que a sua superfície possa ser revestida com centenas de moléculas terapêuticas, incluindo, agentes de direcionamento.^{17,18,19} As NPs de Au também podem ser aplicadas em uma variedade de sensores, por exemplo, um sensor colorimétrico.²⁰ NPs de Au podem ser utilizadas como substratos para espectroscopia Raman, para permitir a medição de energia vibracional de ligações químicas. Esta estratégia também pode ser utilizada para a detecção de proteínas,

poluentes, e outras moléculas livre de marcadores. Devido à sua capacidade de dispersar a luz, elas podem produzir uma variedade de cores interessantes sob microscopia de campo escuro. Além disso, as NPs de Au são relativamente densas, tornando-as úteis como sondas para microscopia eletrônica de transmissão. As NPs de Au também são usadas em diagnósticos, por exemplo, na detecção dos biomarcadores no diagnóstico de doenças cardíacas, câncer e agentes infecciosos.²¹ Em catálise, as NPs de Au são usadas como catalisadores em diversas reações químicas. A superfície das NPs de Au pode ser usada para a oxidação seletiva ou em certos casos, a superfície da NPs pode reduzir uma reação.²²

3.1.1 NPs de Au em TiO₂ para otimizá-lo para uso em processos fotocatalíticos.

Nos processos tradicionais de dopagens de semicondutores, uma adição substitucional de uma impureza altera a estrutura de bandas do semicondutor e conseqüentemente aumenta o número de portadores de carga, podendo expandir a faixa de absorção da radiação. Diferente da dopagem, os processos de carregamento com NPs (decoração, impregnação), as NPs são formadas na superfície e/ou “enterradas” na estrutura do material semicondutor. Como visto nos itens anteriores, os processos fotoquímicos ocorrem na interface entre o semicondutor e o eletrólito assim, o uso das NPs de Au traz três principais fatores: i) apresentam comportamento de co-catalisadores metálicos; ii) apresentam influência na absorção de luz devido ao fenômeno de LSPR e iii) as NPs de Au podem servir como centros espalhadores da radiação aumentando o caminho óptico e dessa forma, aumentando também o aproveitamento (absorção) de um maior número de fótons pelo semicondutor, e assim tornando os processos mais eficientes.

Referente ao primeiro fator, alguns trabalhos apresentam as influencias das NPs de Au de maneira semelhantes as influências de outras nanopartículas metálicas, como por exemplo, as NPs de Pt e Ag. Servindo como co-catalisadores os metais adicionados na superfície do semicondutor funcionam como “armadilhas” para os elétrons fotogerados. Dessa forma as NPs metálicas aumentam a eficiência em processos fotocatalíticos. Verificamos que utilizadas como co-catalisadores em NT’ de TiO₂ as NPs de Pt aumentam a eficiência quântica aparente em processos fotocatalíticos.⁸ Outros autores apresentam resultados similares para a eficiência de produção de H₂ ou na fotodegradação de corantes quando “carregados” com metais nobres.

O aumento na eficiência fotocatalítica pode, então, ser descrito como: quando o metal entra em contato superficial com o TiO₂ ocorre um equilíbrio entre o nível de Fermi da NPs de metal com o semicondutor TiO₂ aparecendo uma região de depleção no TiO₂ (uma declividade

na estrutura de bandas), conforme pode ser observado no esquema da Figura 4.²³ Dessa forma os elétrons, gerados pela absorção de fótons pelo semiconductor, ficam aprisionados nas NPs metálicas. Conseqüentemente, o tempo de vida do elétron aumenta reduzindo a velocidade do processo de recombinação par elétron buraco. Como essas NPs metálicas estão em contato com a solução, elas servem como sítios ativos e por conseqüência elevam a eficiência no processo de redução do H⁺. Interpretando apenas dessa forma a adição das NPs metálicas não são responsáveis pela absorção da radiação (luz) e assim não alteram a faixa de absorção do semiconductor.²³ Existe uma relação entre tamanho, morfologia, distribuição e localização das partículas metálicas em função do aumento de eficiência fotocatalítica.²⁴

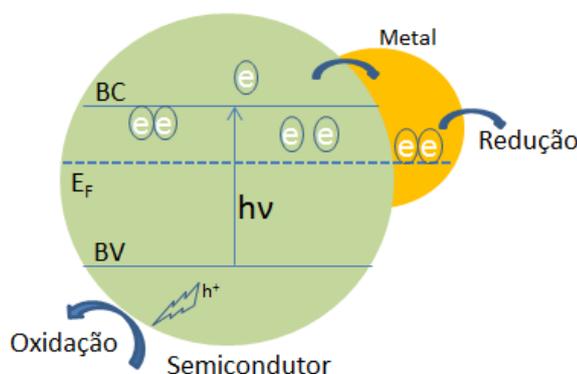


Figura 4: Modelo da estabilização do elétron foto-gerado em um semiconductor fotocatalítico com sítios metálicos na superfície.²³

Quanto à contribuição das NPs de Au no que se refere ao fenômeno de LSPR, fator ii citado anteriormente, ainda não existe na literatura um consenso pleno sobre a influência e contribuição do fenômeno em processos fotocatalíticos.

O fenômeno (*LSPR*) foi proposto inicialmente pelo trabalho pioneiro de Ritchie na década de 1950.²⁵ Por outro lado, as investigações da interação da radiação (luz) com partículas metálicas iniciaram ainda na metade do século XIX por Michael Faraday.²⁵ No início do século XX, em 1908, Gustav Mie encontrou uma solução analítica satisfatória para a interação das ondas eletromagnéticas de Maxwell com partículas metálicas esféricas.²⁶

Plasmons de superfície (SP) são ondas eletromagnéticas que se propagam ao longo da superfície de um condutor, normalmente um metal. Estas são essencialmente ondas de luz “presas” (absorvidas) na superfície por causa da sua interação com os elétrons livres do condutor. Quando um plasmon de superfície limita-se a uma partícula de um tamanho comparável ao comprimento de onda da luz, os elétrons livres da partícula participam

coletivamente da oscilação e o fenômeno passa a ser denominado como plasmon de superfície localizada (LSP). O fenômeno LSP tem dois efeitos importantes. Primeiro, campos elétricos perto da superfície da partícula são reforçados. Sendo a intensidade do campo maior na superfície e reduzindo com a distância da superfície. Em segundo lugar ocorre a extinção da radiação eletromagnética (extinção óptica) na partícula. Essa extinção tem um máximo de intensidade na frequência de ressonância de plasmon, que em nanopartículas de Au ocorre em comprimentos de onda correspondente ao espectro visível. A posição espectral do máximo de extinção depende do índice de refração do meio ao qual a partícula está envolvida.²⁷ Para processos fotoquímicos, um dos aspectos atraentes do fenômeno LSPR é a maneira como ele pode influenciar nas reações fotocatalíticas.

Hua Wang et al²⁸ atribuem a melhora fotocatalítica ao aumento do campo elétrico localizado na superfície do TiO₂, devido ao efeito plasmônico das NPs de Au. As curvas características de intensidade de corrente versus diferença de potencial (curvas $i \times v$) mostram que as nanoestruturas de TiO₂ puro (livre de NPs de Au) apresentaram maior intensidade de fotocorrente no ultravioleta (UV), quando comparado com as nanoestruturas carregadas com NPs de Au. Por outro lado, iluminando somente com o visível ($\lambda > 400$ nm) as amostras carregadas com Au apresentaram uma intensidade de corrente significativamente maior quando comparadas ao comportamento das amostras de TiO₂ puro.

Zhenfeng Bian et al²⁹ também relataram uma expansão no espectro de absorção da radiação de dispositivos à base de meso cristais de TiO₂ impregnados com Au. Além da expansão no espectro ocorreu um aumento na fotoatividade. Esse aumento foi justificado pelo retardo significativo na taxa de recombinação dos elétrons produzidos no Au devido ao fenômeno de SPR e ejetados (transferidos) eficientemente para superfície do TiO₂.

Zhi Wei Seh, et al³⁰ apresentaram, através de uma simulação que o efeito da ressonância de *plasmon* resultante apresenta uma forte dependência do tamanho, da morfologia e, principalmente, dos respectivos meios dielétricos cujo as partículas de Au estão envolvidas.

Ying-Chih, Pu et al³¹ relataram recentemente um aumento na fotoatividade tanto na região UV quanto na região do visível, em eletrodos a base de nanofios de TiO₂ decorados com diferentes tipos de nanoestruturas de Au. A melhora da fotoatividade foi atribuída, principalmente, ao efeito de amplificação do campo elétrico localizado e geração de elétrons quentes devido às excitações LSPR nas nanoestruturas de Au.

A associação do efeito LSPR com a possibilidade de excitação de elétrons quentes, aumenta a capacidade do material em absorver a radiação eletromagnética na região do visível, onde o TiO₂ puro tem baixa, ou nenhuma atividade.^{32,33} Assim, vários trabalhos mostram que

é possível expandir a fotoatividade da região do UV para a região do espectro visível em fotoeletrodos semicondutores à base de TiO_2 através da decoração (carregamento) com NPs de Au. A Figura 5 (a) mostra o esquema do modelo apresentado por Zhi Wei Seh et al do efeito plasmônico. A figura 5 (b), reproduzida integralmente do trabalho de Ying-Chih, Pu et AL mostra a influência na morfologia das nanoestruturas de Au no fenômeno SPR através de ensaios de fotoatividade via as medidas de Eficiência de conversão de fóton incidente (IPCE).

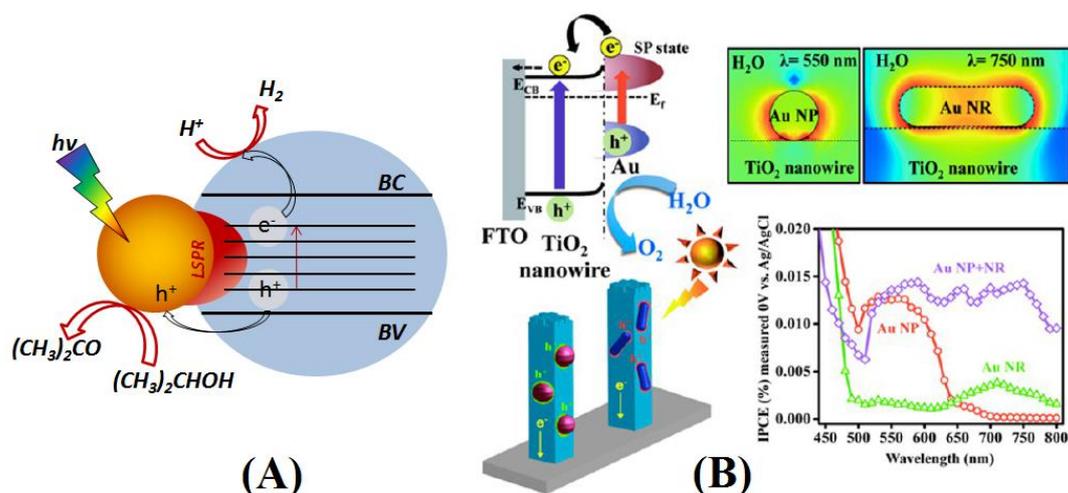


Figura 5: Em (a) Modelo da excitação de plasmon em nanopartícula de Au e em (b) a influência da morfologia das nanoestruturas no fenômeno de SPR e na fotoatividade dos fotoeletrodos.

Por último, nesta revisão, cabe mencionar que a estabilidade temporal dos dispositivos é um aspecto, talvez o mais importante, que deve ser investigado para viabilizar o uso do dispositivo em aplicações reais. Não é objetivo desse trabalho estudar e discutir detalhadamente os vários fatores que determinam a estabilidade ao longo do tempo do material, em um eventual e completo dispositivo final. Apenas para trazer um panorama atualizado sobre a estabilidade temporal do TiO_2 com NPs de metais compilamos na Tabela 1, alguns trabalhos atuais da literatura sobre o tema.

Tabela 1: Trabalhos que investigaram a estabilidade temporal dos dispositivos.

Sistema Fotocatalítico	Método de Carregamento com Au	Tamanho NPs metálicas (nm)	Reação Fotocatalítica	Teste de Estabilidade temporal	Ref
TiO ₂ /Au	Deposição por precipitação (HAuCl ₄)	3	Produção de H ₂ . Usando solução de água e hidrazina.	TiO ₂ /Au se manteve estável por 32h	34
NT ^s de TiO ₂ carregados com Au	Redução química assistida por microondas (HAuCl ₄)	-	fotoeletrodegradação do azul de metileno (MB)	Não foi observado nenhuma redução na atividade nos 4 ciclos de 6h.	35
Monólitos de TiO ₂ com Au e In (Au-In/TiO ₂)	Metodo de sol-gel e then dip-coated Au-In/TiO ₂	-	-	Perda de atividade no terceiro processo.	36
Nanocompositos de M@TiO ₂ (M = Au, Pd, Pt) Coreshell.	Tratamento hidrotérmico (TiF ₄) Percursos Solução coloidal de metais nobres (HAuCl ₄ , H ₂ PtCl ₆ , or H ₂ PdCl ₄)	5-50 nm	Degradação Fotocatalítica de Rhodamine B (RhB) no UV e no Visível.	Repetição de 5 ensaios de 1,7 horas. M@TiO ₂ coreshell protegeu o metal P25 Puro (5 x 5h) mudou a capacidade de degradar	37
Nanotubos de haloisita (N- HNTs)	Nanopartículas de metais nobres im situ (Rh NPs, Pt NPs, Pd NPs)	1,5 nm	redução catalítica de composto aromático	Não mostrou alteração evidente após cinco ciclos de 600s de reação catalíticas	38
Camada de tipo sanduíche TiO ₂ -1 % em peso de Au @ TiO ₂ / Al ₂ O ₃ / Cu ₂ O	partículas de metal Au foram sintetizados usando sementes mediada	Partículas de Au de 37 , 70, 100 e 120 nm e filme fino de Cu ₂ O	PEC- Solução aquosa contendo 0,1M de Na ₂ SO ₄ em pH 8.5	Estabilidade em 5 horas de ensaio	39
Nanorod de Au verticais	Deposição por electron-beam. Eletrodeposição em poros de alumina como templates.	Nanorod de Au com diâmetros de (90–100 nm)Diferentes espessuras para de TiO ₂ (5–20 nm) e de NPs de Pt (2 nm)	Solar water splitting em solução de 1M de Borato de Potássio (pH 9,6). Várias condições de iluminação	Apresentou estabilidade em 11 ensaios sequências de 6 h.	40
Nanofios de Silício e Hematita decorados com NP ^s de Au	etching eletrolítico Decomposição térmica HAuCl ₄	-	Fotoeletrodos aplicados em PEC em solução aquosa de fosfato de Sódio	Apresentou estabilidade em 24 h de operação.	41
Nanoesferas de TiO ₂	TiO ₂ por processo hidrotérmico. Nanopartículas de Au preparado in situ com TiO ₂	Tamanho das NPs de Au e espessura das casca respectivamente. ~115 nm (250 nm); 90 nm (200 nm) e 65 nm (150 nm) e 40 nm (100 nm)	Fotocatálise (water splitting) solução de água e 10% de metanol como agente se sacrificio.	Se manteve estável em três ciclos de duas horas cada.	42

3.2 PROCESSOS PARA OBTENÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE OURO

A capacidade de produzir nanopartículas metálicas por métodos físicos, como por exemplo, Implantação Iônica, vem sendo intensamente investigada nas últimas décadas. Os métodos físicos são diferenciados quanto ao controle de pureza, controle de quantidade e estabilidade das NPs formadas comparadas às rotas de síntese tradicionais. Nos últimos anos, a técnica de Magnetron Sputtering também vem sendo utilizada para produção de nanopartículas.^{8,9,43,44,45}

O objetivo desse trabalho é comparar a diferença entre as propriedades das NPs de Au em NT de TiO₂ formadas através das técnicas de DC Magnetron Sputtering e Implantação Iônica. Dessa forma os materiais formados, possivelmente apresentem comportamentos diferentes. Para facilitar a comparação da formação das NPs de Au entre as técnicas os subitens a seguir apresentam, sucintamente, as características (aspectos) fundamentais das técnicas.

3.2.1 Implantação iônica.

A implantação de íons é uma técnica utilizada para introduzir átomos com quantidades bem definidas e controladas em um material sólido (matriz sólida). Basicamente a técnica consiste de uma fonte de íons alimentada por um gás ou vapor contendo o elemento químico que desejasse implantar na matriz sólida. Através de uma descarga elétrica uma fonte ioniza o gás, que é extraído de um orifício por meio de um campo elétrico, produzindo assim um feixe de íons. O feixe de diferentes íons passa por um seletor de massa que na saída produz um feixe de íons constituído de um único tipo de elemento químico.⁴⁶

Após o feixe de íons puro é acelerado por campos eletrostáticos até atingir a energia desejada e para que a implantação iônica ocorra uniformemente em uma superfície (área) e não em um único ponto, o feixe de íons sofre as deflexões “varreduras”, nos eixos x e y.⁴⁶

A matriz sólida (amostra) está posicionada no interior de um copo de Faraday de modo que os íons (corrente) sejam contados de forma precisa (melhor do que 2%) e com isso podemos determinar a dose de implantação (por unidade de área).⁴⁶

Os íons ao incidir na matriz penetram no material interagindo com os elétrons e com os núcleos dos elementos presentes no alvo. A natureza da interação do íon com a matéria depende de alguns parâmetros, como por exemplo, a energia dos íons, massa do íon, a composição e estrutura da matriz (alvo). De uma forma geral, os efeitos resumem-se a colisões elásticas e

inelásticas, ao nível nuclear e eletrônico. Essas colisões causam transferência de momentum e de energia, fazendo que através das sucessivas colisões o íon perca totalmente sua energia. A variação (perda) de energia resultante, pode de modo geral, ser descrita como

$$\frac{dE}{dx} = \left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{eletrônico}} + \left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{nuclear}}$$

onde os subscritos são as perdas de energia relativa as interações eletrônicas e a perda de energia via interações nucleares.⁴⁷ A contribuição dos diferentes mecanismos de interação para a perda de energia dos íons, depende da energia dos íons incidentes. Quando a energia dos íons é menor que 25 keV a perda de energia predominante é nuclear, devido as colisões elásticas com os núcleos. Quando a energia dos íons é superior a 200 keV as colisões inelásticas passam ser predominante e assim a principal perda de energia é através das interações eletrônicas. Quando os íons apresentam energias intermediárias (25 keV á 200 keV) a perda de energia ocorre pelas duas naturezas de interação. Os cálculos das perdas de energia nessa faixa são mais complexo e são baseados através de compilações de dados experimentais. Figura 6 mostra as contribuições nuclear e eletrônica para perda de energia do íon incidente em função da energia do íon.

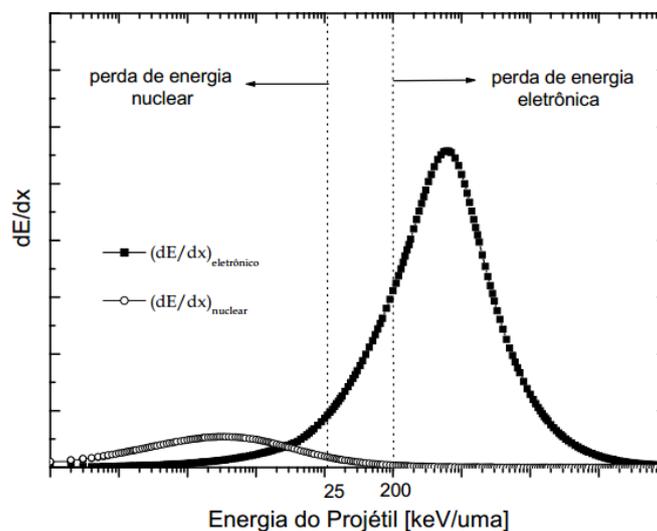


Figura 6: Perda de energia em função da energia do íon (projétil) incidente.⁴⁸

Essas interações dos íons com a matéria resultam em uma distribuição estatística para a posição final dos íons. Em primeira aproximação a distribuição resultante é uma Gaussiana. Essa gaussiana é descrita por uma mediana, chamada de alcance médio, um desvio padrão vertical, e um desvio padrão lateral. Ao longo do caminho percorrido pelo íon, são criados

vários defeitos e de forma randômica. Se a energia do íon for maior que a energia de ligação do átomo da matriz o átomo é arrancada da sua posição, resultando em um defeito pontual.⁴⁶

3.2.2 Deposição Física a Vapor: Pulverização Catódica (Sputtering)

A técnica de pulverização catódica (sputtering) é uma técnica de deposição física a vapor (PVD) que consiste em um “bombardeamento” de íons inertes e pesados em um alvo. Para efetivar esse processo é necessária uma câmara acoplada a um sistema de vácuo, onde seja possível controlar a pressão (pressão de base entre 10^{-4} mbar em sistemas simples e até 10^{-9} mbar em câmaras sofisticadas). A pressão de trabalho é um parâmetro fundamental no controle de taxa de deposição e formação dos filmes. Inserindo-se um gás, normalmente Argônio, é possível obter íons através de uma fonte de tensão contínua (CC) ou através de uma fonte de rádio frequência (RF). O alvo é conectado ao cátodo da fonte enquanto o ânodo é ligado na câmara ou no porta amostras. O processo de sputtering inicia quando é aplicada uma diferença de potencial (ddp) entre o cátodo e o ânodo produzindo um campo elétrico suficiente para ionizar o gás inerte (formação do plasma) e acelerá-los contra o alvo. Em processos de Sputtering a ddp aplicada da ordem de centenas de Volts (100 V – 500 V) é um dos parâmetros para controle de taxa de deposição. A transferência de momento entre os íons do gás e o alvo resulta em ejeção de átomos ou aglomerados de átomos (clusters) do material do alvo (com energias que variam de unidades de elétron volts (eV) a centenas de eV. Esses átomos formam uma “nuvem” pulverizando a superfície das amostras.⁴⁹ A Figura 7 mostra um típico esquema ilustrativo do processo de sputtering.

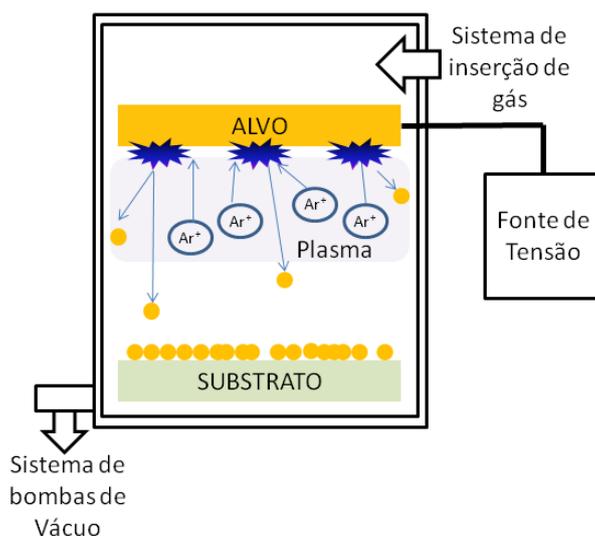


Figura 7: Desenho esquemático de um equipamento de sputtering

Alguns trabalhos mostram algumas vantagens da técnica de sputtering como rota alternativa às rotas químicas na formação de estruturas específicas, como por exemplo, formação de partículas de Seleneto de Cádmio ($CdSe$), nanopartículas de Platina (Pt) e nanopartículas de Au em nanotubos de dióxido de titânio (NT de TiO_2). Uma das limitações da técnica de Sputtering é a própria natureza de uma pulverização. As estruturas produzidas por pulverização ocorrem através do crescimento de camadas sobre uma superfície tendendo à formação de filmes. Dispositivos fotocatalisadores assim produzidos são chamados de filmes finos automontados. Essa característica possibilita a produção de filmes em janelas e aquários inteligentes, onde a superfície do vidro é constituída com uma película fotocatalisadora ou autolimpante. Outros autores mostram a viabilidade da formação e controle das nanopartículas de Au (NP de Au) em líquidos iônicos através dessa técnica. Como grande parte dos dispositivos catalisadores são industrializados e consumidos na forma de pó essa técnica exige de certas metodologias para tal.

Recentemente Dario et al desenvolveram um equipamento de deposição com uma tecnologia de utilizar substratos em pó e depositar nanopartículas homogeneamente em todo o pó. Maiores detalhes do processo de sputtering e das variações utilizadas nessa técnica podem ser encontradas nas referências.⁵⁰

4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

4.1 OBTENÇÃO DOS NANOTUBOS DE TiO₂

Para produzir as amostras semicondutoras, foram confeccionados discos de 30 mm e de 10 mm de diâmetro de titânio (98,6%), com espessuras de 1 e 0,12 mm a partir das chapas comerciais. Os discos de titânio foram lavados com água e detergente neutro, seguido de banho em ultrassom com acetona e posteriormente água deionizada. Para produção das amostras, através do processo de anodização, foi confeccionado um reator de teflon, onde apenas uma das superfícies dos discos de Ti fica exposta a solução de anodização, a outra superfície do disco realiza o contato elétrico com o positivo da fonte de tensão DC. Para o cátodo foi utilizado um disco de Cobre (Cu) de 30 mm de diâmetro. A Figura 8 mostra uma fotografia do sistema que foi construído.

