

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,  
METALÚRGICA E MATERIAIS (PPGE3M)

Maria Luisa Puga Jardim

**SÍNTESE POR ANODIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DE NANOTUBOS DE DIÓXIDO  
DE TITÂNIO DOPADOS COM ALUMÍNIO E SUA CARACTERIZAÇÃO PARA  
PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO VIA *WATER SPLITTING***

Porto Alegre

2022

Maria Luisa Puga Jardim

**SÍNTESE POR ANODIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DE NANOTUBOS DE DIÓXIDO  
DE TITÂNIO DOPADOS COM ALUMÍNIO E SUA CARACTERIZAÇÃO PARA  
PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO VIA *WATER SPLITTING***

Trabalho desenvolvido no Laboratório de Materiais Cerâmicos da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais (PPGE3M) como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

**Orientador:** Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

**Coorientador:** Dr. Janio Venturini Jr.

Porto Alegre

2022

Trabalho desenvolvido no Laboratório de Materiais Cerâmicos da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais (PPGE3M) como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

**Orientador:** Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

**Coorientador:** Dr. Janio Venturini Jr.

#### BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Sabrina Arcaro

Profa. Dra. Ketner Bendo Demétrio

Profa. Dra. Alice Gonçalves Osorio

Prof. Afonso Reguly  
Coordenador PPGE3M

## **AGRADECIMENTOS**

Ao meu orientador, prof. Carlos Pérez Bergmann, por sempre acreditar no meu trabalho.

Ao meu coorientador, Janio Venturini, pela parceria dentro e fora do laboratório.

À minha família, por me ensinar que a curiosidade é nossa maior virtude.

Ao Felipe, por ser meu porto seguro.

Ao Maurício, à Miriam e à equipe do HCPA, por jogarem no meu time.

Aos meus professores, por plantarem a semente, e aos meus colegas do Lacer, por fazerem florescer em mim a certeza de um futuro acadêmico.

À Tania Basegio, pela confiança e pela oportunidade de ser bolsista da ANP.

Ao Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (PRH-ANP 13.1 UFRGS) pelo apoio financeiro.

## RESUMO

O dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) é um material de interesse para aplicação em processos de *water splitting* para geração de combustível verde. Todavia, seu amplo *band gap* limita a eficiência da conversão de luz solar. Para contornar tal questão, estudam-se técnicas para modificação das propriedades do material puro, como a síntese de nanotubos e a dopagem dessas estruturas. O presente trabalho combina ambas as abordagens e produz pela primeira vez nanotubos de  $\text{TiO}_2$  dopados com alumínio ( $\text{Al-TiO}_2$ ) via anodização eletroquímica em etapa única sob as tensões de 40 e 60 V. Os resultados da difração de raios X (DRX) e espectroscopia Raman confirmam que a presença do material dopante não afeta a obtenção da fase anatase por tratamento térmico. A análise da morfologia por microscopia eletrônica de varredura (MEV) revela a formação de arranjos nanotubulares de  $\text{Al-TiO}_2$  com comprimento e diâmetro reduzidos. O efeito é associado à afinidade do Al com as moléculas de água presentes no eletrólito, que servem como fonte de oxigênio para o crescimento do óxido. O processo de dopagem é confirmado por reflectância difusa, pela qual se observa aumento na absorção da luz visível e redução do *band gap* para ambas as tensões de anodização. Testando-se o desempenho fotoeletroquímico, a amostra de  $\text{Al-TiO}_2$  fabricada a 60 V desenvolveu densidade de corrente 120% maior do que a mensurada em nanotubos não-dopados fabricados em condições semelhantes. De maneira geral, a síntese de nanoestruturas de  $\text{Al-TiO}_2$  mostra-se uma promissora alternativa na concepção de fotoeletrodos para evolução de  $\text{H}_2$  a partir de eletrólise da água.