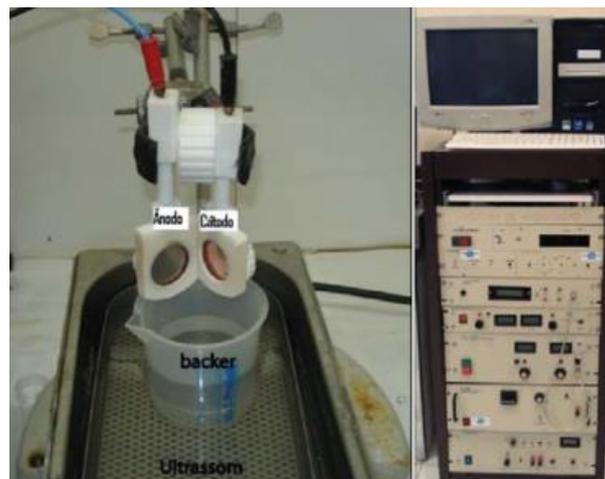


Figura 8: Fotografia do sistema utilizado para anodização. Lado esquerdo a fotografia dos reatores de teflon, lado direito o conjunto de fontes.

Neste reator os nanotubos de dióxido de titânio (NT de TiO₂) foram preparados utilizando uma solução de etileno glicol (Synth) contendo 10% em peso de água deionizada e 0,5% em peso de Sulfeto de Amonia (NH₄F). Maiores detalhes quanto a técnica de anodização e a dependências da formação dos nanotubos de TiO₂ devido aos parâmetros de anodização são encontradas nos trabalhos que seguem.^{10, 51, 52}

Após o processo de anodização as amostras passaram por uma limpeza em banho de ultrassom com água destilada seguida de acetona PA (Synth) em banho de ultrassom.

4.2 ADIÇÃO DE Au NOS NANOTUBOS DE TiO₂

Como mencionado no capítulo 3 a adição de ouro (Au) nas amostras (NT_TiO₂) foi realizada através de dois processos físicos: implantação iônica e DC Magnetron Sputtering.

4.2.1 Adição de Au pela técnica de Implantação Iônica

Para a implantação iônica de Au, foi utilizado o implantador de 500 kV da High Energy Europa do laboratório de Implantação Iônica IF-UFRGS. As implantações foram realizadas a temperatura ambiente, pressão na câmara de implantação da ordem de 4×10^{-6} mbar e corrente do feixe da ordem de μA . Com energias 20 e 40 keV foram implantadas doses de 2×10^{12} íons. cm^{-2} até 1×10^{17} íons. cm^{-2} , sendo as amostras inclinadas de 10° em relação à direção de incidência do feixe de íons.

4.2.2 Adição de Au pela técnica de DC Magnetron Sputtering.

Nas amostras carregadas com NPs de Au por sputtering foi utilizado um equipamento de metalização da Baltech modelo MED 020, localizada no Centro de Microscopia Eletrônica (CME-UFRGS). Os parâmetros utilizados para a deposição foram: pressão de base $2,0 \times 10^{-3}$ mbar, pressão de trabalho $2,0 \times 10^2$ mbar, a potência utilizada para abertura do plasma foi $(13,6 \pm 1)$ W, a diferença de potencial utilizada foi de (340 ± 10) V e a intensidade da corrente elétrica durante o processo foi de (40 ± 4) mA. A distância do alvo e as amostras foi de 7,0 cm. As diferentes quantidades de Au, foram controladas pelo tempo de deposição, com início do mesmo ao abrir-se manualmente o “shutter” que existe no equipamento.

4.3 TRATAMENTO TÉRMICO PARA CRISTALIZAÇÃO E CRESCIMENTO DAS NPS DE AU

Para a cristalização da estrutura do TiO₂, os NTs de TiO₂ foram submetidos a um processo de tratamento térmico em atmosfera ambiente por um período de 3 h a uma temperatura de 400 °C. A taxa de aquecimento foi de 5 °C/min e o tempo de 3 h é contado após a temperatura atingir os 400 °C.

4.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Para realizar um estudo comparativo entre os dispositivos, foi necessário realizar uma sequência de ensaios e análises que envolvem diferentes técnicas de caracterização. As metodologias utilizadas em cada uma das técnicas estão apresentadas conforme os subitens a seguir.

4.4.1 Difração de raios X (XRD)

Para as análises de Difração de Raios X (XRD), para as amostras submetidas a diferentes doses de implantação, foram utilizados dois equipamentos de XRD (difratômetros). i) *X'Pert MRD 500 Philips* instalado no CNANO da UFRGS, operando no modo de reflexão *Bragg-Brentano*, usando radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$), com as análises na região angular entre $15-80^\circ$ utilizando incidência rasante de 2° com passo angular de $0,02^\circ$ e estatística de 20 s por passo; ii) Shimadzu com uma geometria Bragg-Brentano localizado no GEPSI-PUCRS. As medidas foram realizadas com incidência rasante de $1,5^\circ$ com passo angular de $0,02^\circ$ a cada intervalos de 20 s e região angular $2\theta = 20^\circ - 80^\circ$.

A identificação das fases presentes nas amostras foi realizada através do software Crystallographica Search Match, em conjunto com o banco de dados ICSD - PDF2-International Centre For Diffraction Data. Os difratogramas foram analisados a partir de refinamentos de Rietveld utilizando o programa Fullprof.⁵³

4.4.2 Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS)

As medidas de RBS foram realizadas no acelerador Tandetron 3 MV, localizado no Laboratório de Implantação Iônica IF-UFRGS, com feixe de He^+ com energias de 1,2 MeV e de 2,0 MeV. Os detectores posicionados a 15° em relação ao feixe de íons. A quantificação do Au nas amostras foi realizada a partir da comparação entre as amostras e uma amostra padrão com Au implantado com dose conhecida.

4.4.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As análises de MET foram realizadas em um equipamento JEOL JEM1200 EXII operando a 80 kV instalado no Centro de Microscopia, CME da UFRGS. As análises de microscopia de alta resolução foram realizadas no equipamento JEOL 200 kV instalado no Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME) do Laboratório Nacional de Luz Sincrotron

(LNLS) em Campinas-SP. Para as análises (STEM) com imagens de alto contraste em Z foi utilizado o microscópio Titan 300 kV do INMETRO-RJ, utilizando um detector de campo escuro anular de alto ângulo.

4.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises da morfologia e a estrutura de superfície foram realizadas usando o equipamento de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da marca *JEOL* modelo *JSM 6060* instalado no Centro de Microscopia (CME) da UFRGS. Das imagens obtidas foram quantificadas as dimensões dos NTs como a espessura de parede e o diâmetro total. A quantificação foi realizada a partir da média da contagem de aproximadamente 1000 NTs utilizando o software ImageJ.⁵⁴

4.4.5 Espectroscopia de fotoelétrons emitidos por raios X (XPS)

Os espectros de XPS foram obtidos em dois equipamentos convencional equipados com um analisador de energia hemisférico de alta performance: i) equipamento da SPECSLAB II (Phoibos-Hs 3500 1A 50 SPECS, 9 canais) instalado no LNLS, Campinas-SP; ii) equipamento ScientaOmicron equipado com 128 canais individuais de detecção instalado no IFSC-USP. Ambos os equipamentos são equipados do com uma fonte de raios X monocromática (K-Alpha 1486,6 eV). As análises foram realizadas em uma câmara de ultra-alto vácuo pré-evacuada a uma pressão de base de $\sim 10^{-9}$ Pa e durante as medidas á pressão de 10^{-7} Pa. Foram realizadas análises em passos de 0,5 e 0,2 eV para os espectros *survey* e espectros dos elementos individuais (Au, Ti, C e O), respectivamente. A calibração foi realizada através do sinal característico do $Ti_{2p_{3/2}}$, referente ao TiO_2 , no valor de energia de 458,9 eV.⁵⁵ Os espectros foram analisados após a subtração do background usando uma curva de aproximação Gaussiana-Lorenziana para ajuste dos picos através do software CasaXPS.⁵⁶

4.4.6 Espectroscopia de UV-Visível (UV-Vís)

Através das análises de espectroscopia no UV-Visível, utilizando o método de refletância difusa, foi possível obter os espectros de absorção. Os espectros foram registrados em um espectrofotômetro Varian Cary 5000 UV-Visível, do laboratório de Óptica e Laser do IF-UFRGS.

4.4.7 Medidas fotocatalíticas

As medidas fotocatalíticas foram realizadas em um reator fotoquímico desenvolvido no IF-UFRGS. O fotoreator, mostrado na Figura 9, consiste em um recipiente cilíndrico de Teflon de aproximadamente 120 mL com a amostra posicionada a uma distância de 60 mm de uma janela de quartzo com 20 mm de diâmetro. As reações fotoquímicas foram realizadas em água pura e em solução de 50 mL contendo 1,9 M em temperatura de equilíbrio entre 50-55°C. Antes de iniciar o processo fotocatalítico, a solução foi borbulhada em um ciclo de vácuo/Argônio de modo a remover os gases (N_2 , O_2 e traços de outros gases) adsorvidos na solução como preparada. Foi utilizado como fonte de excitação um equipamento (“simulador solar”) da Oriel com potência controlada de 400 W com uma lâmpada de xenônio (Xe) e mercúrio (Hg), posicionado a uma distância de 10 mm da face plana do reator fotoquímico. As produções (evolução) dos gases foram analisadas em função do tempo de exposição à radiação luminosa. Alíquotas de gás foram retiradas periodicamente. A composição gasosa da alíquota foi quantificada através de análises de cromatografia gasosa (CG) utilizando um equipamento da marca Agilent modelo 6820 GC. Para a quantificação do H_2 foi utilizado um detector de condutividade térmica (TCD). Para separação dos gases foi usado argônio (99,999%) como gás de arraste e uma coluna (1,75 m) recheada com peneira molecular de 5 Å.

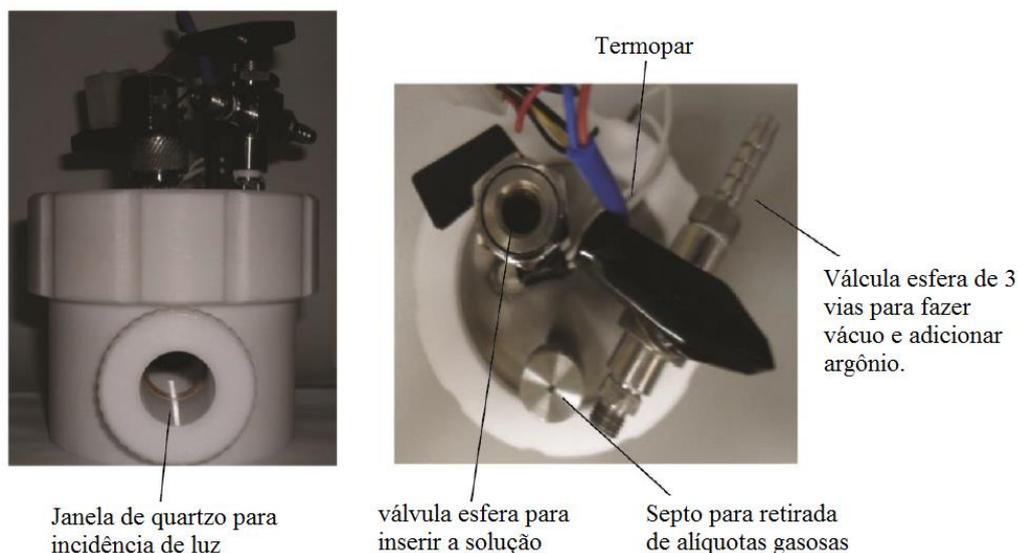


Figura 9: Reator utilizado para os ensaios de fotocatalise.

4.4.8 Estabilidade temporal

A estabilidade temporal na produção de H₂ para as diferentes amostras foi avaliada frente a longos tempos de exposição à radiação. Para a investigação da estabilidade temporal as amostras foram irradiadas ininterruptamente e alíquotas gasosas foram retiradas a cada hora nas primeiras 5 h e nas últimas 5 h totalizando 24 h de irradiação. Em seguida, a solução fotocatalítica é renovada e o processo fotocatalítico é repetido por mais 24 h. Esse procedimento foi realizado por 4 vezes até completar 96 h de exposição à radiação.

4.5 DESCRIÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras produzidas pelo o processo de anodização, cristalizadas e carregadas (impregnadas) com Au por implantação iônica e DC Magnetron Sputtering foram nomeadas através de siglas. Foi utilizada a sigla NT para identificar as amostras de nanotubos de TiO₂ sem adição de Au e sem tratamento térmico. Para a nomenclatura das amostras NT submetidas ao tratamento térmico foi adicionado na sequência da sigla o indicador TT, ficando NTTT. As amostras implantadas com Au foram nomeadas de NT2E12, NT2E13, NT2E14, NT2E15, NT6E15, NT2E16 e NT1E17, representando as doses de $2,0 \times 10^{12}$ íons.cm⁻² a $1,0 \times 10^{17}$ íons.cm⁻², respectivamente. As amostras submetidas à implantação iônica seguidas de tratamento térmico foram nomeadas de NT2E12TT, NT2E13TT, NT2E14TT, NT2E15TT, NT6E15TT, NT2E16TT e NT1E17TT, conforme as doses de $2,0 \times 10^{12}$ íons.cm⁻² a $1,0 \times 10^{17}$ íons.cm⁻², respectivamente. As amostras anodizadas seguidas de tratamento térmico e submetidas a carregamento de Au através de deposição por sputtering foram nomeadas de NTTTSP1s, NTTTSP3s, NTTTSP5s, NTTTSP7s, NTTTSP10s, NTTTSP30s, NTTTSP120s conforme os tempos de deposição de 1 s até 120 s respectivamente. As amostras submetidas a investigação da estabilidade temporal foram nomeadas de NTTT-96h, NTTTSP3s-96h, NT2E16TT-96h, indicando as amostras NTTT, NTTTSP3s e NT2E16TT que passaram pelo ensaio de estabilidade temporal. A leitura da sigla completa mostra a ordem cronológica dos procedimentos realizados. A Tabela 2 resume a nomenclatura utilizada em todas as amostras confeccionadas correlacionando o nome aos processos realizados.

Tabela 2: Relação as condições de processamento das amostras de NTs de TiO₂ e a nomenclatura utilizada no decorrer do trabalho.

Nomenclatura	Amostras TiO ₂	Tratamento Térmico (TT)
NT	Como Anodizada	Não
NTTT	Como Anodizada	Sim
NTTT-96h	Como Anodizada	Sim
Nomenclatura	Dose de Implantação de Au	Tratamento Térmico (TT)
NT2E12	2x10 ¹² íons.cm ⁻²	Não
NT2E12TT	2x10 ¹² íons.cm ⁻²	Sim
NT2E13	2x10 ¹³ íons.cm ⁻²	Não
NT2E13TT	2x10 ¹³ íons.cm ⁻²	Sim
NT2E14	2x10 ¹⁴ íons.cm ⁻²	Não
NT2E14TT	2x10 ¹⁴ íons.cm ⁻²	Sim
NT2E15	2x10 ¹⁵ íons.cm ⁻²	Não
NT2E15TT	2x10 ¹⁵ íons.cm ⁻²	Sim
NT6E15	6x10 ¹⁵ íons.cm ⁻²	Não
NT6E15TT	6x10 ¹⁵ íons.cm ⁻²	Sim
NT2E16	2x10 ¹⁶ íons.cm ⁻²	Não
NT2E16TT	2x10 ¹⁶ íons.cm ⁻²	Sim
NT1E17TT	1x10 ¹⁷ íons.cm ⁻²	Sim
NT2E16TT-96h	2x10 ¹⁶ íons.cm ⁻²	Sim
Nomenclatura	Tempo de deposição de Au (Sputtering)	Tratamento Térmico (TT)
NTTTSP1s	1s	Sim
NTTTSP3s	3s	Sim
NTTTSP5s	5s	Sim
NTTTSP7s	7s	Sim
NTTTSP10s	10s	Sim
NTTTSP30s	30s	Sim
NTTTSP120s	120s	Sim
NTTTSP3s-96h	3s	Sim

5. RESULTADOS

5.1 ANODIZAÇÃO PARA OBTENÇÃO DO TiO₂

Através do comportamento da curva de densidade de corrente (j) em função do tempo (t), no processo de anodização, é possível confirmar a formação do óxido de titânio. A Figura 10 mostra duas curvas de j em função do t de anodização. Na fase inicial da anodização, a densidade de corrente sobe abruptamente para um valor máximo. Em seguida, uma rápida redução é observada, essa redução na intensidade da corrente é devido à formação de uma camada de TiO₂. Como essa camada de óxido não é condutora de eletricidade, essa camada aumenta a resistência elétrica e, obviamente, reduz significativamente a corrente. Na fase seguinte, devido aos íons de Flúor contidos na solução de anodização, inicia-se o processo de dissolução química e formação dos poros no óxido. Dessa forma, a intensidade da corrente começa a aumentar novamente. A região indicada pela seta vermelha na Figura 10 mostra uma magnificação do intervalo de tempo relativo a fase de dissolução química e formação dos poros. Quando a taxa de oxidação eletroquímica do Ti e a taxa de dissolução química do TiO₂ atingem um equilíbrio dinâmico, a densidade de corrente elétrica aproxima-se gradualmente a um valor de estado estacionário. Esse estágio foi atingido após, aproximadamente, os primeiros 400 s de anodização. Foi possível identificar a reprodutibilidade do comportamento da queda de intensidade de corrente em todas as anodizações realizadas, esse comportamento é típico do processo de anodização do Titânio.⁵⁷

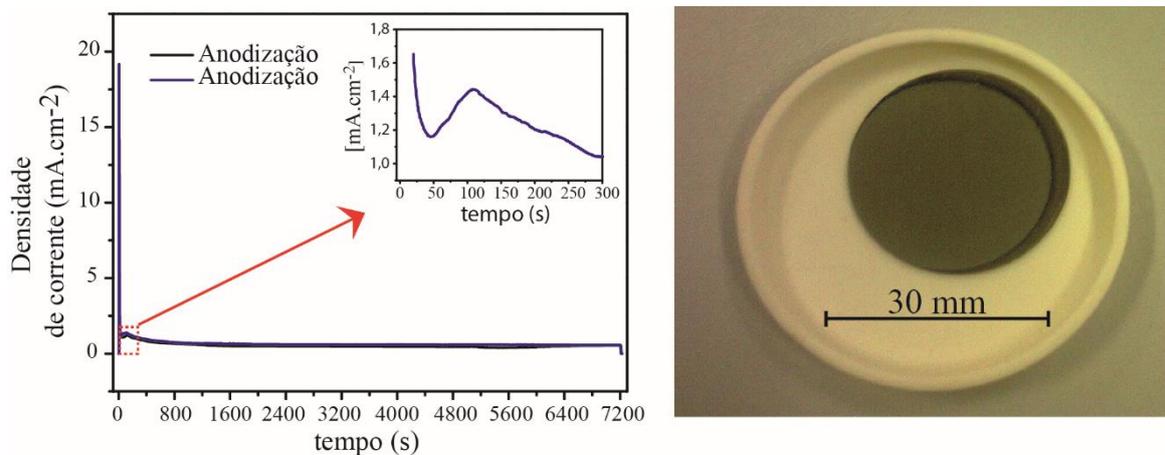


Figura 10: Esquerda curvas de densidade de corrente elétrica em função do tempo de anodização. Na direita fotografia da amostra de 30 mm após o processo de anodização.

5.2 MEV DAS AMOSTRAS COMO ANODIZADAS

A Figura 11 (a – b) mostra imagens topográficas de MEV da amostra NTTT, em diferentes magnificações. A Figura 11 (c) mostra uma imagem de um corte transversal. Através dessas micrografias foi possível identificar claramente a formação dos NTs de TiO_2 .

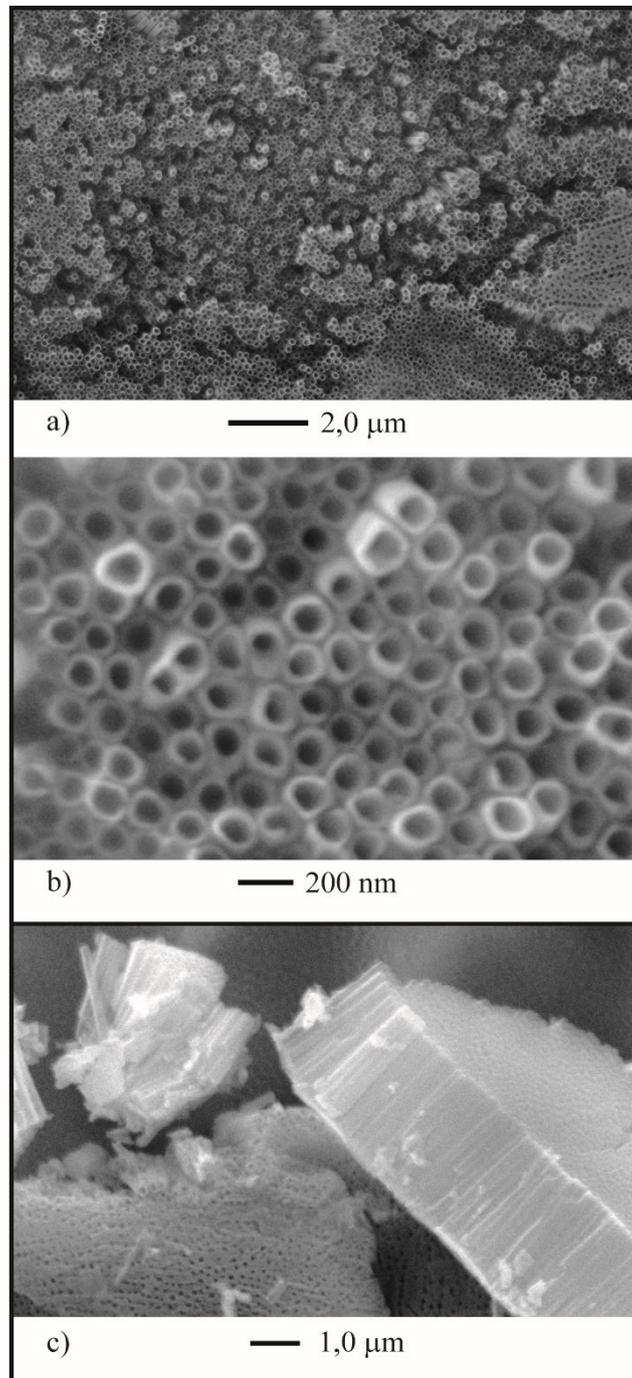


Figura 11: Imagem de MEV obtida da amostra NTTT. Em (a, b) Imagens de topografia, em (c) corte transversal.

Utilizando o software de tratamento de imagens ImageJ, foi possível analisar estas micrografias de MEV e medir o valor médio da espessura da parede e do diâmetro interno dos NTs de TiO₂. A Figura 12 (a) mostra os histogramas das medidas obtidas para a espessura de parede, a Figura 12 (b) mostra os histogramas das medidas obtidas para o diâmetro interno.

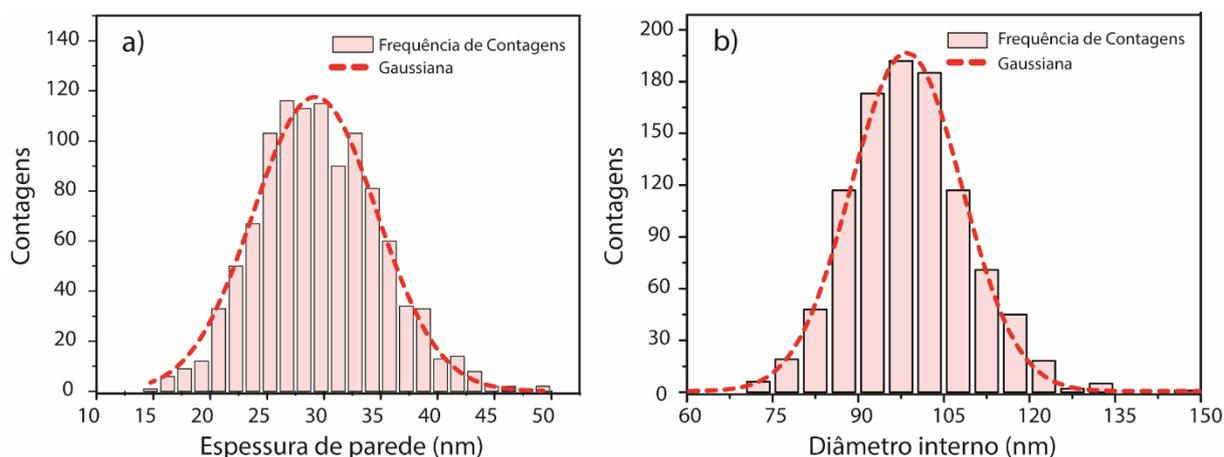


Figura 12: Histogramas de contagem. Em (a) medidas de espessura de parede e em (b) medidas de diâmetro interno dos nanotubos formados.

Através de uma estatística de medidas foi obtido um valor médio da espessura da parede de 29 ± 5 nm, e um valor médio para o diâmetro interno dos NTs de 102 ± 10 nm. O comprimento dos NTs foi de aproximadamente 2,5 μ m.

5.3 NTs DE TiO₂ CARREGADOS COM OURO

5.3.1 RBS

A medida das quantidades de ouro para as amostras NTTTTSP1s, NTTTTSP3s, NTTTTSP5s, NTTTTSP7s, NTTTTSP10s, NTTTTSP30s, NTTTTSP120s, foi realizada através de uma comparação com as amostras NT2E16TT e NT1E17TT. A Figura 13 (a) mostra os espectros de RBS obtidos. A Figura 13 (b) mostra uma magnificação da região respectiva a energia para o Au.

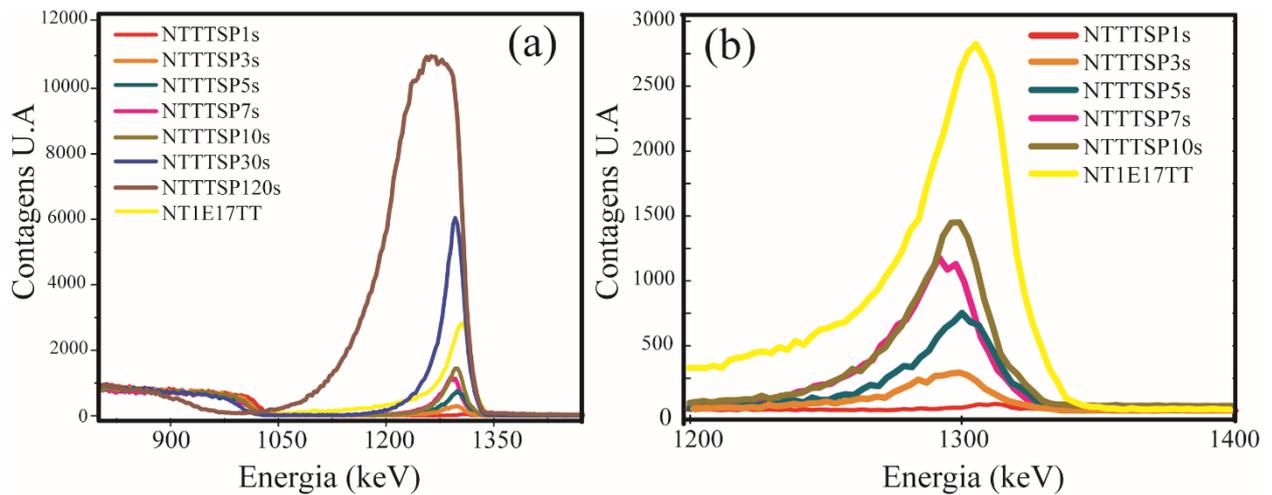


Figura 13: Espectros de RBS obtidos para as amostras carregadas com Au em diferentes tempos de deposição, comparadas a amostra carregada por implantação com dose de 1×10^{17} átomos.cm⁻².

Através dos espectros obtidos foi possível verificar que em intervalos de tempo de deposição de Au por sputtering entre 1 a 10 segundos, a quantidade de Au depositado são equivalentes a doses de 1×10^{15} até 5×10^{16} átomos.cm⁻². Em intervalos de tempo de deposição superiores a 30 segundos a quantidade de Au depositada na amostra ultrapassa $1,0 \times 10^{17}$ átomos.cm⁻². Na amostra NTTTSP120s a quantidade de Au depositado alcança uma dose equivalente de 10^{18} átomos.cm⁻².

A Figura 14 mostra uma sobreposição dos espectros de RBS obtidos para as amostras NNTT, NTTTSP3s e NT2E16TT. A quantidade de Au medida para a amostra NTTTSP3s foi equivalente a $1,1 \times 10^{16}$ átomos.cm⁻².

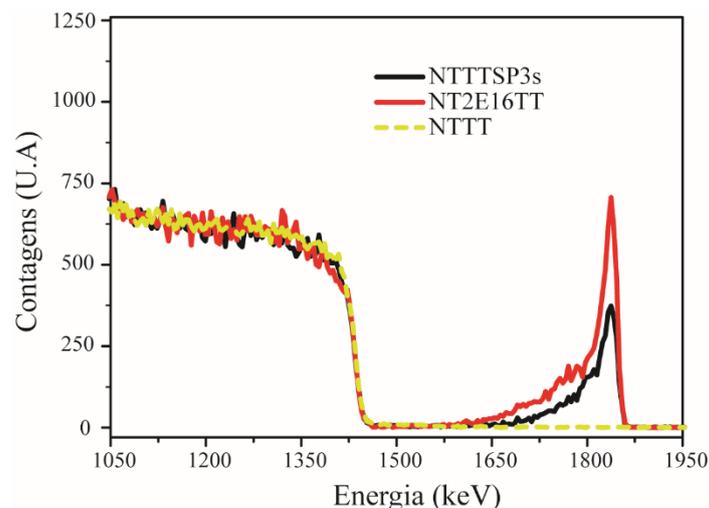


Figura 14: Espectros de RBS das amostras NNTT, NTTTSP3s e NT2E16TT.

5.3.2 MET

5.3.2.1 Carregamento de Au por Sputtering

Através de análises de MET foi possível verificar a presença das NPs de Au. A Figura 15 (a, b e c) mostra imagens de MET para a amostra NTTTTSP3s. É possível perceber a presença das NPs de Au apenas na superfície dos NT de TiO_2 . Pelo processo de sputtering, a energia dos átomos de Au não é suficiente para que o Au seja enterrado na estrutura do TiO_2 . Dessa forma, os átomos de Au apenas se depositam na superfície dos NT de TiO_2 . Devido ao acúmulo de átomos (clusters) próximos uns aos outros ocorre a formação das NPs de Au.

A Figura 15 (d) mostra uma imagem de uma microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução (HRTEM), onde é possível verificar as distâncias entre os planos cristalinos referentes aos cristais da fase anatase do TiO_2 e também as distâncias entre os planos cristalinos referentes as NPs de Au.

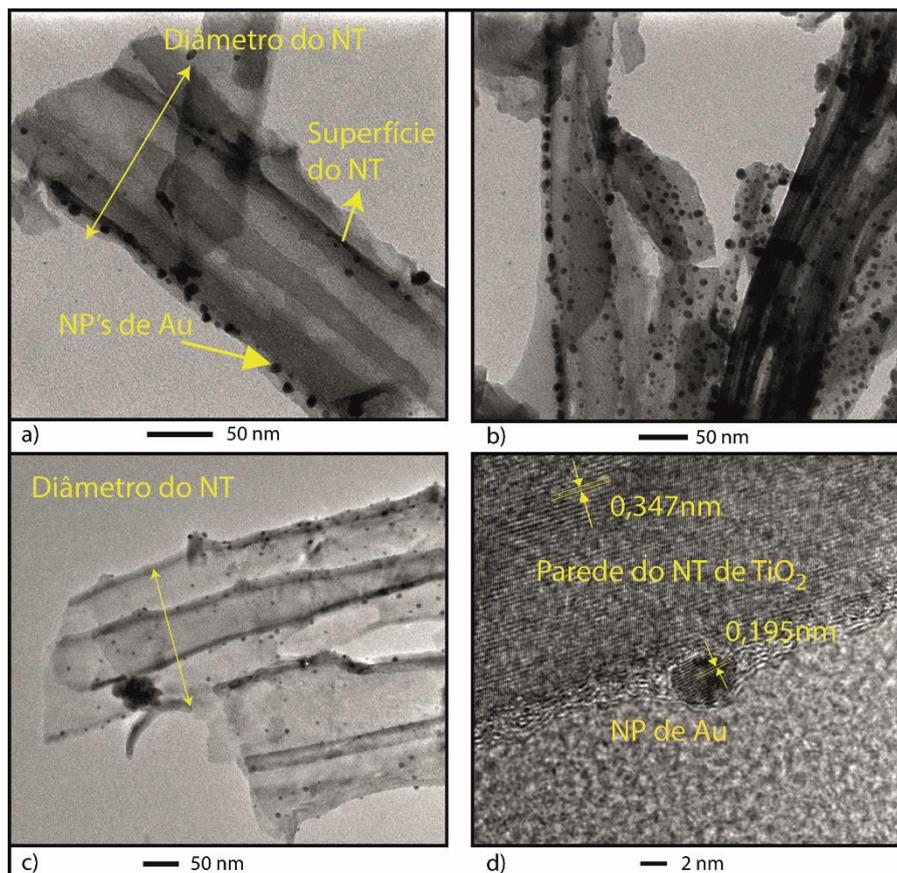


Figura 15: Em (a-c) Imagens de MET para amostra NTTTTSP3s. Em d) imagens de HRTEM da amostra NTTTTSP3s.

A Figura 16 mostra imagens de MET em contraste Z da amostra NTTTTSP3s, em diferentes magnificações. É possível perceber NPs de Au com diferentes tamanhos e morfologias. Além da existência de uma distribuição de tamanhos, é possível perceber que as NPs de Au estão distribuídas ao longo dos NT de TiO_2 e localizadas apenas na superfície.

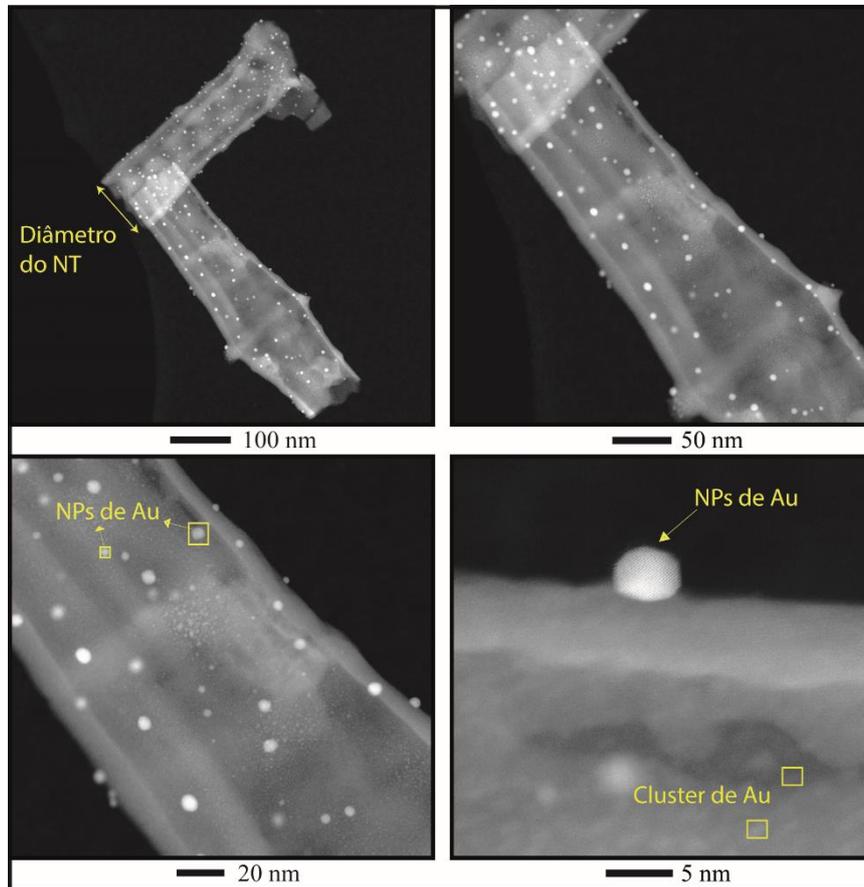


Figura 16: Imagem de MET em contraste Z da amostra NTTTTSP3s.

Utilizando o software ImageJ e o conjunto de imagens de MET, HRTEM e contraste Z obtidas, foram medidas as dimensões das NPs de Au para a amostra NTTTTSP3s, cujo os resultados mostraram tamanhos menores do que 1,0 nm e também maiores de 10 nm. A Figura 17 mostra um histograma de contagens de nanopartículas em função do comprimento para a amostra NTTTTSP3s. A morfologia das NPs de Au se assemelham a esferas, mas é possível perceber, morfologias distintas. Assim consideramos como comprimento da NPs de Au a maior dimensão visualizada.

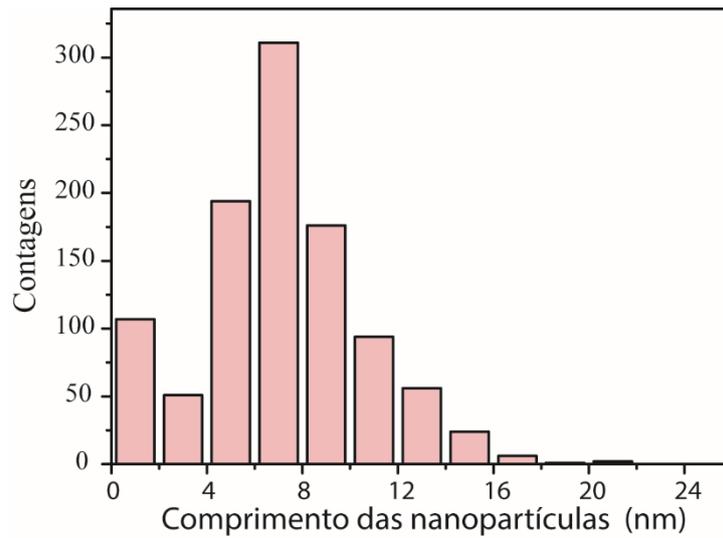


Figura 17: Histograma de contagens de nanopartículas em função do comprimento. Amostra NTTTTSP3s (amostra carregadas com Au por sputtering).

5.3.2.2 Carregamento de Au por Implantação

A Figura 18 (a-b) mostra as imagens de MET obtidas para a amostra NT2E16TT em diferentes ampliações. Em (a) é possível ver um NT e identificar que as NPs de Au estão enterradas na parede do NT. Em (b) uma maior ampliação da imagem a. A Figura 18 (c-d) mostra imagens de HRTEM da amostra NT2E16TT, onde é possível identificar as NPs de Au.

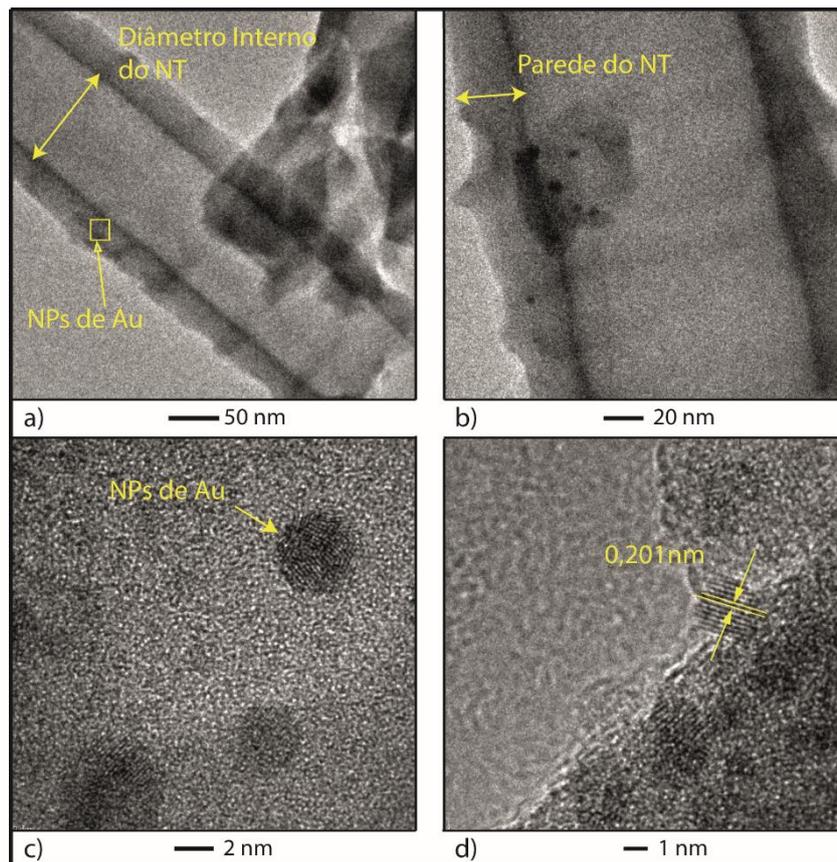


Figura 18: Imagens de microscopia de transmissão amostra NT2E16TT

A Figura 19 mostra imagens de MET em contraste Z da amostra NT2E16TT. Analisando o conjunto de imagens de MET, HRTEM e Contraste Z obtidas para a amostra NT216TT foi possível perceber a presença das NPs de Au predominantemente enterradas na estrutura dos NTs de TiO_2 .

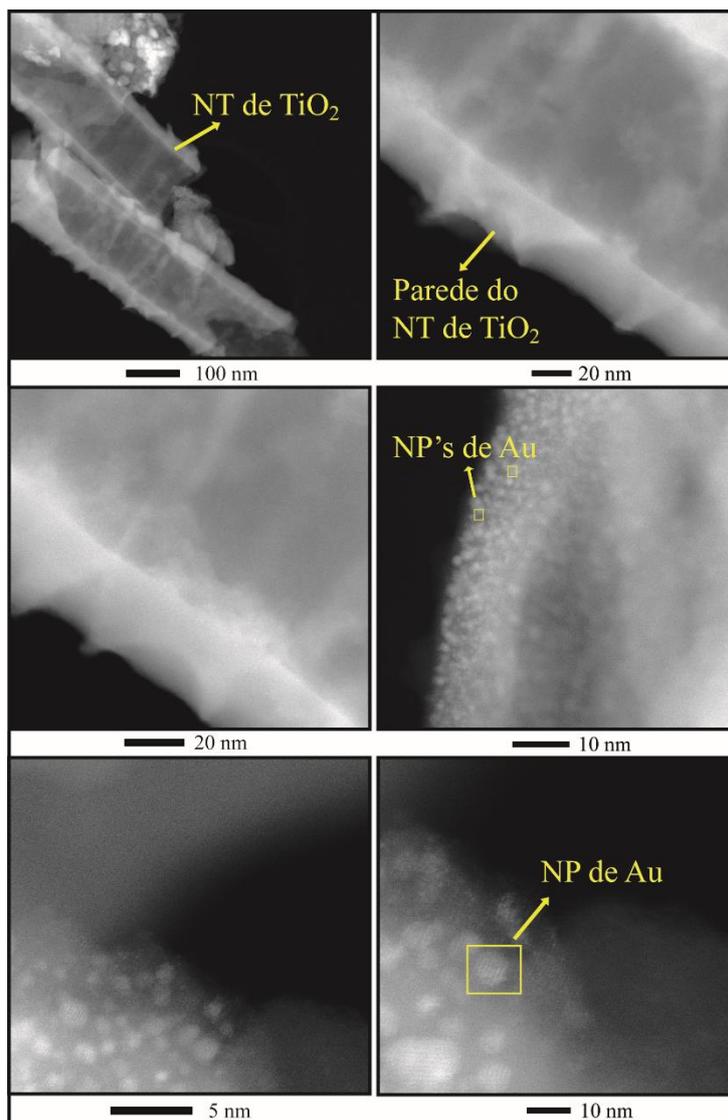


Figura 19: Imagem de MET da amostra NT2E16TT carregada com NPs de Au através da implantação

Através do conjunto das imagens obtidas foi possível verificar diferentes tamanhos e morfologias para as NPs de Au. Através de uma estatística de contagem utilizando o software ImageJ concluímos que as NPs formadas possuem um tamanho médio entre 0,4 a 8,0 nm. A Figura 20 mostra o histograma de contagens de NPs de Au em função do comprimento para as amostras carregadas com Au por implantação iônica.

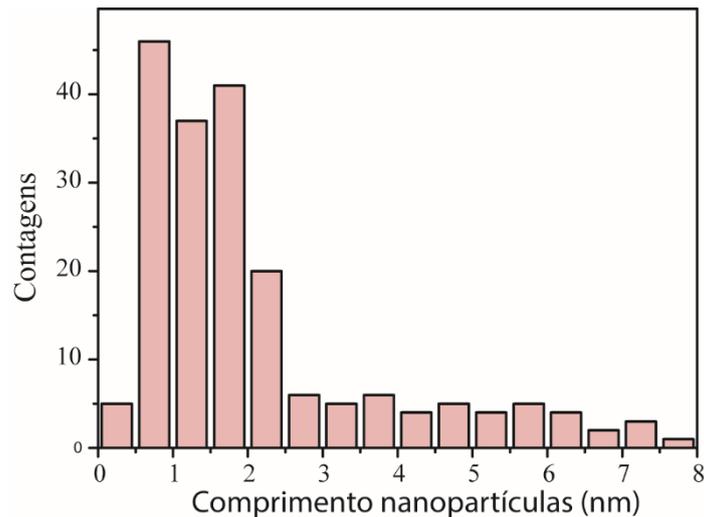


Figura 20: Histograma de contagens das NPs de Au em função do comprimento para as amostras carregadas por implantação iônica.

5.4 XRD

Análises de XRD em geometria de ângulo rasante (GIXRD) foi utilizada para a investigação da estrutura cristalina das amostras. Os perfis GIXRD das amostras NTTT, NTTTSP3s e NT2E16TT são mostrados na Figura 21 (a). É possível observar em todas as amostras os picos característicos da fase anatase do TiO_2 , com o pico principal em $25,5^\circ$.

Para a amostra NT2E16TT ocorreu uma tendência de sobreposição de picos na região angular entre $37,5$ à $39,0^\circ$. A alteração do perfil GIXRD na amostra NT2E16TT, na região angular de $37,5$ à $39,0^\circ$, foi atribuída ao Au implantado em TiO_2 . A implantação de íons pode induzir alterações na estrutura cristalina. Essa hipótese foi avaliada por meio de simulações de Rietveld comparando as amostras NTTT e NT2E16TT, apresentadas na Figura 21 (b – c). Na simulação de Rietveld da amostra de NTTT foi encontrada uma orientação preferencial a de 10% do plano {004} da fase anatase, enquanto isso a amostra NT2E16TT apresentou um aumento de 4 vezes para o respectivo plano cristalográfico. Além disso, no parâmetro de rede c foi inferida uma mudança significativa de 9,3 unidades para 9,4 unidades nas amostras NTTT e NT2E16TT, respectivamente. Essa mudança no parâmetro de rede corrobora com a ocorrência do aumento da orientação preferencial do plano {004}.

Na amostra NTTTSP3s não foi observada alteração nos picos característicos da fase anatase do TiO_2 quando comparado com o perfil obtido para amostra NTTT.

Tanto na amostra NTTTSP3s quanto na amostra NT2E16TT não foi possível identificar nenhum pico característico da estrutura do Au.

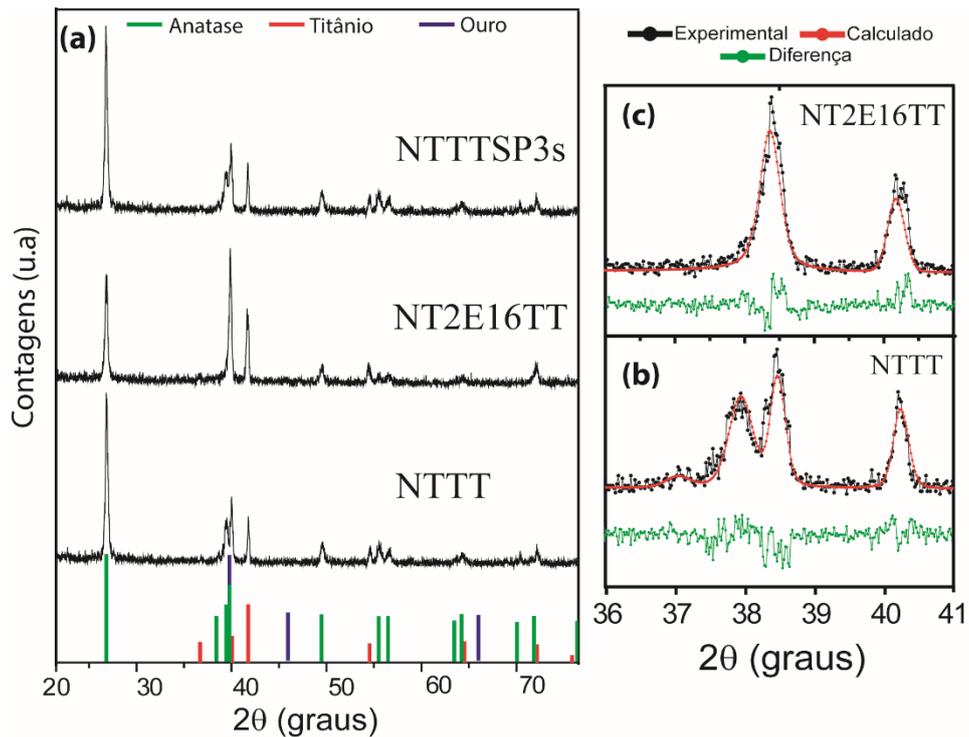


Figura 21: Em (a) Perfil de difração obtidos para as amostras NNTT, NT2E16TT e NNTTSP3s; em (b) refinamento Rietveld para a amostra NNTT; em (c) refinamento Rietveld para a amostra NT2E16TT.

5.5 XPS

A técnica de XPS nos permite determinar a composição química e natureza das ligações envolvidas nos NTs de TiO_2 . Foram obtidos espectros de baixa resolução, tipo survey, para identificar os elementos presentes nas amostras. A Figura 22 mostra os espectros survey obtidos para as amostras, NNTT, NT216TT e NNTTSP3s em um intervalo de energia de ligação de 0 a 900 eV.

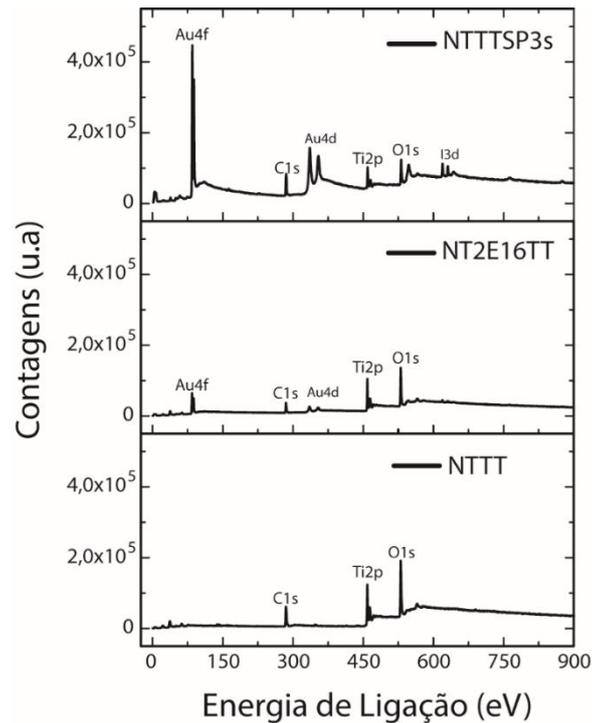


Figura 22: Espectro de XPS das amostras NTTT, NT2E16TT e NTTTSP3s.

Foi possível confirmar os estados Au4f e Au4d nos espectros de XPS das amostras NT2E16TT e NTTTSP3s. As energias equivalentes a 84,0 eV e 352 eV respectivamente. Em todas as amostras foi possível identificar a presença dos picos referentes aos estados do carbono 1s (C1s), do titânio 2p (Ti2p) e do oxigênio 1s (O1s), nas energias 285,0 460,1, 531,4 eV respectivamente. Para uma análise quantitativa da composição química da superfície de cada uma das amostras, utilizamos os picos mencionados anteriormente relativos a cada um dos elementos, e cujos resultados são apresentados na Tabela 3. A precisão da quantificação através das análises dos espectros de XPS depende de vários fatores. Um deles é a precisão dos fatores de sensibilidade relativa (RSF) utilizados na quantificação. Nesse trabalho foram utilizados os valores de RSF, correspondentes aos respectivos estados, disponíveis na biblioteca do software CasaXPS. As razões O/Ti mostradas na Tabela 3, foram obtidas através da quantificação usando a região inteira correspondente aos estados O1s e Ti2p.

Tabela 3 : Quantificação da composição química da superfície obtida através das análises dos espectros de XPS.

Amostra	Composição química total (% atômica)				
	Ti	O	C	Au	O/Ti
NTTT	13,24	41,48	45,28	0,0	3,13
NT2E16TT	15,97	40,82	36,87	5,93	2,56
NTTTSP3s	6,64	18,68	49,03	25,70	2,81

A Figura 23 mostra os espectros de XPS da amostra NNTT nas regiões referentes em (a) Ti2p, em (b) O1s e em (c) C1s. A Figura 23(a) mostra o espectro da região do estado Ti2p. Através de um refinamento utilizando o software Casa XPS foram necessárias, para ajustar o espectro, apenas as componentes referentes ao sinal do pico Ti2p_{3/2} com energia de ligação de 558,9 eV e o sinal do pico Ti2p_{1/2} com energia de ligação de 464,6 eV. A diferença de energia entre o double-peak de 5,7 eV e o comportamento do espectro estão de acordo com os encontrados na literatura para nanotubos de TiO₂.^{58,59} A Figura 23 (b) mostra o espectro na região referente ao estado O1s, onde é possível observar um pico mais intenso centrado em 530,2 eV que é associado a ligação do óxido metálico (Ti-O).⁶⁰ Além desse pico é possível perceber um “ombro” adicional centrado em energia de 531,7 eV, relacionado a hidratação do óxido (OH)⁵⁸ e outro “ombro” em energia superior a 533,0 eV, esse último, relacionado a possíveis compostos orgânicos (C-O ou C=O) adsorvidos na superfície da amostra.^{61,59} A Figura 23 (c) mostra o espectro XPS na região do C1s, nesse espectro, é possível observar um pico intenso posicionado em 285,0 eV, atribuído ao carbono adventício. Na grande maioria dos casos uma fina camada de material carbonáceo é normalmente encontrada na superfície das amostras expostas ao ar. Essa camada é conhecida como carbono adventício. Além dos fotoelétrons oriundos do carbono adventício, é possível identificar no espectro do carbono um “ombro” posicionado a 286,5 eV, atribuído a possíveis “ligação” Ti-O-C. E em energias equivalentes a 289,0 eV o ombro pode ser atribuído aos compostos orgânicos (carbonatos) adsorvidos.⁶² Nenhum pico de C1s foi observado em energias de 281 eV (Ligação Ti-C), além disso os estados químicos referentes ao TiO₂ não sofreram modificações, assim concluímos que o carbono não entra de maneira substitucional na fase do TiO₂. Além disso, a existência de diferentes sinais do C1s está de acordo com o espectro referente ao O1s, que além do O referente ao TiO₂ o sinal exibe ombros de maior energia de ligação correspondentes a compostos orgânicos.⁶³

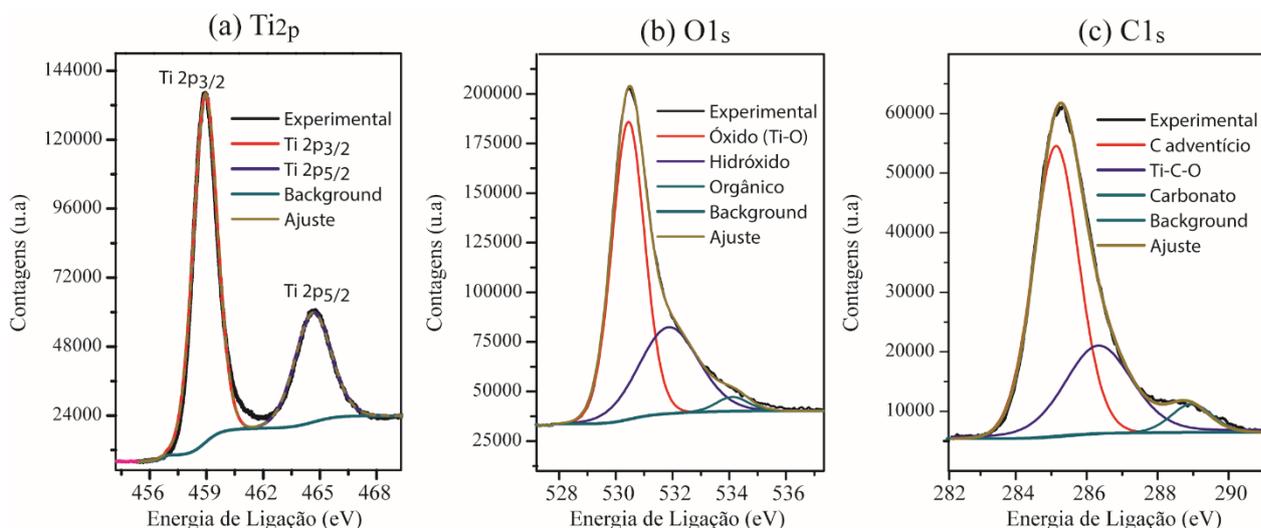


Figura 23: Espectros de XPS da amostra NTTT. Em (a) região do Ti2P, em (b) região do O1s e em (c) região do C1s

A Figura 24 mostra os espectros de XPS da amostra NT2E16TT nas regiões referentes em (a) Ti2p, em (b) O1s e em (c) C1s. A Figura 24 (a) mostra o espectro da região do estado Ti2p, para ajustar o espectro foram necessárias apenas as componentes referentes ao estado do Ti2p_{3/2} com pico característico de energia de ligação de 558,9 eV e o estado Ti2p_{5/2} com pico característico de energia de ligação de 464,6 eV. A Figura 24 (b) mostra o espectro na região referente ao estado O1s onde é possível observar um pico significativo a 530 eV associado a ligação do Ti-O e um ombro adicional em 531.7 eV, que está relacionado a hidratação do óxido (OH). Em energias superiores a 533 eV aparece outro pico relacionado a possíveis compostos orgânicos como (C-O ou C=O) adsorvidos na superfície da amostra.^{61,59} A Figura 24 (c) mostra o espectro XPS na região do C1s, onde é possível observar um pico intenso posicionado em 285 eV, atribuído ao carbono adventício. Um pico posicionado em energia de ligação de 286,4 eV é considerado como a ligação Ti-O-C e em 289,0 eV a espécies orgânicas adsorvidas na superfície.

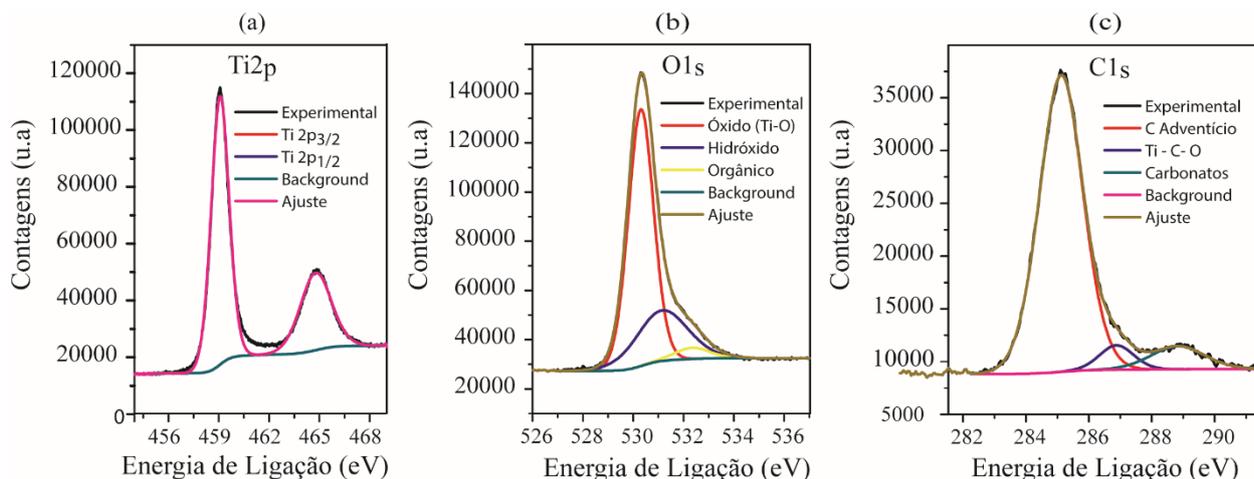


Figura 24: Espectros de XPS da amostra NT2E16TT. Em (a) região do Ti2P, em (b) região do O1s e em (c) região do C1s

A Figura 25 mostra os espectros de XPS da amostra NTTTTSP3s nas regiões referentes ao Ti2p, O1s e C1s. A Figura 25 (a) mostra o espectro da região do estado Ti2p, para ajustar o espectro foram necessárias apenas as componentes referentes ao estado do Ti2p 3/2 com pico característico de energia de ligação de 558,9 eV e o estado Ti2p5/2 com pico característico de energia de ligação de 464,6 eV. A Figura 25 (b) mostra o espectro na região referente ao estado O1s onde é possível observar um pico significativo a 530 eV associado a ligação do Ti-O e um pico adicional em 531,7 eV, referentes aos possíveis compostos orgânicos adsorvidos na superfície, conforme comentado anteriormente.^{61,59} A Figura 25 (c) mostra o espectro XPS na região do C1s, onde é possível observar um pico intenso posicionado em 285 eV atribuído ao carbono adventício. Um pico posicionado em energia de ligação de 286,4 eV é considerado como a ligação Ti-O-C e em 289,0 eV uma possível existência de algum carbonato. A intensidade do sinal referente ao pico do C1s foi significativamente maior para a amostra NTTTTSP3s comparada com as demais amostras.

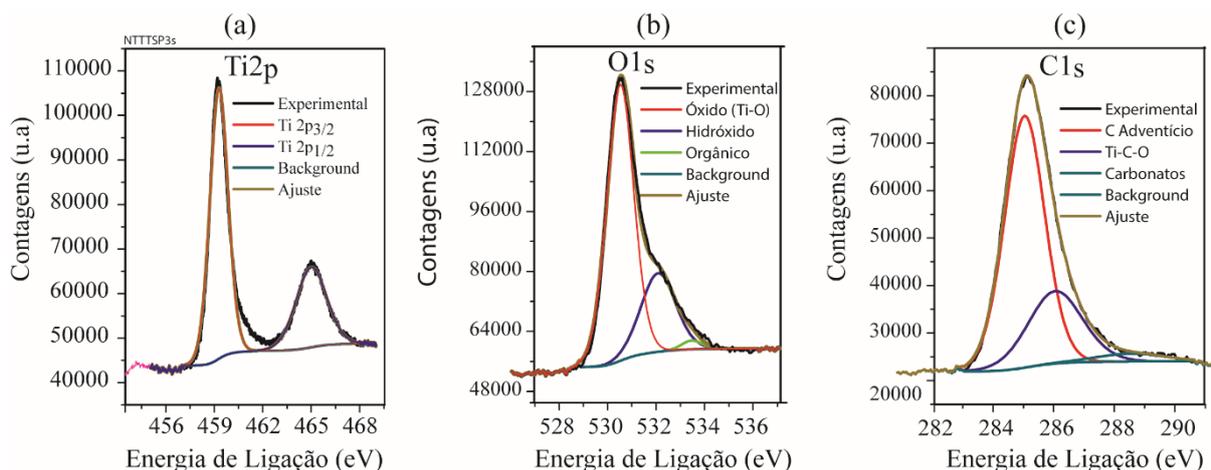


Figura 25: Espectros de XPS da amostra NTTTSP3s. Em (a) região do Ti2P, em (b) região do O1s e em (c) região do C1s

Foi possível observar nos espectros referentes aos estados $Ti2p_{3/2}$ e $Ti2p_{1/2}$, em todas as amostras, uma separação de 5,7 eV que confirmam a presença de Ti^{4+} evidenciando a formação do óxido e a continuidade da presença do óxido depois do carregamento com NPs de Au.⁵⁹ As posições dos picos relativos aos estados O1s e ao Ti2p também confirmam a formação das nanoestruturas de óxido de titânio. Além disso, as intensidades relativas aos estados referentes ao O1s relativo ao óxido e o Ti metálico apresentaram uma razão molar de O/Ti próxima a proporção estequiométrica da fase. A Tabela 4 mostra a porcentagem de oxigênio correspondente ao dióxido de titânio e a razão O/Ti utilizando essa componente. Esses espectros estão de acordo com espectros de NT de TiO_2 encontrados na literatura.^{59,64}

Tabela 4: Quantificação da razão O/Ti através das componentes relativas aos estados correspondentes ao TiO_2 .

Amostra	Composição química total (% atômica)			
	Ti	O total	O referente ao TiO_2	O/Ti
NTTT	13,24	41,48	24,15	1,82
NT2E16TT	15,97	40,82	26,04	1,63
NTTTSP3s	6,64	18,62	10,23	1,54

Analisando os espectros survey das amostras NTTTSP3s e NT2E16TT foi medida uma quantidade de Au significativamente maior para a amostra NTTTSP3s, comparada à amostra NT2E16TT. Dessa maneira, a quantidade medida para o Ti para amostra NTTTSP3s, conforme mostra a tabela Tabela 4 é menor comparada a amostra NT2E16TT.

Através do software CASA XPS foi realizado um “refinamento” na análise dos dados no intervalo de energia de 80 a 92 eV, correspondente a região característica do estado Au4f. A Figura 26 mostra os espectros XPS na região de energia de ligação referente ao estado Au4f para as amostras a) NT2E16TT e b) NTTTTSP3s.

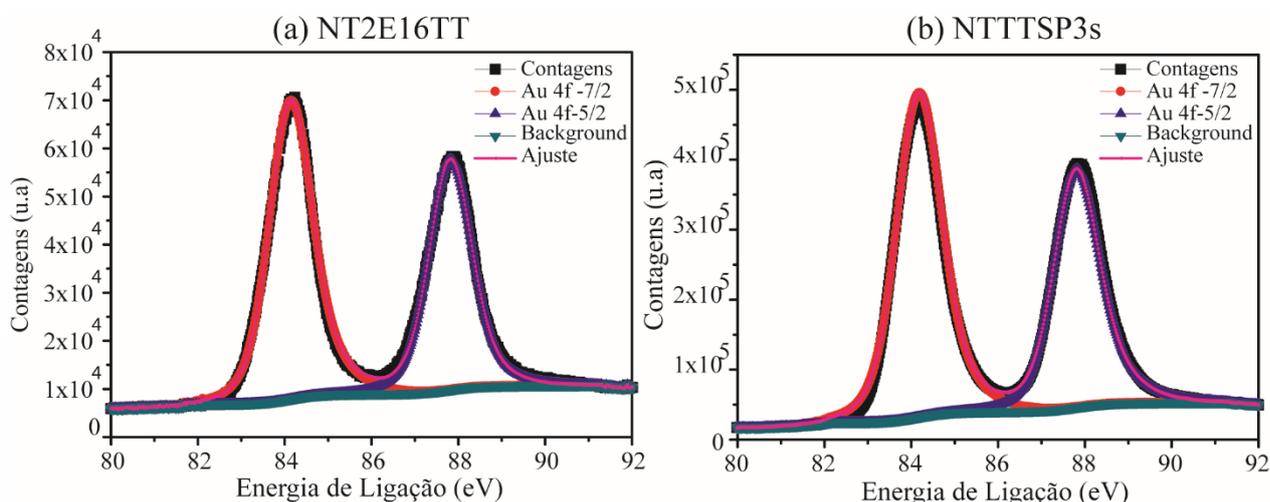


Figura 26: Espectros de XPS da região do Au4f. Em (a) amostra NT2e16TT; em (b) amostra NTTTTSP3s.

Para realizar o refinamento foi necessário adicionar apenas as componentes relativas ao Au metálico. As energias de ligação medidas para essas componentes foram iguais a 84,1 eV e 87,7 eV (FWHM igual á 1,21) relativas aos estados Au4f_{7/2} e Au4f_{5/2} respectivamente. A diferença de energias entre os picos foi igual a 3,6 eV e estão condizentes com o doble-te característico do estado Au4f.⁶⁵

5.6 ESPECTROSCOPIA UV-VISÍVEL

O efeito da adição de Au, no que respeita às propriedades óticas, foi investigado usando a espectroscopia por refletância difusa no intervalo UV-Visível. A Figura 27 (a) mostra os espectros de absorvância no UV-Visível obtidos para as mostras submetidas a carregamento com Au por implantação, e a Figura 27 (b) mostra os espectros das amostras submetidas a carregamento com Au por sputtering. Para todas as amostras, o máximo de intensidade de absorção da radiação ocorre na região do comprimento de onda entre 200 e 400 nm, este resultado era esperado e é totalmente consistente com os resultados apresentados na literatura.^{64,66} É possível observar nos espectros que ocorre uma redução na absorção da

radiação na região do UV pelos NT de TiO₂ quando estes estão carregados com Au. Para as amostras implantadas essa redução tende a ser proporcional a dose a partir da dose equivalente a 2×10^{15} íons.cm⁻². A redução na absorção ocorreu em menor intensidade para as amostras carregadas com Au por deposição.

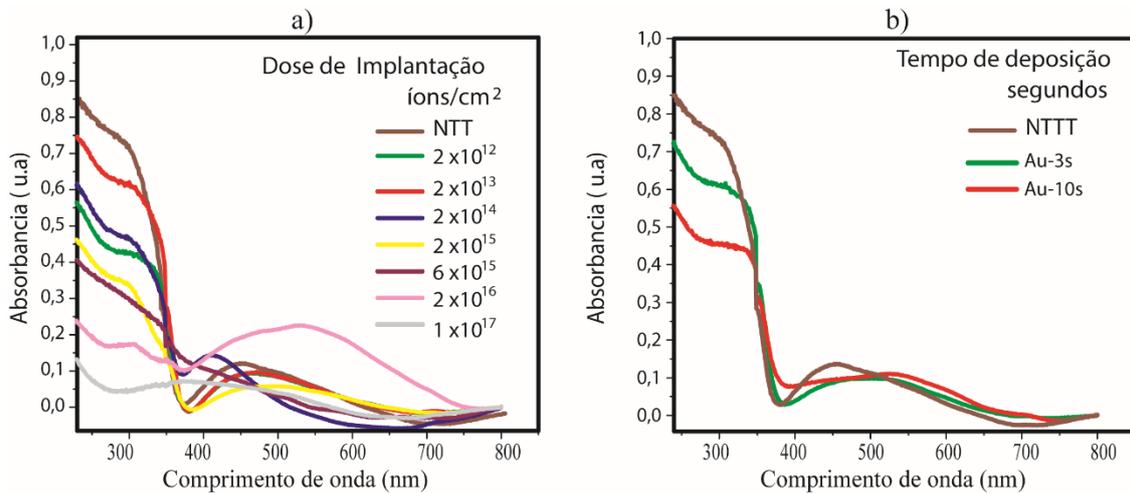


Figura 27: Espectros de absorbância no UV-visível. Em a) obtidos para as amostras submetidas a implantadas seguidas de tratamento térmico, em b) amostras submetidas a deposição em diferentes tempos.

É possível identificar na amostra NT2E16TT um aumento na intensidade de absorção da radiação em comprimentos de onda na região do visível. Esse aumento de absorção na região do visível pode estar relacionado ao fenômeno de ressonância de plasmom de superfície localizado (LSPR) causado pela presença das NPs de Au.²⁷ Para as demais amostras não foi observado mudança significativas da absorção no intervalo do visível. O aumento de absorção observado no intervalo de comprimentos de onda entre 400 a 600 nm é característico aos espectros de absorção apresentados a nanotubos de TiO₂ cristalizados em anatase e altamente ordenados.^{9,51}

5.7 MEV-FEG AMOSTRAS IMPLANTADAS

Através das micrografias de MEV foi possível observar uma mudança morfológica no topo dos NT de TiO₂. A Figura 28 mostra as imagens obtidas por MEV das amostras submetidas a diferentes doses de implantação, em (a-b) a amostra NT2E12TT, em (c-d) a amostra

NT2E14TT e em (e-f) a amostra NT2E16TT. É possível verificar uma mudança morfológica conforme o aumento de dose de implantação.

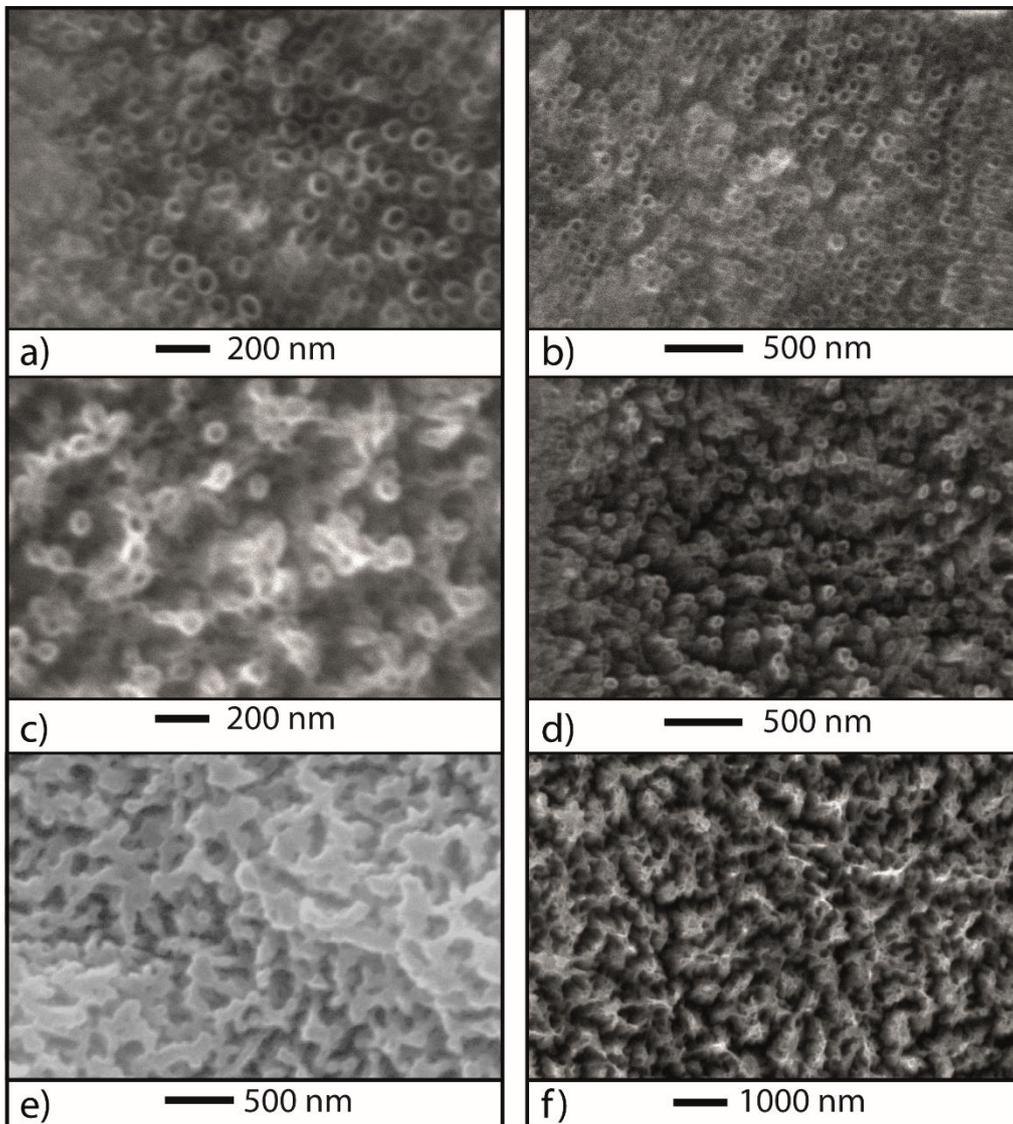


Figura 28: Imagens de MEV obtidas para as amostras com diferentes doses de implantação. Em (a,b) amostra NT2E12TT, em (c,d) amostra NT2E14TT, em (e,f) amostra NT2E16TT.

Através das imagens obtidas por MEV-FEG para as amostras NT2E12TT e NT2E16TT, é possível verificar de forma mais nítidas a mudança morfológica. A mudança foi mais significativa para a maior dose de implantação e a mudança ocorrida foi no topo dos nanotubos. A Figura 29 mostra as imagens de MEV-FEG obtidas para as amostras, em (a-b) a amostra NT2E12TT e em (c-d) a amostra NT2E16TT.

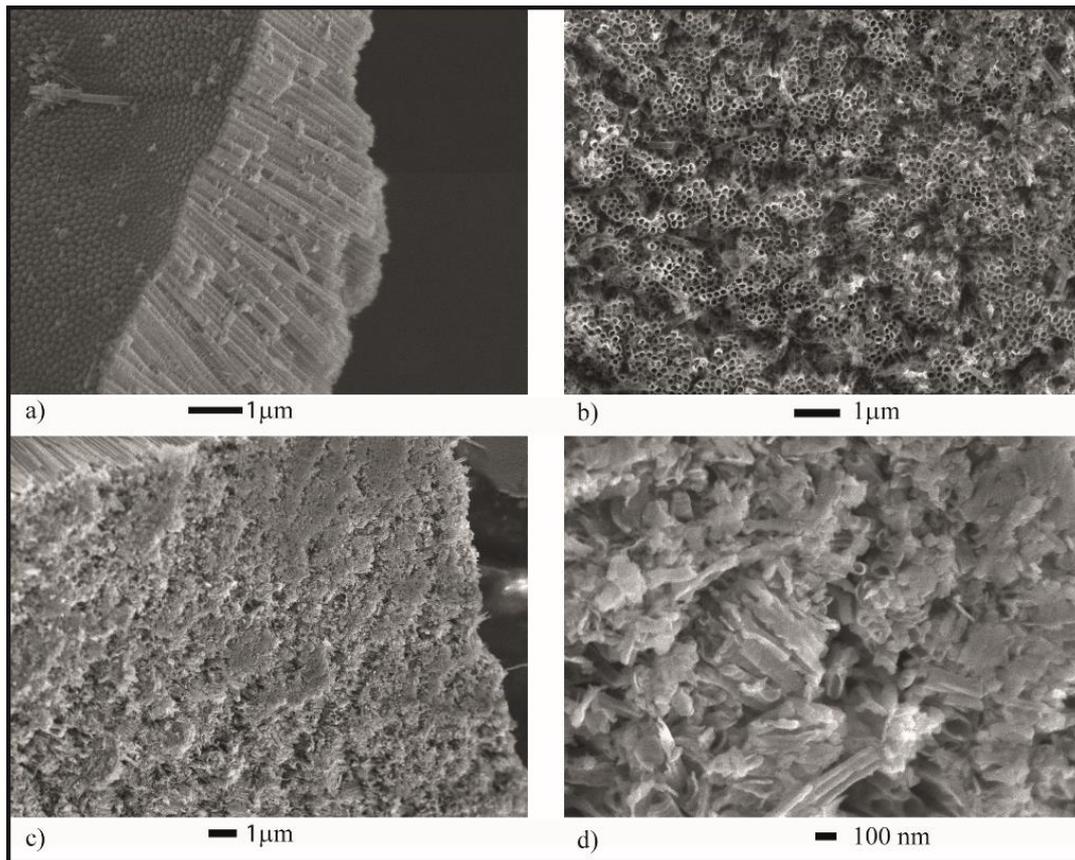


Figura 29: Imagens de MEV-FEG para as amostras submetidas a implantação. Em (a,b) amostra NT2E12TT, em (c,d) amostra NT2E16TT.

5.8 PRODUÇÃO FOTOCATALÍTICA DE HIDROGÊNIO

Utilizando uma lâmpada de Xe-Hg de 400 W de potência com radiação na faixa do UV e Visível, foi possível verificar através de análises de cromatografia gasosa a produção de H₂ em função do tempo. Os primeiros resultados foram referentes a comparação da produção de hidrogênio entre filmes finos compactos de TiO₂ e a amostra NTTT. A Figura 30 mostra a evolução da produção de H₂ referentes a amostra de filme fino de TiO₂ e a amostra de NTTT. Os resultados mostram claramente uma maior produção de H₂ para a amostra NTTT.

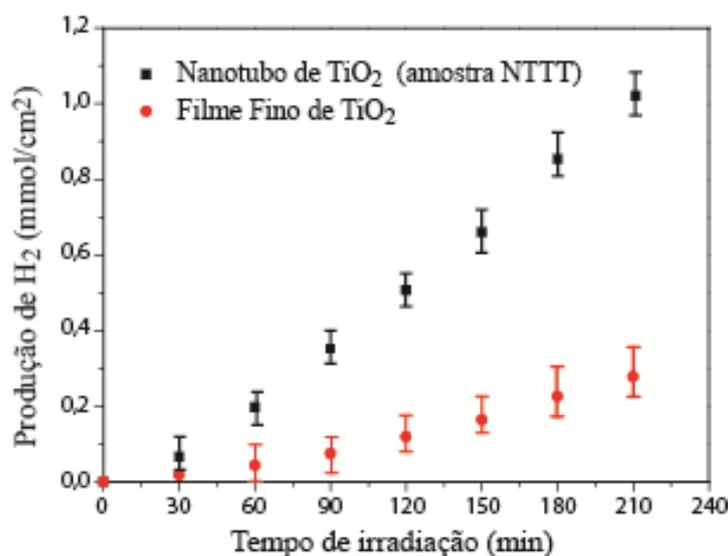


Figura 30: Produção de Hidrogênio NTTT versus Filme Fino de TiO₂.

As amostras de nanotubos de TiO₂ carregados com Au pelos dois métodos físicos, implantação iônica e DC Magnetron Sputtering também foram testadas em ensaios fotocatalíticos. Analisando a produção de H₂ das amostras carregadas com Au por sputtering, Figura 31 (a) é possível identificar um aumento significativo da quantidade de hidrogênio produzido, comparado a amostra NTTT. A tendência do aumento de quantidade de H₂ produzido não foi diretamente proporcional a quantidade de Au para essas amostras. A amostra que apresentou a maior produção de H₂ foi a amostra NTTTSP3s. No ensaio fotocatalítico de 5,0 h a amostra NTTTSP3s produziu 40,9 μmol de H₂ por centímetro quadrado.

Analisando a produção de H₂ das amostras de NTs de TiO₂ carregadas com Au por implantação, Figura 31 (b), é possível observar uma tendência do aumento de quantidade de H₂ produzido conforme o aumento da dose de Au implantado.

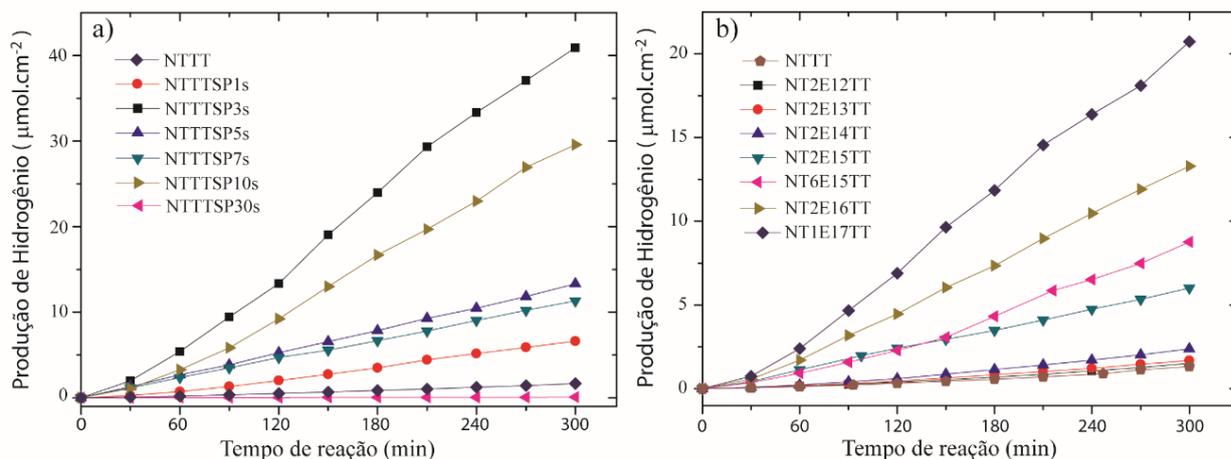


Figura 31: Produção fotocatalítica de H₂. Em (a) amostras carregadas com diferentes tempos de deposição. Em (b) amostras carregadas com diferentes doses de implantação.

A Figura 32 (a) mostra as taxas de produção de H₂ para as amostras carregadas com Au por sputtering. A Figura 32 (b) mostra as taxas de produção para as amostras carregadas com Au por implantação iônica. Foi verificado que a quantidade de H₂ produzido pelas amostras carregadas com Au sempre foram superiores a amostra NTTT, exceto para amostra NTTTSP30s.

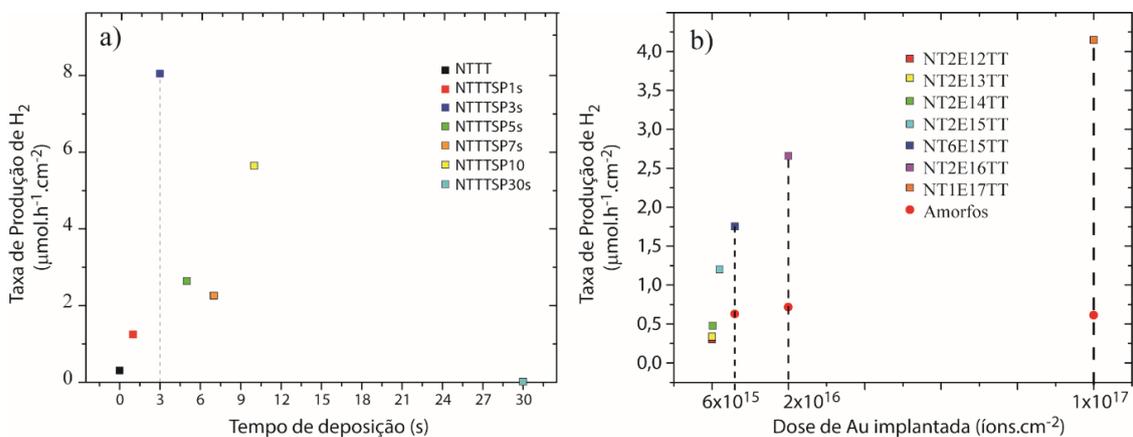


Figura 32: Taxa de produção de H₂. Em (a) diferentes tempos de deposição (Sputtering), em (b) diferentes doses de implantação iônica.

5.9 ESTABILIDADE TEMPORAL DOS MATERIAIS

Para viabilizar o uso dessas nanoestruturas, uma questão importantíssima é a investigação da estabilidade temporal. É fundamental encontrar sistemas estáveis e assim viabilizar o desenvolvimento e as aplicações desses materiais em dispositivos.

5.9.1 Produção de H₂

A partir de sucessivas exposições a radiação usando um simulador solar foi avaliada a atividade fotocatalítica apresentada pelas amostras em tempos entre 0 e 96 horas de exposição à radiação. Na Figura 33 são mostradas as medidas de produção de H₂ em função do tempo para as amostras NTTTTSP3s e NT2E16TT.

A amostra NTTTTSP3s, apresentou uma redução na taxa de produção de H₂ e uma redução no total de H₂ produzido ao longo dos ciclos de 24 h. A seta verde na Figura 33 aponta de forma qualitativa essa redução gradual da quantidade total de H₂ produzido. A redução da produção de H₂, apresentada pela amostra NTTTTSP3s foi de aproximadamente 40% após às 96 h. Por outro lado, a amostra NT2E16TT, apresentou uma produção total de H₂, praticamente constante (seta em azul) ao longo dos quatro ciclos.

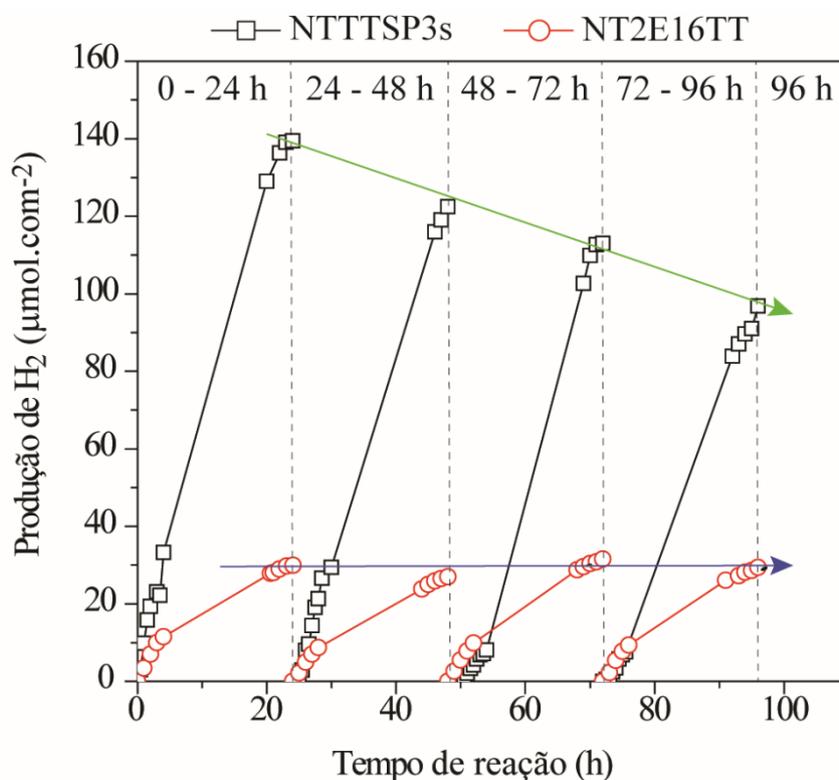


Figura 33: Estabilidade temporal na produção de Hidrogênio.

A redução gradual na produção de H_2 referente a amostra NTTTTSP3s pode estar relacionada diretamente a dois fatores: **i)** redução da quantidade de Au ao longo dos ciclos, e **ii)** adsorção de matéria orgânica na superfície das NPs de Au ao longo dos ciclos. Para concluir quais dos fatores determina a queda da atividade fotocatalítica, análises de RBS e XPS com novas amostras, foram realizadas antes e depois de 96 h de ensaios fotocatalíticos.

5.9.2 RBS para investigação da estabilidade temporal.

Para a amostra NTTTTSP3s a deposição de Au por sputtering foi realizada simultaneamente nas amostras. Assim, foi garantida a igualdade na quantidade de Au depositada. Para verificar a quantidade de Au após os ensaios de estabilidade temporal, uma das amostras NTTTTSP3s ficou condicionada sem ser utilizada, e outra amostra NTTTTSP3s (denominada de NTTTTSP3s-96h), foi submetida aos ensaios fotocatalíticos de estabilidade temporal. Através dos resultados de RBS foi possível determinar a quantidade final de Au após o total de 96 h de ensaios fotocatalíticos. A Figura 34 (a) mostra os espectros obtidos para as amostras NTTTTSP3s e NTTTTSP3s-96h. Foi possível medir uma perda de aproximadamente 83% da quantidade de Au da amostra NTTTTSP3s-96h.

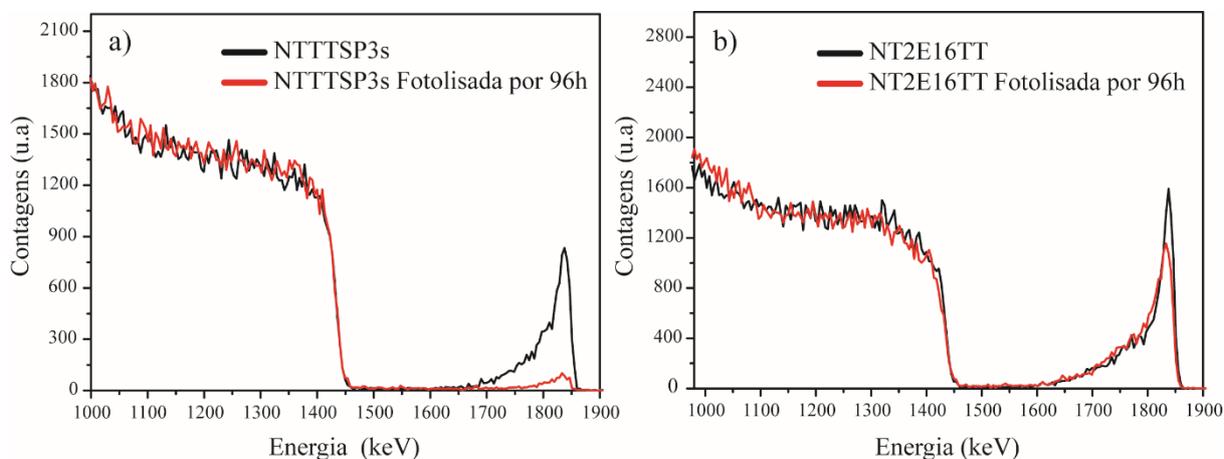


Figura 34: Espectros de RBS obtido para as amostras antes e depois das 96 horas de ensaios de fotocatalise. Em (a) amostras NTTTTSP3s e em (b) amostras NT2E16TT.

O experimento descrito para as amostras NTTTTSP3s também foi realizado na amostra NT2E16TT. Da mesma forma, foram confeccionadas novas amostras NT2E16TT, onde uma foi condicionada sem ser utilizada, e a outra passou por 96h de ensaio fotocatalíticos. Essa última denominada de NT2E16TT-96h. A Figura 34 (b) mostra os espectros obtidos para as

amostras NT2E16TT e NT2E16TT-96h. Através dos espectros RBS, foi medida uma perda da quantidade de Au menor que 1,8% entre as amostras NT2E16TT e NT2E16TT-96h. Esse valor está na ordem de precisão da medida e possivelmente pode ser desconsiderado.

5.9.3 XPS para investigação da estabilidade temporal.

Através das análises dos espectros de XPS nas amostras NTTT, NTTT-96h, NTTTSP3s, NTTTSP3s-96h, NT2E16TT e NT2E16TT-96h, foi possível verificar uma diferença nas quantidades dos elementos químicos na superfície das amostras. A Figura 35 mostra os espectros de XPS obtidos para as amostras no intervalo de energia de ligação de 0 a 1000 eV.

É possível observar nos espectros de XPS das amostras NTTT e NTTT-96h Figura 35 (a) a ocorrência de um aumento nas intensidades dos picos relativos ao Ti, ao O e ao C após as 96 h de ensaios fotocatalíticos. Possivelmente esse aumento nas intensidades dos picos, pode estar relacionado a estatística da medida dos fotoelétrons. Não ocorreram mudanças significativas nas quantidades medidas para cada elemento químico presente nas amostra NTTT e NTTT-96h.

É possível observar no espectro da amostra NTTTSP3s, Figura 35 (b), que o pico relativo estado Au4f é o mais intenso do espectro. Por outro lado, para a amostra NTTTSP3s-96h, esse mesmo pico se torna o menos intenso do espectro. A justificativa para a enorme redução da intensidade do pico relativo ao Au é a perda (redução) de Au na amostra NTTTSP3s-96 devido aos ensaios fotocatalíticos. Esse resultado corrobora com os resultados de RBS apresentados no item 5.9.2, onde foi comprovada uma redução de 83% da quantidade de Au após as 96 horas de ensaios fotocatalíticos. É possível perceber no espectro da amostra NTTTSP3s-96h, Figura 35 (b), que a intensidade dos picos relativos ao TiO₂ aumenta, o que corrobora com a perda de Au da amostra. Além disso ocorreu um aumento na razão de O/Ti e um aumento da intensidade do pico característico do C. Esses aumentos podem ser atribuídos aos processos fotocatalíticos onde moléculas orgânicas são adsorvidas na superfície e outras resultam em gases, como por exemplo: H₂, CO, CO₂ e hidrocarbonetos.

Comparando o espectro de XPS da amostra NT2E16TT e NT2E16TT-96h, Figura 35 (c), podemos observar que o pico referente ao estado Au4f não foi o pico mais intenso dos espectros, mas para a amostra NT2E16TT-96h a redução da intensidade do pico do Au foi significativamente inferior a redução de Au ocorrida na amostra NTTTSP3s-96h. Por outro lado, o pico referente ao C foi significativamente maior para amostra NT2E16TT-96h comparado a amostra NT2E16TT.

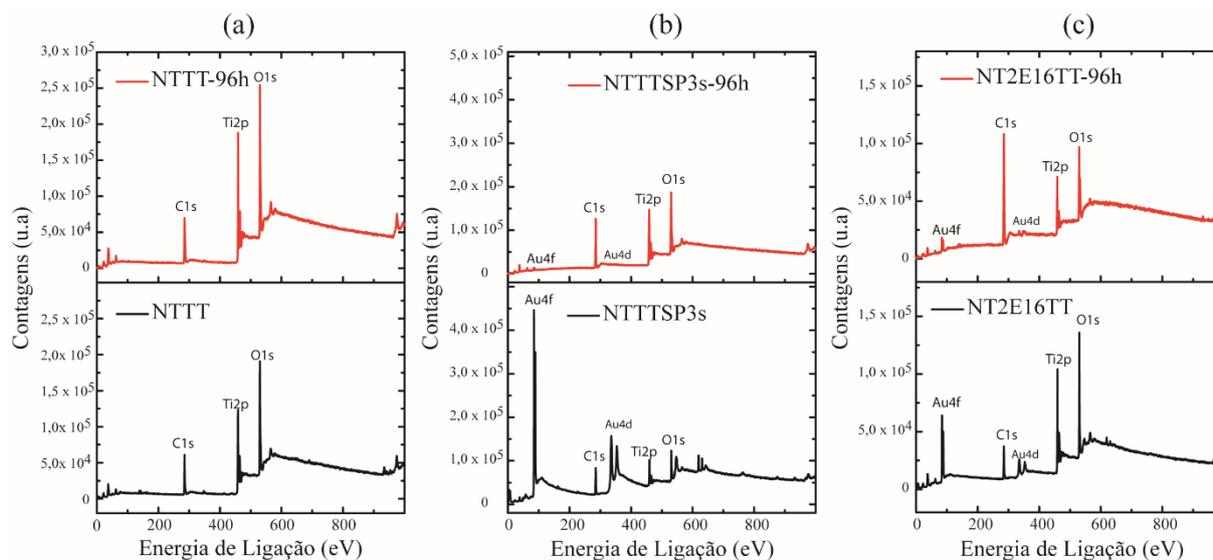


Figura 35: Espectros survey obtidos para as amostras antes e depois dos ensaios fotocatalíticos. Em (a) os espectros das amostras NTTTSP3s e NTTTSP3s-96h, em (b) os espectros das amostras NT2E16TT e NT2E16TT-96h.

A Tabela 5 apresenta a quantidade relativa dos elementos químicos obtidas através da análise quantitativa utilizando o software Casa XPS e os respectivos espectros de XPS obtidos para cada uma das amostras.

Para a amostra NTTTSP3s, a quantidade de Au é significativamente maior comparada a amostra NTTTSP3s-96h. Por outro lado, as quantidades de Ti e de O são maiores para a amostra NTTTSP3s-96h. Para a amostra NT2E16TT a quantidade de Au, Ti e O são maiores comparada a amostra NT2E16TT-96h. A quantidade de C, assim como a razão de O/Ti aumentaram após os ensaios fotocatalíticos.

Tabela 5: Quantidades relativas dos elementos químicos presentes na superfície das amostras antes e depois das 96 horas de ensaios fotocatalíticos

Amostra	Composição química total (% da intensidade)				
	Ti	O	C	Au	O/Ti
NTTT	13,24	41,48	45,28	0,0	3,13
NTTT-96h	14,2	44,7	41,1	0,0	3,14
NTTTSP3s	6,64	18,68	49,03	25,7	2,81
NTTTSP3s-96h	9,34	30,9	59,5	0,237	3,3
NT2E16TT	15,97	40,8	36,9	5,93	2,56
NT2E16TT-96h	4,51	22,0	72,7	0,712	4,9

Para analisar possíveis mudanças na química de superfície das amostras utilizadas nos ensaios fotocatalíticos para investigação da estabilidade temporal, os espectros de alta resolução das regiões correspondentes aos estados do C1s, O1s, Ti2p e Au4f, foram sobrepostos e são mostrados nas figuras a seguir.

A Figura 36 mostra os espectros da região correspondente ao estado do carbono (C1s) das amostras NTTT e NTTT-96h. É possível perceber que após as 96 horas de ensaios fotocatalíticos a quantidade de carbono, medida na amostra NTTT-96h, foi maior, por outro lado a proporção da quantidade relativa a cada “espécie” do sinal se manteve praticamente a mesma.

A Figura 37 mostra os espectros da região correspondente ao estado do oxigênio (O1s) das amostras NTTT e NTTT-96h. É possível perceber que após as 96 horas de ensaios fotocatalíticos a quantidade de oxigênio, medida na amostra NTTT-96h, foi maior, por outro lado a proporção da quantidade relativa a cada “espécie” do sinal se manteve praticamente a mesma. O aumento da intensidade do sinal está corroborando com o aumento do sinal de carbono.

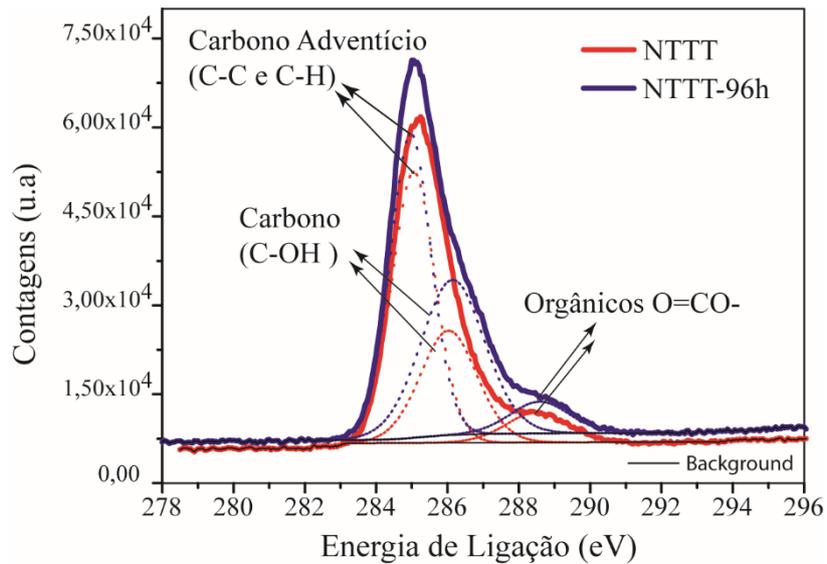


Figura 36: Sobreposição dos espectros de XPS da região correspondente ao estado C1s para as amostras NTTT e NTTT-96h.

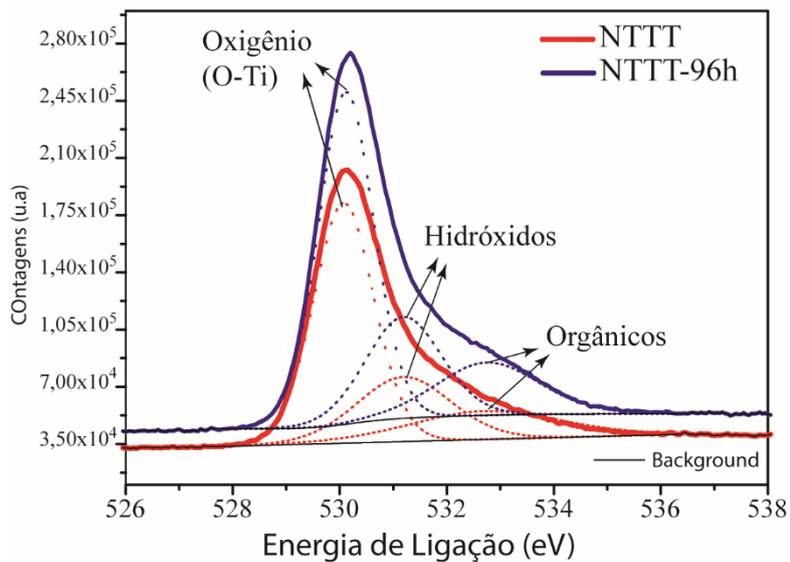


Figura 37: Sobreposição dos espectros de XPS da região correspondente ao estado O1s das amostras NTTT e NTTT-96h.

A Figura 38 **Erro! Fonte de referência não encontrada.** mostra os espectros da região correspondente ao estado do titânio (Ti2p) das amostras NTTT e NTTT-96h. É possível perceber que após as 96 horas de ensaios fotocatalíticos a quantidade do titânio medida para a amostra NTTT-96h, também foi superior a quantidade medida na amostra NTTT. Por outro

lado, não ocorreu nenhuma mudança nas componentes do sinal. O aumento da intensidade do sinal está corroborando com o aumento do sinal do oxigênio.

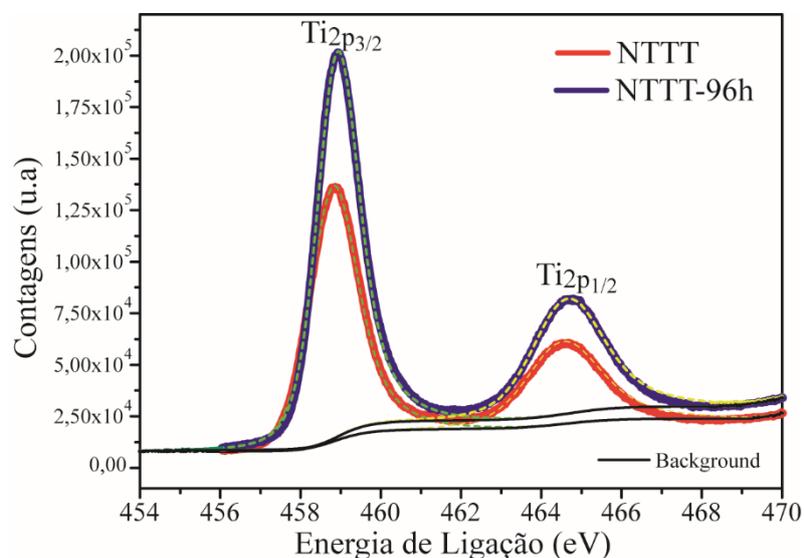


Figura 38: Sobreposição dos espectros de XPS da região correspondente ao estado Ti2p das amostras NTTT e NTTT-96h.

Analisando os espectros de alta resolução é possível concluir que os ensaios fotocatalíticos para a amostra NTTT não mudam a estrutura e composição química de superfície das amostras. Revelando assim, a alta estabilidade química dos NTs de TiO₂. A diferença na intensidade do sinal deve estar relacionada com a estatística da medida fotoelétrica intrínseca no processo de medida.

Os espectros de XPS das amostras de NT2E16TT e NT2E16TT-96 também foram sobrepostos. A Figura 39 mostra a sobreposição dos espectros de alta resolução na região referente ao estado do carbono (C1s). A concentração de carbono foi significativamente maior para amostra NT2E16TT-96h comparada a amostra NT2E16TT. É possível perceber que na amostra NT2E16TT o carbono é, praticamente, da “espécie” referente ao carbono adventício, já para a amostra NT2E16TT-96h a concentração maior de carbono está relacionado a carbonos de espécies orgânicas adsorvidas na superfície da amostra após os ensaios fotocatalíticos.

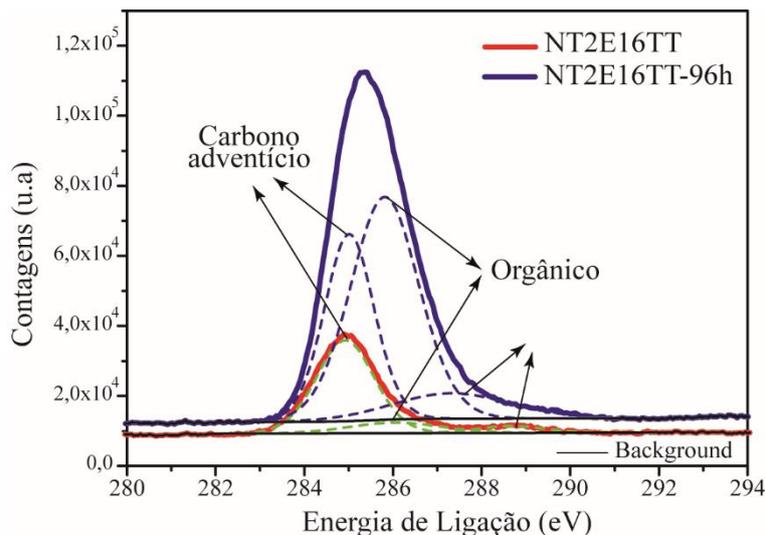


Figura 39: Sobreposição dos espectros de XPS da região correspondente ao estado C1s para as amostras NT2E16TT e N2E16TT-96h.

Analisando os espectros de alta resolução na região do estado referente ao oxigênio (O1s), Figura 40, é possível identificar uma variação da concentração das espécies de oxigênio encontradas na superfície da amostra. A intensidade do pico centrado em 530 eV referente ao oxigênio do TiO_2 , é menor para amostra NT2E16TT-96h comparado a amostra NT2E16TT. Por outro lado, as “espécies” de oxigênio referentes a hidroxilas e a compostos orgânicos é, significativamente, maior para a amostra NT2E16TT-96h.

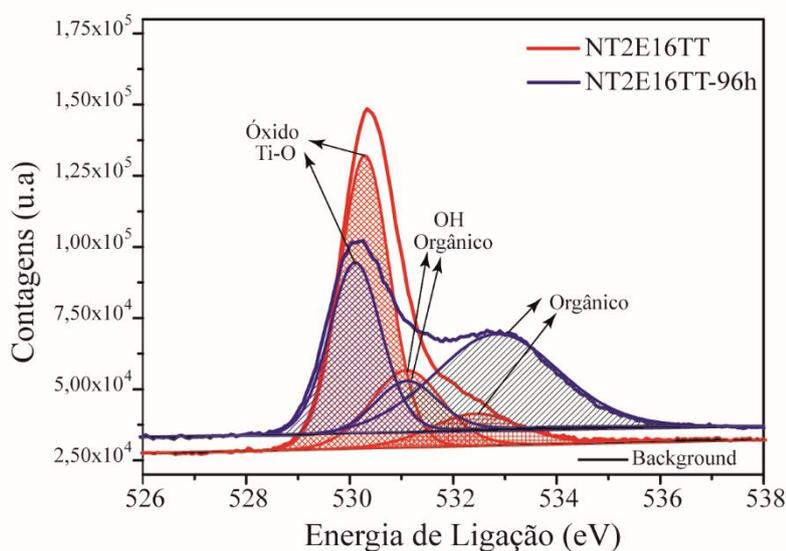


Figura 40: Sobreposição dos espectros de XPS da região correspondente ao estado O1s das amostras NT2E16TT e NT2E16TT-96h.

Analisando os espectros obtidos para as amostras NT2E16TT e NT2E16TT-96h na região referente ao estado do titânio (Ti2p), conforme a Figura 41, é possível identificar apenas uma redução na quantidade de Ti na amostra NT2E16TT-96h. Essa redução da intensidade do sinal corrobora com o aumento dos sinais referentes aos estados C1s e O1s.

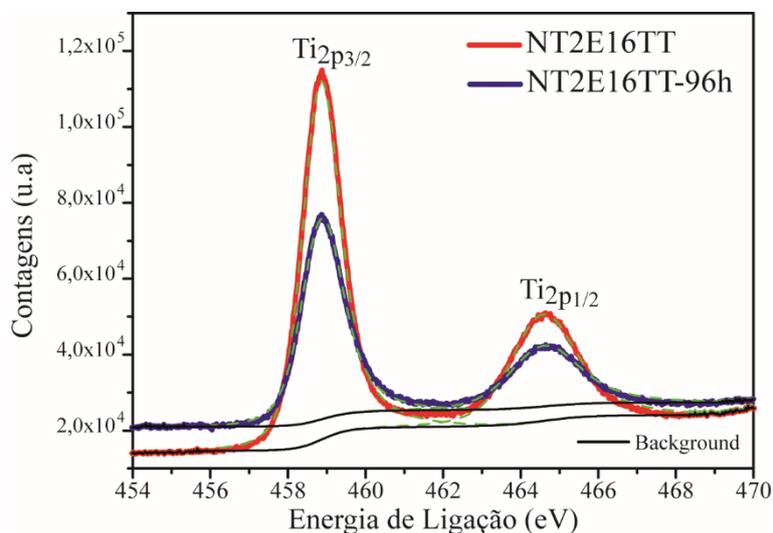


Figura 41: Sobreposição dos espectros de XPS da região correspondente ao estado Ti2p das amostras NT2E16TT e NT2E16TT-96h.

A Figura 42 **Erro! Fonte de referência não encontrada.** mostra os espectros de alta resolução a região do ouro (Au4f) para as amostras NT2E16TT e NT2E16TT-96h. Para realizar o refinamento dos espectros foi necessário apenas as componentes relativas ao Au metálico (Au⁰). O que é possível perceber é que o sinal referente a amostra NT2E16TT-96h reduziu. Essa redução de medição de Au na amostra NT2E16TT está de acordo com a redução das medidas ocorridas para os estados do Ti e do O relativo ao óxido. Essas reduções das intensidades relativas aos estados do Ti, O e Au, logo das quantidades medidas, corrobora com o aumento dos sinais referentes aos estados C1s e O1s de espécies orgânicas, que evidentemente, mostram a existência de matéria orgânica adsorvida na superfície da amostra devido aos ensaios fotocatalíticos.

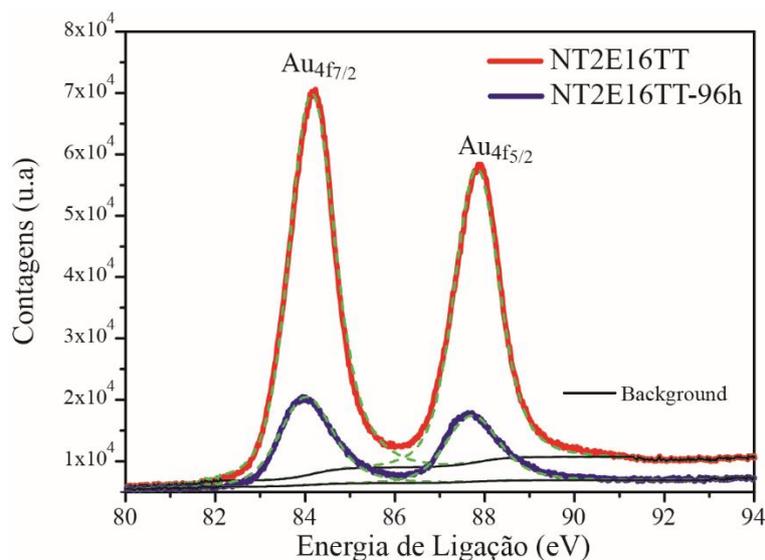


Figura 42: Sobreposição dos espectros de XPS da região correspondente ao estado Au4f das amostras NT2E16TT e NT2E16TT-96h.

Os espectros de XPS das amostras de NTTTTSP3s e NTTTTSP3s-96h também foram comparados. A Figura 43 mostra a sobreposição dos espectros de alta resolução na região referente ao estado do carbono (C1s). A concentração de carbono foi maior para amostra NTTTTSP3s-96h comparada a amostra NTTTTSP3s. É possível perceber que em ambas as amostras a maior parte da concentração total de carbono está relacionado ao carbono adventício. Outras componentes foram necessárias para ajustar o espectro. Um centradas em 286,2 eV e outra centrada em 288,8 eV.

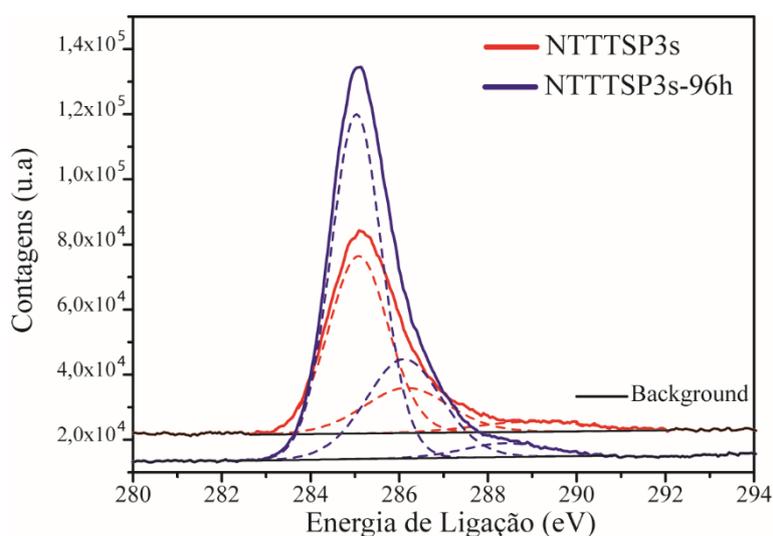


Figura 43: Sobreposição dos espectros da região referente ao estado C1s das amostras NTTTTSP3s e NTTTTSP3s-96h

Analisando os espectros de alta resolução na região do estado referente ao oxigênio (O1s) foi possível identificar uma variação da concentração das espécies de oxigênio encontradas na superfície das amostras NTTTSP3s e NTTTSP3s-96h. A Figura 44 mostra a sobreposição dos espectros. É possível observar que a intensidade do pico centrado em 530 eV referente ao oxigênio do TiO₂ teve um aumento para a amostra NTTTSP3s-96h. Esse aumento de intensidade do sinal seguiu o aumento medido para o pico de Ti (ver Figura 45). Por outro lado, as “espécies” de oxigênio referentes a hidroxilas e a compostos orgânicos foi, significativamente, maior para a amostra NTTTSP3s-96h. Para ajustar os espectros foi necessário, além da componente relativa ao óxido (Ti-O), adicionar outras duas componentes. Uma componente referente a hidroxila centrada entre 531-532 eV e outra superior a 532,5 eV, provavelmente correspondente a compostos orgânicos.

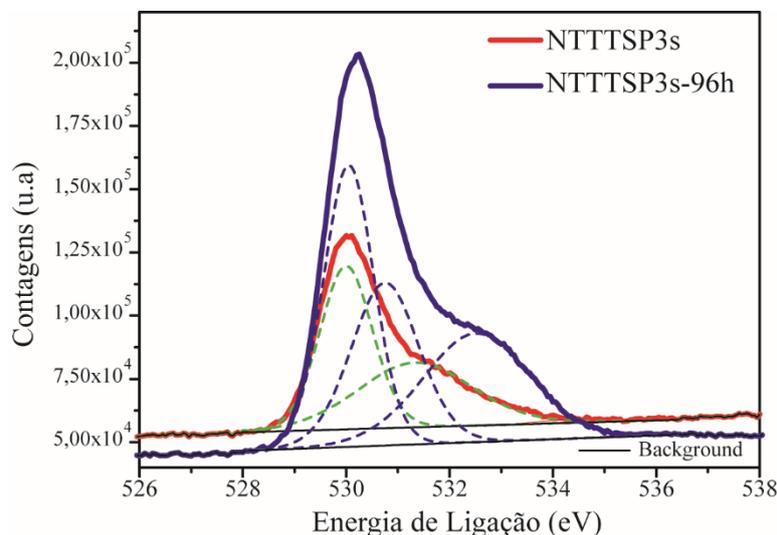


Figura 44: Sobreposição dos espectros da região referente ao estado O1s das amostras NTTTSP3s e NTTTSP3s-96h.

Analisando os espectros obtidos para as amostras NTTTSP3s e NTTTSP3s-96h, na região referente ao estado do titânio (Ti2p), Figura 45, foi possível identificar um aumento na quantidade de Ti medido para a amostra NTTTSP3s-96h comparada a amostra NTTTSP3s. Esse aumento da intensidade do sinal corrobora com o aumento dos sinais referentes aos estados C1s e O1s.

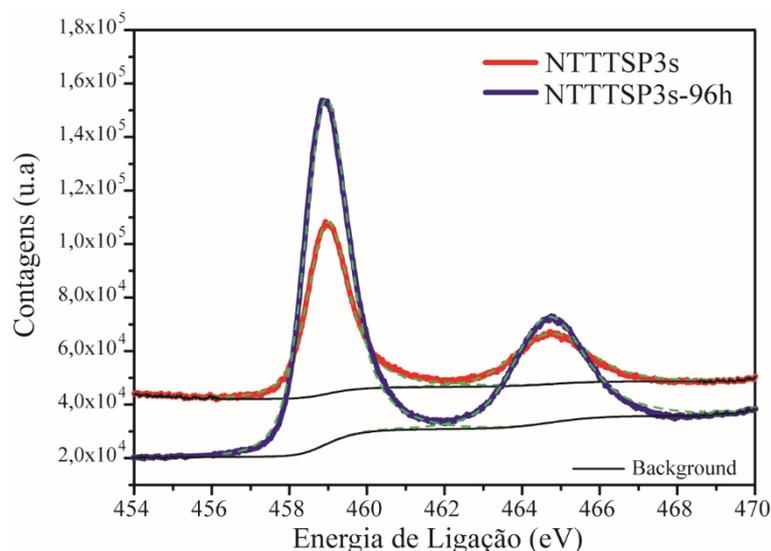


Figura 45: Sobreposição dos espectros da região referente ao estado Ti2p das amostras NTTTSP3s e NTTTSP3s-96h.

A Figura 46 (a) mostra os espectros de alta resolução a região do ouro (Au4f) para as amostras NTTTSP3s e NTTTSP3s-96h. Para ajustar os espectros foi necessário apenas as componentes relativas ao Au metálico (Au⁰). O que é possível perceber é que o sinal referente a amostra NTTTSP3s-96h praticamente desapareceu. Essa redução de medição de Au na amostra NTTTSP3s-96h está relacionada a perda de Au e corrobora com as análises de RBS. A Figura 46 (b) mostra o espectro da região do estado Au4f para amostra NTTTSP3s-96h onde é possível notar uma redução maior que 30 vezes na intensidade do sinal. Para ajustar o espectro foi necessário apenas componentes relativas ao estado do Au metálico. Essa redução da quantidade de Au na amostra NTTTSP3s-96h causou o aumento das quantidades medidas para os estados do Ti e do O relativo ao óxido e também ao C.

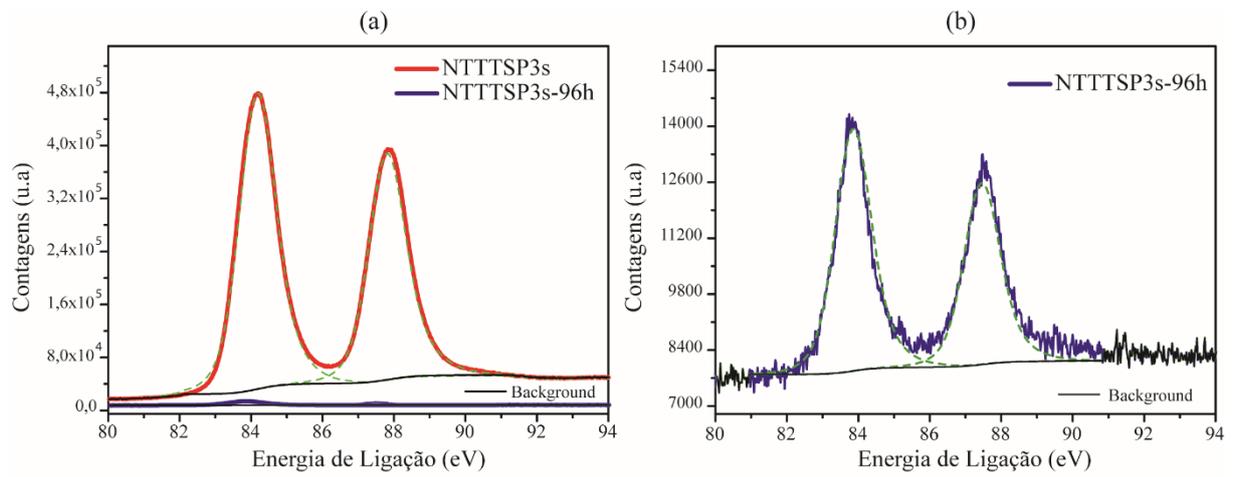


Figura 46: Em (a) Sobreposição dos espectros XPS da região referente ao estado Au4f das amostras NTTTSP3s e NTTTSP3s-96h. Em (b) espectro XPS da região referente ao estado Au4f da amostra NTTTSP3s-96h.

6. DISCUSSÕES

6.1 MODELO PROPOSTO EM FUNÇÃO DAS PROPRIEDADES MORFOLÓGICAS, ESTRUTURAIS, SUPERFICIAIS E ÓTICAS.

Primeiramente apresento uma síntese das características gerais dos nanotubos de TiO₂ obtidos usando a técnica de anodização. O processo de anodização para obtenção de óxidos foi eficaz para a formação de nanotubos de TiO₂. Devido aos parâmetros de anodização escolhidos, os NT de TiO₂ crescem conforme o tempo de anodização em uma estrutura amorfa. Através de um tratamento térmico foi possível cristalizar a estrutura na fase anatase do TiO₂. O perfil de difração das amostras cristalizadas foi mostrado na Figura 21. Essa fase do TiO₂, é a fase com maior atividade fotocatalítica.⁶⁷

Através das imagens obtidas por MEV foi verificado que a morfologia dos nanotubos não é alterada pelo tratamento térmico até uma temperatura de 400°C. Esse resultado está de acordo com o trabalho de Fernandes et al⁵¹ que mostra que em temperaturas inferiores a 500°C não é verificada mudanças morfológicas significativas. Em temperaturas superiores a 600°C inicia uma mudança morfológica e em temperaturas de 900°C a morfologia nanotubular é completamente destruída.⁶⁸

O equipamento de deposição utilizado nesse trabalho foi um equipamento de metalização. Esse equipamento possui poucas opções de ajustes e baixa precisão no controle de pressão de gases, além das leves variações que ocorrem na intensidade da corrente e na diferença de potencial durante o processo de deposição. Também, o início e o fim da deposição, controlado manualmente por um “shutter” é outro fator que determina a quantidade final (dose) de Au depositado. Como os intervalos de tempo de deposição utilizados para a produção das amostras são da ordem de segundos, variação de alguns décimos de segundos produzem dificuldades no controle e reprodutibilidade da quantidade de Au depositada. Nesse trabalho para reproduzir a quantidade de Au depositado, com desvios menores que 2%, foi necessário realizar deposições simultâneas nas amostras.

Por outro lado, a dose no processo de implantação é melhor controlada, com muito menor imprecisão quando comparada com sputtering. Como mostraram os resultados de RBS as quantidades de Au são da mesma ordem de grandeza, dentro das imprecisões mencionadas, entre os dois processos.

Através das análises de MET, foi possível observar uma diferença significativa na localização predominante das NPs de Au entre as amostras NTTTTSP3s e NT2E16TT. As NPs de Au formadas na amostra NTTTTSP3s são aparentemente maiores e estão localizadas, integralmente, na superfície dos NTs de TiO₂. Já para a amostra NT2E16TT, as NPs de Au estão localizadas, predominantemente, “enterradas” da estrutura dos NTs de TiO₂. Essa diferença de posição (localização) das NPs de Au, deve então, ser atribuída devido à diferença entre as técnicas de carregamento.

Em um estudo realizado anteriormente, mostramos que os íons de Au inseridos pelo processo de implantação, além de serem enterrados no TiO₂, modificam significativamente o processo de cristalização do TiO₂.¹⁰ Para detalhar esse resultado apresentamos os difratogramas obtidos para as amostras submetidas a diferentes doses de implantação de Au na Figura 47 (a). Nestes difratogramas pode-se observar e assim concluir que os NTs de TiO₂ são cristalizados na fase anatase durante o tratamento térmico (TT) à 400 °C. E após o TT, tanto para a amostra livre de Au (NTTT) quanto para as amostras implantadas, não foram observadas mudanças nas posições dos picos da fase anatase. O pico principal da anatase foi identificado em 25,42°. Para a amostra NTTTT, ficaram evidenciados os picos de difração referentes a fase anatase e da fase do Ti metálico. O pico de Ti aparece devido a influência do substrato.

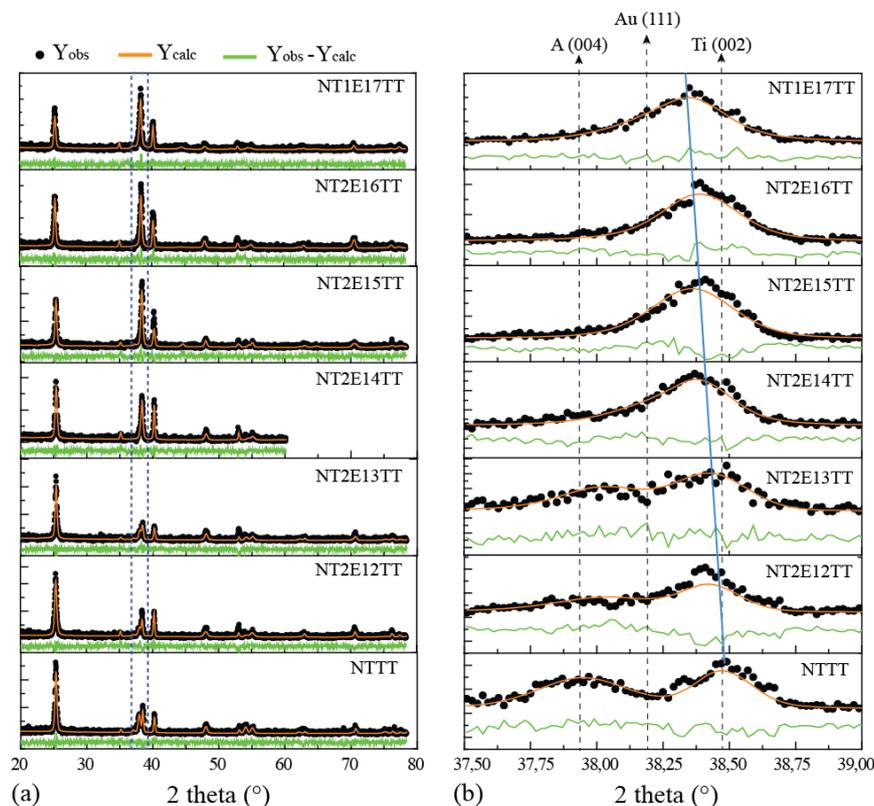


Figura 47: Difratogramas obtidos para as diferentes doses de implantação de Au.¹⁰

Na região angular de 37,5 à 39,0°, foi observada uma mudança em função do aumento da dose de implantação. Concluímos que com o aumento de dose Au implantado de 2×10^{12} até $1,0 \times 10^{17}$ átomos/cm², ocorre uma tendência a sobreposição dos picos da fase anatase, do Au metálico e do Ti metálico. Esses três picos estão tendendo a um único pico centrado em 38,35°. Na Figura 47 (b) a linha azul mostra claramente esta tendência. Os refinamentos de Rietveld, para estes difratogramas, mostram que parte dos íons Au implantados devem estar substituindo sítios do Ti da estrutura do TiO₂. No entanto, a quantidade máxima de Au substitucional nas amostras com diferentes doses de implantação apresentou um valor médio da ordem de 10%. Esse resultado indicou um limite de solubilidade de Au na estrutura do TiO₂.¹⁰

Por outro lado, quando comparamos os perfis de difração das amostras NTTT, NTTTSP3s e NT2E16TT, vide Figura 21, os resultados mostram que as amostra NTTTSP3s e NTTT são equivalentes. Como na amostra NTTTSP3s o tratamento térmico foi realizado anteriormente a deposição de Au o perfil de difração dessa amostra poderia ser diferente a amostra NTTT apenas se aparecesse picos característicos da estrutura de Au metálico, mas não foram observados picos característicos da estrutura do Au na amostra NTTTSP3s.

Não foi possível verificar os picos de difração característicos ao Au em nenhuma das amostras, dessa forma não deve estar correto incluir os picos da fase do Au a tendência na sobreposição dos picos da fase anatase e do Ti metálico. Possivelmente, não foi observado picos característicos a estrutura do Au devido ao tamanho das NPs de Au, e a distribuição dessas serem menores que o limite de detecção da técnica XRD utilizada.

Os resultados dos espectros de XPS mostrados na Figura 22, corroboram com a evidencia no posicionamento das NPs de Au mostrada pelas análises de MET. Foi possível verificar uma maior concentração de Au na superfície da amostra NTTTSP3s comparada com a amostra NT2E16TT. Não foram identificadas diferenças significativas nos espectros de alta resolução dos estados Ti2p, O1s e Au4f entre as amostras.

Através do conjunto das imagens de MEV obtidas para as amostras implantadas (NT2E12TT, NT2E14TT e NT2E16TT), foi possível verificar um aumento na mudança morfológica no topo dos nanotubos conforme o aumento da dose de implantação. Essa mudança dever ser causada devido aos efeitos do processo de implantação. Como é bem conhecido, o processo de implantação iônica pode induzir defeitos, vacâncias, inserção substitucional e intersticiais na estrutura dos materiais submetidos ao processo.^{69,70,71}

Essa mudança morfológica no topo dos nanotubos pode influenciar na distribuição das NPs de Au ao longo da nanoestrutura. Como os íons de Au estão deformando a superfície dos nanotubos, a morfologia, a partir de uma dada dose, não é mais perfeitamente tubular e

ordenada. Conseqüentemente os íons de Au sofrem um maior número de interações com os átomos da matriz no início (topo) da amostra. Esse fato resulta em uma maior concentração de NPs de Au no topo dos nanotubos conforme o aumento de dose de implantação.

Para propor um modelo da situação de implantação de Au, vamos supor os nanotubos de TiO₂ com alto ordenamento (alinhados), conforme esquematizado na Figura 48. No desenho identificamos esquematicamente, em cor verde, a base, o meio e, separado através de dois traços inclinados, o topo de um nanotubo. A diferença na concentração das NPs de Au ao longo do tubo é representada através de uma barra em degrau de cor amarelo a vermelho. Na Figura 48 (a) mostramos o desenho esquemático representando a situação da amostra NT2E12TT (menor dose de implantação), onde a mudança morfológica foi, praticamente, insignificante (ver topo do nanotubo), resultando, provavelmente, em uma distribuição uniforme de Au ao longo do tubo. Na Figura 48 (b) mostramos o desenho esquemático da amostra NT2E14TT (dose de implantação duas ordens de grandeza maior que NT2E12TT), representando uma leve mudança morfológica no topo do nanotubo, resultando em uma distribuição de Au uniforme ao longo do nanotubo até uma dose de 2×10^{12} íons/cm² e aumentando gradativamente em direção ao topo do nanotubo até uma dose de 2×10^{14} íons/cm². Na Figura 48 (c) mostramos o desenho esquemático da amostra NT2E16TT (dose de implantação quatro ordens de grandeza maior que NT2E12TT), representando uma forte mudança morfológica no topo do nanotubo, resultando em uma concentração de Au maior no topo do nanotubo. Não foi realizada análise de MEV na amostra NT1E17TT (dose dez vezes maior que NT2E16TT), mas provavelmente, a mudança morfológica seja semelhante ou maior, comparada a amostra NT2E16TT. Essa variação de concentração de Au ao longo do comprimento do tubo também é justificada devido densidade “atômica” da matriz. Aumentando a concentração de Au na matriz o alcance dos íons diminui. O alcance do feixe de íons é representado no desenho esquemático através de uma seta vermelha.

Para a amostra NTTTTSP3s, como a adição de Au por sputtering, nessa quantidade de Au depositado, não interfere na morfologia dos nanotubos. O alcance dos átomos de Au e/ou cluster pulverizados na amostra NTTTTSP3s não foi quantificado, mas possivelmente, a concentração e a distribuição das NPs de Au é maior e mais homogênea no topo dos nanotubos e reduzindo a concentração e homogeneidade ao longo do comprimento do nanotubos. A Figura 48 (d) mostra um desenho esquemático para a amostra NTTTTSP3s, onde a adição de Au não muda a morfologia dos NTs e, as NPs de Au estão distribuídas, em comparação as outras amostras, mais uniformemente ao longo do comprimento do nanotubo.

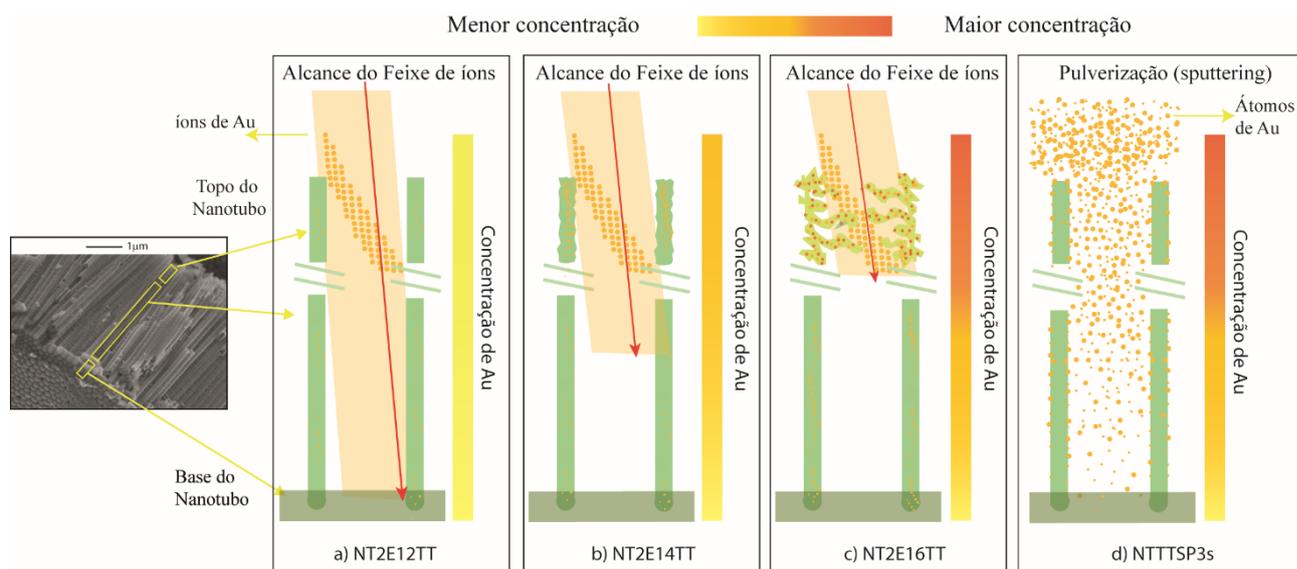


Figura 48: Desenho esquemático representando a distribuição da concentração de Au em longo dos nanotubos.

Estabelecido este modelo e considerando agora os resultados de absorvância (vide Figura 27), sugerimos que a mudança morfológica e a distribuição das NPs de Au ao longo dos NTs de TiO_2 , devem estar favorecendo o espalhamento da radiação UV. Com isso, a absorção dessa radiação pela amostra NT2E16TT é reduzida drasticamente. Para as amostras NTTTTSP3s e NTTTTSP10s a intensidade de absorção da radiação na região do UV, também reduziu comparada a amostra NTTTT, mas essa redução foi significativamente menor comparada as reduções ocorridas nas amostras NT2E16TT e NT1E17TT.

Propomos uma visualização representativa das amostras NTTTTSP3s e NT2E16TT, onde foi possível identificar a diferença na posição das NPs de Au entre as amostras. A Figura 49 mostra em (a) mostra os nanotubos carregado com Au por sputtering, onde as nanopartículas estão localizadas integralmente na superfície dos NTs de TiO_2 ; em (b) mostra os nanotubos carregados com Au por implantação iônica, onde as nanopartículas estão localizadas, predominantemente, enterradas na estrutura do TiO_2 .

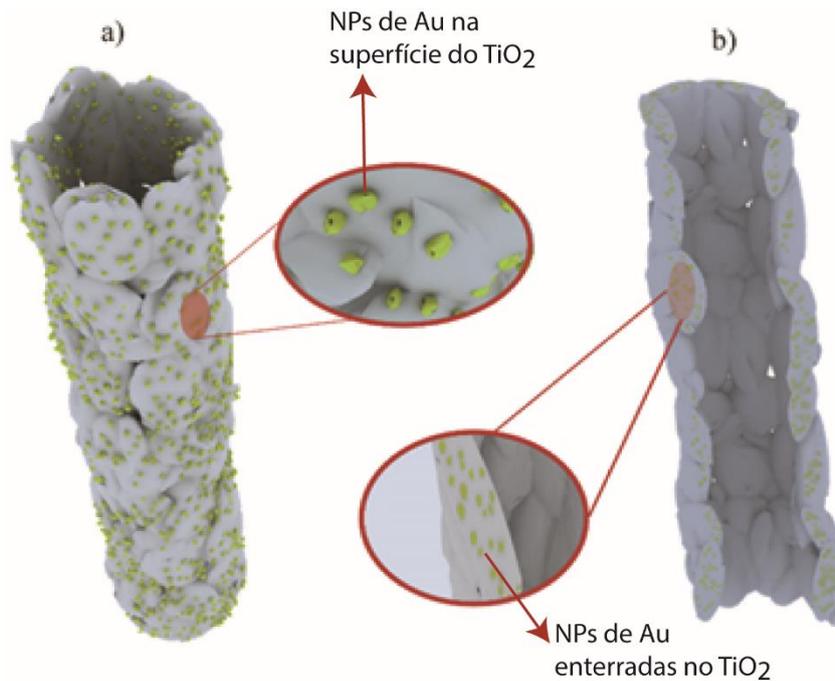


Figura 49: Desenho esquemático dos nanotubos de TiO₂ carregados com Au pelos dois métodos físicos. Em a) nanotubo carregado com Au por sputtering, em b) nanotubo carregado com Au por implantação.

6.2 RESULTADOS OBTIDOS NA APLICAÇÃO DOS MATERIAIS PARA PRODUÇÃO FOTOCATALÍTICA DE H₂

Como foi mencionado na secção 3.1 os processos fotocatalíticos ocorrem na interface entre o semicondutor e a solução fotocatalítica. A eficiência do processo fotocatalítico depende do número de portadores de carga disponíveis (elétrons e buracos) e da capacidade desses portadores serem “transferidos” para espécies químicas adsorvidas na superfície do semicondutor.

No caso do TiO₂ puro, ou seja, livre de co-catalizadores metálicos ocorre uma baixa eficiência na produção fotocatalítica de H₂. Adicionando NPs metálicas ao TiO₂ a eficiência aumenta significativamente. Nesse trabalho encontramos um aumento de até 36 vezes na produção de H₂ quando adicionamos NPs de Au. O aumento da eficiência do processo devido a influência das NPs de Au deve ser relacionado ao aumento do tempo de vida dos portadores de carga foto gerados. Os elétrons excitados da banda de valência do TiO₂ para a banda de

condução são transferidos (aprisionados) para os estados do Au assim aumentando o tempo de vida desses portadores, diminuindo assim o processo de recombinação.

Esse aumento da eficiência pode ser justificado, não somente pelo comportamento de co-catalisador apresentado pelas NPs metálicas, mas também pelo aumento da capacidade do material em aproveitar uma maior faixa do espectro da radiação eletromagnética, estendendo essa absorção para a região do visível. Esse aumento da capacidade em absorver a radiação também pode ser atribuído ao fenômeno de LSPR. Como descrito na seção 3.1.1, o fenômeno LSPR depende de vários fatores entre eles o tamanho, a distribuição e a morfologia das NPs de Au, assim como o meio dielétrico ao qual as NPs de Au estão envolvidas. Os nossos resultados mostram para todas as amostras que estes fatores apresentaram distribuições de valores. Por exemplo, foram medidas NPs de Au como tamanho de décimos de nanômetros até dezenas de nanômetros. A distribuição das NPs de Au nas amostras não foi uniforme, e além disso, o meio dielétrico ao qual as partículas estão localizadas envolve o TiO_2 e/ou “atmosfera”. Deste modo esses resultados não permitiram estabelecer interpretações mais conclusivas e avançar entre os modelos existentes na literatura sobre os mecanismos envolvidos no fenômeno LSPR.

Nesse trabalho, não foi possível mensurar a produção H_2 usando apenas a radiação visível do espectro eletromagnético. Esse fato pode estar relacionado com o agente de sacrifício utilizado. Provavelmente as reações fotocatalíticas com uso do TiO_2 e NPs de Au que ocorrem no visível, pela reforma do glicerol, podem promover outras reações e não necessariamente a formação do H_2 . Ainda assim, podemos propor como hipótese que não ocorre produção fotocatalítica usando apenas a radiação visível devido: i) o efeito plasmônico (LSPR) não foi suficiente para promover influência na fotoatividade dos materiais. ii) talvez o efeito seja sinérgico, ou seja, existe a influência do fenômeno LSPR na reação fotocatalítica proposta, somente quando os dispositivos são irradiados com todo o espectro eletromagnético, ou seja, incluindo a radiação UV e visível.

Outro aspecto importante é a estabilidade temporal das amostras quando aplicadas em ensaios fotocatalíticos. Os resultados mostram uma perda da atividade da amostra NTTTTSP3s. Duas são as hipóteses que propomos para tal perda da atividade: i) diminuição da concentração de Au ao longo dos ciclos, devido a fraca adesão das NPs com a superfície dos NTs de TiO_2 e/ou, ii) adsorção de matéria orgânica à superfície das NPs de Au ao longo dos ciclos de testes fotocatalíticos.

A primeira hipótese é consistente com as análises de RBS, onde foi constatada a perda de 83% do Au na amostra NTTTTSP3s-96h, enquanto, praticamente não existe perda de Au na amostra NT2E16TT-96h.

Já a segunda hipótese, que se refere a adsorção da matéria orgânica na superfície dos NTs de TiO₂ é suportada pelas análises de XPS. A amostra NT2E16TT-96h apresentou a maior quantidade de carbono adsorvido na superfície e aumento significativo da razão O/Ti (dados compilados na Tabela 5). Esses aumentos nas quantidades de O e C podem, então, ser atribuídos a espécies orgânicas adsorvidas na superfície da amostra NT2E16TT-96h.

Foi verificado uma diferença na produção gasosa (mistura gasosa) das reações fotocatalíticas entre as amostras NTTT, NTTTSP3s e NT2E16TT. A Tabela 6, abaixo, mostra os resultados obtidos para produção gasosa (em porcentagem) do total de gases produzidos. As amostras NTTT e NTTTSP3s produziram praticamente as mesmas proporções de gases. Como a atividade fotocatalítica da amostra NTTTSP3s foi superior a amostra NTTT, evidentemente a amostra NTTTSP3s produziu um volume de gás significativamente maior comparada a amostra NTTT. Por outro lado, a amostra NT2E16TT apresentou uma produção gasosa cujo a mistura de gases foi completamente diferente da mistura medida para amostra NTTTSP3s. A fração de H₂ produzido pela amostra NT2E16TT chegou a 45% do total de gases produzidos, enquanto que para a amostra NTTTSP3s foi de apenas 22%. Por outro lado, a quantidade de CO, CO₂, e dos hidrocarbonetos medidos pela amostra NTTTSP3s foi de 78%, enquanto que para amostra NT2E16TT foi de apenas 55%. Esses resultados sugerem uma seletividade nas reações diferentes para as amostras.

As análises de XPS mostram que a superfície da amostra NT2E16TT, após a reação fotocatalítica, apresenta um aumento significativo da quantidade de C e O. Esse resultado é, portanto, consistente ao fato da amostra NT2E16TT produzir menos compostos com carbono comparada as amostras NTTT e NTTTSP3s.

Tabela 6: Relação do total de gases produzidos para as amostras NTTT, NTTTSP3s e NT2E16TT¹⁰

Entrada	Amostra	Total absoluto de gás produzido (%)					
		H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆
1	NTTT	18	50	13	12	2	5
2	NTSP3sTT	22	45	18	8	2	5
3	NT2E16TT	45	30	18	5	<1	<1

Considerando o resultado, já comentado anteriormente, de que não foi possível verificar a produção de H₂ utilizando apenas a radiação visível, não se pode atribuir uma dependência ou correlação significativa quando se utiliza o glicerol como agente de

sacrifício. Assim sendo, a diferença na produção fotocatalítica de H₂ das amostras NTTT e NT2E16TT, NTTTSP3s não podem ser atribuídas isoladamente ao fenômeno de LSPR.

7. CONCLUSÕES

Semicondutores nanoestruturados desenvolvidos a partir do TiO_2 e otimizados através da incorporação com nanopartículas metálicas tem sido muito estudado em fenômenos fotocatalíticos para aplicações em sistemas de geração de energia limpa através da produção de H_2 .

No contexto desse tema, no presente trabalho foram investigadas as propriedades de nanotubos de TiO_2 (NT de TiO_2) obtidos pela técnica de anodização e carregados com nanopartículas de Au (NP de Au) utilizando dois métodos físicos: Implantação iônica e pulverização catódica (*DC Magnetron Sputtering*). Os materiais assim obtidos, NT de TiO_2 com nanopartículas de Au, foram investigados quanto aos processos de obtenção dos mesmos e detalhadamente estudados quanto as suas características morfológicas, estruturais, química de superfície e óticas, através de um conjunto de várias técnicas experimentais e comparação de sistemas similares descritos na literatura.

No que se refere à morfologia, como tem sido descrito na literatura para sistemas semelhantes, existe uma dependência da morfologia sobre a capacidade de absorção da radiação eletromagnética e, conseqüentemente, da reposta fotoquímica dos sistemas semicondutores. Os resultados desse trabalho mostram mudanças morfológicas nos NT de TiO_2 carregados com Au por implantação. Essas mudanças ocorrem devido às interações dos íons de Au incidentes e da quantidade de íons de Au utilizados pela técnica de implantação. Por outro lado, a morfologia dos NT de TiO_2 não foi alterada quando carregados com NP de Au através da técnica de *DC Magnetron Sputtering*.

No que se refere à formação e à localização das NPs de Au nos NTs de TiO_2 , existiu uma diferença entre as técnicas utilizadas. Os resultados mostraram que a formação das NPs de Au por implantação ocorreram após um tratamento térmico e a localização predominante das NPs de Au nessas amostras foi no interior (enterrada) dos NTs de TiO_2 . Entretanto, as NP de Au obtidas por *DC Magnetron Sputtering* são formadas em um processo equivalente ao processo inicial de formação de filmes finos crescidos por essa mesma técnica. Dessa forma as NPs de Au depositadas estão “acomodadas” integralmente na superfície dos NTs de TiO_2 .

No que se refere à estrutura cristalina das amostras verificamos a ocorrência de uma orientação preferencial do plano {004} da fase anatase para os NT de TiO_2 tratados termicamente. A localização das NPs de Au encontrada nas amostras implantadas provocou mudanças no processo de cristalização dos NTs de TiO_2 , ocorrendo um aumento na orientação

preferencial para o respectivo plano cristalográfico conforme a quantidade de dose de Au implantado, chegando a um aumento de até 4 vezes comparado a amostra pura. Para as amostras carregadas com NPs de Au por DC Magnetron Sputtering a estrutura do TiO₂ se manteve inalterada.

Os resultados dos ensaios de estabilidade temporal dos materiais desenvolvidos nesse trabalho, mostraram que as NPs de Au obtidas por implantação ficaram fortemente “aderidas” aos NT de TiO₂, enquanto, que as NPs de Au obtidas por *DC Magnetron Sputtering* ficaram fracamente aderidas. A perda de Au nas amostras carregadas por implantação foi insignificante, ficando dentro da margem de precisão das medidas, enquanto a perda de Au nas amostras submetida à *DC Magnetron Sputtering* foi superior a 80% após 4 ciclos de 24 horas de ensaios fotocatalíticos. A forte permanência das NPs de Au obtida pela técnica de implantação é explicada pela posição predominante das NPs de Au no interior (enterradas) nos NT de TiO₂ e assim protegidas pelo TiO₂. Por outro lado, as NP de Au obtidas por *DC Magnetron Sputterins* estão localizadas na superfície dos NT de TiO₂ e assim ficam desprotegidas e, além disso, em contato direto com a solução fotocatalítica.

A agressiva mudança morfológica ocorrida nas amostras carregadas por implantação, a partir de uma dose superior a $2,0 \times 10^{16}$ íons.cm⁻², ocasionou uma maior concentração de NP de Au no topo dos NT de TiO₂. No que se refere as propriedades óticas, devido a essa distribuição de Au nas amostras implantadas, ocorreu um forte espalhamento da radiação eletromagnética correspondente a região do ultravioleta, logo ocorreu uma redução da absorção da radiação nessa região.

No que se refere a produção fotocatalítica de H₂, a otimização dos NTs de TiO₂ através da adição de NP de Au chegou a 4000% para amostra carregada com NP's de Au por DC Magnetron Sputtering e 2000% para a amostra carregada através da Implantação Iônica. O efeito das NPs de Au na otimização do NT de TiO₂ para aplicações fotocatalíticas foi relacionado ao “aprisionamento” dos portadores de carga negativo fotogerados (elétrons) nas NPs de Au. Esse aumento do tempo de vida do par elétron-buraco devido ao aprisionamento resultou em uma maior eficiência do processo fotocatalítico. A diferença na produção de H₂ entre as amostras também está relacionada a localização das NPs de Au. Na amostra depositada, devido ao contato direto das NPs de Au com a solução fotocatalítica, as NPs de Au atuam como sítios ativos fotocatalíticos e assim aumentam a taxa de produção de gases.

Através de ensaios fotocatalíticos utilizando somente a radiação correspondente ao visível (400-720 nm) constatamos que não ocorreu produção fotocatalítica de H₂, utilizando o glicerol como agente de sacrifício. As contribuições do visível devido ao fenômeno de

ressonância de plasmon de superfície localizado (LSPR), como descrito na literatura, não atuam separadamente e são dependentes de fatores relacionados ao tamanho, distribuição, morfologia e meio dielétrico que envolve as NPs de Au. Nesse trabalho, todos esses fatores apresentaram variações relativamente grandes. Dessa forma, se torna impossível estabelecer um modelo de influência do fenômeno LSPR nos ensaios fotocatalíticos. As análises realizadas utilizando somente a radiação correspondente ao UV, associadas as análises utilizando todo espectro (UV-Visível) sugerem que a influência do fenômeno LSPR possa ser um efeito sinérgico onde a radiação visível influenciou na produção fotocatalítica quando se utiliza também a radiação UV.

Os resultados obtidos nesse trabalho são importantes para continuidade na busca por um material semiconductor eficiente e estável em aplicações fotocatalíticas. A adição de NP de Au com controle de distribuição e localização, assim como o uso de outros agentes de sacrifício, pode ser um caminho para uma melhor compreensão dos efeitos relacionados ao fenômeno LSPR na contribuição da radiação correspondente ao visível em processos fotocatalíticos.

TRABALHOS GERADOS DURANTE O DESENVOLVIMENTO DESTA TESE DE DOUTORADO

1. ARTIGOS PUBLICADOS

- 1.1. Languer, Mariana P. ; Scheffer, Francine R. ; Feil, Adriano F. ; Baptista, Daniel L. ; Migowski, Pedro ; **Machado, Guilherme J.** ; De Moraes, Diogo P. ; Dupont, Jairton ; Teixeira, Sérgio R. ; Weibel, Daniel E. . *Photo-induced reforming of alcohols with improved hydrogen apparent quantum yield on TiO₂ nanotubes loaded with ultra-small Pt nanoparticles*. International Journal of Hydrogen Energy, v. 38, p. 14440-14450, **2013**
- 1.2. Fernandes, Jesum Alves ; Migowski, Pedro ; Fabrim, Zacarias Eduardo ; Feil, Adriano F. ; Rosa, Guilherme ; Jadoon, Sherdil ; **Machado, Guilherme J.** ; Fichtner, Paulo Papaleo ; Teixeira, Sergio Ribeiro ; Santos, Marcos Jose Leite ; Dupont, Jairton . *TiO₂ nanotubes sensitized with CdSe via RF Magnetron Sputtering for photoelectrochemical applications under visible light irradiation*. PCCP. Physical Chemistry Chemical Physics, v. 16, p. 9148-9153, **2014**.
- 1.3. Jesum A. Fernandes; Emerson C. Kohlrausch; Sherdil Kahn; Rafael C. Brito; **Guilherme J. Machado**; Sergio R. Teixeira; Jairton Dupont; Marcos J. Leite Santos. *Effect of anodisation time and thermal treatment temperature on the structural and photoelectrochemical properties of TiO₂ nanotubes*. JSSC. Journal of Solid State Chemistry, v. 251, p. 217-223, **2017**

2. TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSO

- 3.1 Machado, Guilherme J. ; Feil, A. F. ; Dafne L. Barbosa ; Migowski, P. ; Fernandes, Jesum Alves ; Goncalves, R. V. ; B. Neto, A. ; Zapata, M. J. ; Teixeira, Sérgio R. ; Livio Amaral . *Photocatalytic Production of Hydrogen based photocatalysts with TiO₂ NTs modified with Au NPs*. XI Encontro da SBPMAT, 2012, Florianópolis, Brasil.

3.2 Fernandes, J. A ; Kohlrausch, E. C. ; **Machado, G. J** ; Zapata, M. J. ; Teixeira, S. R. ; Brolo, A ; Santos, M. J. Leite . *Increasing the photocatalytic properties of TiO₂ NTs with deposition of noble metal by sputtering technique*. In: Pacific Centre for Advanced Materials and Microstructures, **2014**, Victoria, Canada.

3.3 Fernandes, Jesum Alves ; Lúcio Sulzbach Silva ; Kohlrausch, E. C. ; **Machado, G J** ; Teixeira, S. R. ; Santos, Marcos Jose Leite ; Dupont, Jairton . *Synthesized and characterization of TiO₂-Nts decorated with Pt nanoparticles for hydrogen production*. In: XIII Encontro SBPMAT, **2014**, João Pessoa. Brasil.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Thompson, J. C. & He, B. B. Characterization of Crude Glycerol from Biodiesel production from multiple feedstocks. *Appl. Eng. Agric.* **22**, 261–265 (2006).
2. Grimes, C. a., Varghese, O. K. & Ranjan, S. *Light, Water, Hydrogen: The Solar Generation of Hydrogen by Water Photoelectrolysis*. (2008).
3. Ismail, A. A. & Bahnemann, D. W. Solar Energy Materials & Solar Cells Photochemical splitting of water for hydrogen production by photocatalysis : A review. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **128**, 85–101 (2014).
4. Ahmad, H., Kamarudin, S. K., Minggu, L. J. & Kassim, M. Hydrogen from photocatalytic water splitting process : A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **43**, 599–610 (2014).
5. Fujishima, A. & Honda, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature* **238**, 37–38 (1972).
6. Navarro Yerga, R. M., Álvarez Galván, M. C., del Valle, F., de la Mano, J. A. & Fierro, J. L. G. Water Splitting on Semiconductor Catalysts under Visible-Light Irradiation. *ChemSusChem* **2**, 471–485 (2009).
7. Zhou, Q., Fang, Z., Li, J. & Wang, M. Applications of TiO₂ nanotube arrays in environmental and energy fields: A review. *Microporous Mesoporous Mater.* **202**, 22–35 (2015).
8. Langer, M. P. *et al.* Photo-induced reforming of alcohols with improved hydrogen apparent quantum yield on TiO₂ nanotubes loaded with ultra-small Pt nanoparticles. *Int. J. Hydrogen Energy* **38**, 14440–14450 (2013).
9. Fernandes, J. A. *et al.* TiO₂ nanotubes sensitized with CdSe via RF magnetron sputtering for photoelectrochemical applications under visible light irradiation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 9148–9153 (2014).
10. Machado, G. J. Otimização de fotocatalisadores nanoestruturados de TiO₂ + Au para produção de H₂. *Diss. Mestr. - Programa Pós-Graduação em Ciência dos Mater.* (2012).
11. Liao, C., Huang, C. & Wu, J. C. S. Hydrogen Production from Semiconductor-based Photocatalysis via Water Splitting. 490–516 (2012).
12. Reber, J. F. & Meier, K. Photochemical production of hydrogen with zinc sulfide suspensions. *J. Phys. Chem.* **88**, 5903–5913 (1984).
13. Abe, R. Recent progress on photocatalytic and photoelectrochemical water splitting under visible light irradiation. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **11**, 179–209 (2010).

14. Hummelgård, M., Zhang, R., Nilsson, H. E. & Olin, H. Electrical sintering of silver nanoparticle ink studied by In-situ TEM probing. *PLoS One* **6**, 1–6 (2011).
15. Stuchinskaya, T., Moreno, M., Cook, M. J., Edwards, D. R. & Russell, D. A. Targeted photodynamic therapy of breast cancer cells using antibody-phthalocyanine-gold nanoparticle conjugates. *Photochem. Photobiol. Sci.* **10**, 822–831 (2011).
16. Conde, J., Doria, G. & Baptista, P. Noble Metal Nanoparticles Applications in Cancer. *J. Drug Deliv.* **2012**, 1–12 (2012).
17. Mohammad, F. & Arfin, T. Thermodynamics and electrochemical characterization of core-shell type gold-coated superparamagnetic iron oxide nanoparticles. **5**, (2014).
18. Brown, S. D. Gold Nanoparticles for Impr Anticancer Drug Delivery of the Active Component of Oxaliplatin. **132**, 4678–4684 (2010).
19. Duncan, B., Kim, C. & Rotello, V. M. Gold nanoparticle platforms as drug and biomolecule delivery systems. *J. Control release* **148**, 122–127 (2010).
20. Ali, M. E., Hashim, U., Mustafa, S., Che Man, Y. B. & Islam, K. N. Gold nanoparticle sensor for the visual detection of pork adulteration in meatball formulation. *J. Nanomater.* **2012**, (2012).
21. Le, N. D. B. . S. R. V. M. R. Chemical Nose Sensors – an Alternative Strategy for Cancer Diagnosis. *Changes* **29**, 997–1003 (2014).
22. Mikami, Y., Dhakshinamoorthy, A., Alvaro, M. & Garcia, H. Catalytic activity of unsupported gold nanoparticles. *Catal. Sci. Technol.* **3**, 58–69 (2013).
23. Subramanian, V., Wolf, E. E. & Kamat, P. V. Catalysis with TiO₂/Gold Nanocomposites. Effect of Metal Particle Size on the Fermi Level Equilibration. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 4943–4950 (2004).
24. Leung, D. Y. C. Hydrogen Production over Titania-Based Photocatalysts. *ChemSusChem* **3**, 681–694 (2010).
25. Surface, L. & Resonance, P. Ressonância de Plasmon de Superfície Localizado e Aplicações em Biossensores e Células Solares. **X**, 1–14 (2016).
26. Mayer, K. M. & Hafner, J. H. Localized surface plasmon resonance sensors. *Chem. Rev.* **111**, 3828–3857 (2011).
27. Zhang, X., Chen, Y. L., Liu, R.-S. & Tsai, D. P. Plasmonic photocatalysis. *Rep. Prog. Phys.* **76**, 046401 (2013).
28. Wang, H., You, T., Shi, W., Li, J. & Guo, L. Au/TiO₂/Au as a Plasmonic Coupling Photocatalyst. *J. Phys. Chem. C* **116**, 6490–6494 (2012).

29. Bian, Z., Tachikawa, T., Zhang, P., Fujitsuka, M. & Majima, T. Au/TiO₂ superstructure-based plasmonic photocatalysts exhibiting efficient charge separation and unprecedented activity. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 458–465 (2014).
30. Seh, Z. W., Liu, S., Low, M., Zhang, S. & Liu, Z. Janus Au-TiO₂ Photocatalysts with Strong Localization of Plasmonic Near-Fields for Efficient Visible-Light Hydrogen Generation. 2310–2314 (2012). doi:10.1002/adma.201104241
31. Liu, C. *et al.* Au Nanostructure-Decorated TiO₂ Nanowires Exhibiting Photoactivity Across Entire UV-visible Region for Photoelectrochemical Water Splitting. (2013).
32. Devi, L. G. & Kavitha, R. Applied Surface Science A review on plasmonic metal – TiO₂ composite for generation , trapping , storing and dynamic vectorial transfer of photogenerated electrons across the Schottky junction in a photocatalytic system. *Appl. Surf. Sci.* **360**, 601–622 (2015).
33. Wu, L.. Plasmon-induced photoelectrocatalytic activity of Au nanoparticles enhanced TiO₂ nanotube arrays electrodes for environmental remediation. *Appl. Catal. B Environ.* **164**, 217–224 (2015).
34. Hinojosa-reyes, M., Hernández-gordillo, A. & Zanella, R. Renewable hydrogen harvest process by hydrazine as scavenging electron donor using gold TiO₂ photocatalysts. *Catal. Today* **266**, 2–8 (2016).
35. Yin, Y. Fabrication of plasmonic Au / TiO₂ nanotube arrays with enhanced photoelectrocatalytic activities. *Ceram. Int.* **42**, 9387–9395 (2016).
36. Tahir, B., Tahir, M. & Amin, N. S. Applied Surface Science Gold – indium modified TiO₂ nanocatalysts for photocatalytic CO₂ reduction with H₂ as reductant in a monolith photoreactor. *Appl. Surf. Sci.* **338**, 1–14 (2015).
37. Zhang, N. Synthesis of M@TiO₂ (M = Au , Pd , Pt) Core-Shell Nanocomposites with Tunable Photoreactivity. *Journaul Phys. Chem. C* **2**, 9136–9145 (2011).
38. Zou, M. Synthesis and deposition of ultra fi ne noble metallic nanoparticles on amino-functionalized halloysite nanotubes and their catalytic application. *Mater. Res. Bull.* **61**, 375–382 (2015).
39. Peerakiatkhajohn, P. A hybrid photoelectrode with plasmonic Au@TiO₂ nanoparticles for enhanced photoelectrochemical water splitting. *J. Mater. Chem. A Mater. energy Sustain.* **3**, 20127–20133 (2015).
40. Mubeen, S., Lee, J., Singh, N., Kraemer, S. & Stucky, G. D. An autonomous photosynthetic device in which all of the charge carriers derive from surface Plasmons. *Nat. Nanotechnol.* 18–21 (2013).
41. Meng, X. & Lee, S. Silicon/Hematite Core/Shell Nanowire Array Decorated with Gold Nanoparticles for Unbiased Solar Water Oxidation. *Nano Lett.* (2013).

42. Gao, M. Fine structural tuning of whereabout and clustering of metal–metal oxide heterostructure for optimal photocatalytic enhancement and stability. *Nanoscale* **6**, 12655–12664 (2014).
43. Wender, H. Ionic Liquid Surface Composition Controls the Size of Gold Nanoparticles Prepared by Sputtering Deposition. *J. Phys. Chem. C* **114**, 11764–11768 (2010).
44. Bussamara, R.. Sputtering deposition of magnetic Ni nanoparticles directly onto an enzyme surface: a novel method to obtain a magnetic biocatalyst. *Chem. Commun.* **49**, 1273–1275 (2013).
45. Hemerson Pablo.S . Heberton Wender, Márcio A. R.C Alencar, Sergio R. Teixeira, Jairton Dupont, Hickmann, J. M. Third-order nonlinear optical response of colloidal gold nanoparticles prepared by sputtering deposition. *J. Appl. Phys.* **104**, (2013).
46. Swart, J. W. *Semicondutores*. (2008).
47. Chu, W.-K. *Backscattering Spectrometry*. (1978).
48. Ronaldo, M. & Soares, F. Estudo de difusão de impurezas introduzidas por. (2003).
49. Stuart, R. V. *Vacuum Technology, Thin Films and Sputtering: An Introduction*. (1983).
50. Feil, A. F. Deposição e Caracterização de Filmes Finos de TiO₂. PGTEMA PUCRS (2006).
51. Fernandes, J. A. *Sensibilização de Nanotubos de TiO₂ com CdSe pela técnica de RF Magnetron Sputtering para Aplicação em Células Fotoeletroquímicas*. (2014).
52. Migowski, P. Ta₂O₅ Nanotubes Obtained by Anodization: Effect of Thermal Treatment on the Photocatalytic Activity for Hydrogen Production. *J. Phys. Chem. C* (2012).
53. Rodríguez-carvajal, J. An Introduction to the program FullProf. *Cea-cnrs, Lab. Léon Brillouin* (2000).
54. Ferreira, T. *ImageJ User Guide User*. (2012). at <<https://imagej.nih.gov/ij/docs/index.html>>
55. Chu, D., Younis, A. & Li, S. Nanotubes on Transparent Substrates and Their Resistive Switching Characteristics. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **45**, 355306 (2012).
56. Casaxps Software. Copyright © 2009 Casa Software. 1–177 (2009). at <<http://www.casaxps.com/>>
57. Sun, Y. & Yan, K.-P. Effect of anodization voltage on performance of TiO₂ nanotube arrays for hydrogen generation in a two-compartment photoelectrochemical cell. *Int. J. Hydrogen Energy* **39**, 11368–11375 (2014).

58. Regonini, D., Bowen, C. R., Jaroenworarluck, a. & Stevens, R. A review of growth mechanism, structure and crystallinity of anodized TiO₂ nanotubes. *Mater. Sci. Eng. R Reports* **74**, 377–406 (2013).
59. Fung, S. Annealing study of titanium oxide nanotube arrays. *Mater. Chem. Phys.* **130**, 1227–1231 (2011).
60. Sreekantan, S., Saharudin, K. A., Lockman, Z. & Tzu, T. W. Fast-rate formation of TiO₂ nanotube arrays in an organic bath and their applications in photocatalysis. *Nanotechnology* **21**, 365603 (2010).
61. Raja, K. S., Gandhi, T. & Misra, M. Effect of water content of ethylene glycol as electrolyte for synthesis of ordered titania nanotubes. *Electrochem. commun.* **9**, 1069–1076 (2007).
62. Yang, X.. Synthesis of visible-light-active TiO₂ -based photocatalysts by carbon and nitrogen doping. *J. Catal.* **260**, 128–133 (2008).
63. Cui, F. Facile synthesis of ultras-small TiO₂ nanocrystals/ porous carbon composites in large quantity and their photocatalytic performance under visible light. *RSC Adv.* **4**, 33408–33415 (2014).
64. Grimes, C. A. *TiO₂ Nanotube Arrays. Synthesis, Properties, and Applications.* (2009).
65. Su, F. Dendritic Au/TiO₂ nanorod arrays for visible-light driven photoelectrochemical water splitting. *Nanoscale* (2013). doi:10.1039/c3nr02766j
66. Hu, C., Lan, Y., Qu, J., Hu, X. & Wang, A. Ag/AgBr/TiO₂ Visible Light Photocatalyst for Destruction of Azodyes and Bacteria. *J. Phys. Chem. B* **110**, 4066–4072 (2006).
67. Dette, C. TiO₂ Anatase with a Bandgap in the Visible Region. *Nano Lett.* **14**, 6533–6538 (2014).
68. Fernandes, J. A. Effect of anodisation time and thermal treatment temperature on the structural and photoelectrochemical properties of TiO₂ nanotubes. *J. Solid State Chem.* **251**, 217–223 (2017).
69. Sangeetha, K., Babu, R. R., Kumar, P., Bhagvannarayana, G. & Ramamurthi, K. Applied Surface Science Effect of H⁺ ion implantation on structural , morphological , optical and dielectric properties of l -arginine monohydrochloride monohydrate single crystals. *Appl. Surf. Sci.* **257**, 7573–7578 (2011).
70. Smyrnova;, K. V. The Influence of the Ion Implantation of Au– to the Microstructure of the Amorphous-nanocrystalline AlN-TiB₂-TiSi₂. *J. Nano- Electron. Phys.* **7**, 1–5 (2015).
71. Meldrum, B. Al, Haglund, R. F., Boatner, L. A. & White, C. W. Nanocomposite Materials Formed by Ion Implantation **. *Adv. Mater.* 1431–1444 (2001).