**Palavras-chave:** nanotubos de  $\text{TiO}_2$ ; dopagem com alumínio; anodização eletroquímica; *water splitting*.

## ABSTRACT

Titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) is a coveted material for application in green processes for fuel generation, such as water splitting. However, its wide band gap energy limits its light-harvesting efficiency. Strategies such as the fabrication of nanotubular morphologies and the doping process of said structures are widely used to address this issue. By combining both approaches, this work successfully synthesizes aluminium-doped  $\text{TiO}_2$  nanotubes ( $\text{Al-TiO}_2$ ) for the first time via a single-step anodization method at two different potentials, namely 40 and 60 V. X-ray diffractograms and Raman spectra suggest that the addition of aluminium does not influence the obtaining of crystalline phase anatase. SEM images revealed the formation of nanotubes with reduced diameters and total length. The observed effect might be associated with the complexation of water in the electrolyte by the doping element, as the former serves as the primary oxygen source for oxide growth. Diffuse reflectance confirmed the doping process for both voltage conditions through a marked effect on the absorbance of visible light and the reduction in the optical band gap. Regarding the photoelectrochemical performance, the current density developed by the 60 V  $\text{Al-TiO}_2$  sample was increased by 120% in comparison to the undoped material. Overall, synthesizing aluminium-doped  $\text{TiO}_2$  nanotubes is a favorable strategy in designing photoelectrodes for  $\text{H}_2$  evolution.

**Keywords:**  $\text{TiO}_2$  nanotubes; aluminium-doping; anodization; water splitting.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> — número de publicações/ano disponível na plataforma <i>Science Direct</i> nos tópicos: A) síntese de TiO <sub>2</sub> (termo pesquisado: TiO <sub>2</sub> synthesis); B) dopagem de TNTs (doped TiO <sub>2</sub> nanotubes); C) obtenção de H <sub>2</sub> via <i>water splitting</i> (H <sub>2</sub> by water splitting); e D) TiO <sub>2</sub> dopado com Al (Al-doped TiO <sub>2</sub> ). .....	5
<b>Figura 2</b> — Configuração do sistema de anodização para síntese de TNTs.....	8
<b>Figura 3</b> — Curva típica de formação de TNTs anodizados em eletrólitos contendo flúor. São indicados os estágios de crescimento das estruturas nanotubulares e seus efeitos sobre a densidade da corrente (I-III).....	9
<b>Figura 4</b> — Efeito do eletrólito na morfologia dos TNTs. ....	11
<b>Figura 5</b> — Princípio da técnica de <i>water splitting</i> para geração de hidrogênio. ....	19
<b>Figura 6</b> — Fluxograma da metodologia proposta.....	21
<b>Figura 7</b> — Difractogramas de amostras de TiO <sub>2</sub> e Al-TiO <sub>2</sub> após tratamento térmico a 450°C a: A) 20 V; B) 40 V; e C) 60 V. ....	26
<b>Figura 8</b> — Imagens obtidas por MEV de amostras de TiO <sub>2</sub> a: A) 20 V; B) 40 V; e C) 60 V; e de Al-TiO <sub>2</sub> a: D e E) 20 V; F e G) 40 V; e H e I) 60 V. ....	27
<b>Figura 9</b> — Perfis anódicos de amostras de TiO <sub>2</sub> e Al-TiO <sub>2</sub> a: A) 20 V; B) 40 V; e C) 60 V; D) Densidade de corrente comparada para Al-TiO <sub>2</sub> . ....	32
<b>Figura 10</b> — Espectros Raman obtidos para amostras de TiO <sub>2</sub> e Al-TiO <sub>2</sub> a: A) 20 V; B) 40 V; e C) 60 V. ....	33
<b>Figura 11</b> — A) Parâmetro de rede <i>a</i> ; B) parâmetro de rede <i>c</i> ; e C) volume das células unitárias para amostras de TiO <sub>2</sub> e Al-TiO <sub>2</sub> a 40 e 60 V. ....	35
<b>Figura 12</b> — Espectro de reflectância difusa para amostras puras e dopadas a: A) 20 V; B) 40 V; e C) 60 V; D) <i>Band gap</i> obtido pelo método de <i>Kubelka-Munk</i> . ....	37
<b>Figura 13</b> — Amostras de Al-TiO <sub>2</sub> (25 mm de diâmetro), sintetizadas a 20 V (esq.) e 60 V (dir.). ....	37
<b>Figura 14</b> — Fotoeletrocorrente desenvolvida para amostras puras e dopadas a: A) 20 V; B) 40 V; e C) 60 V; D) Comparativo entre as tensões utilizadas para Al-TiO <sub>2</sub> . ....	39

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> — Dimensões de nanotubos de $\text{TiO}_2$ e $\text{Al-TiO}_2$ anodizados. ....	28
<b>Tabela 2</b> — Parâmetros de rede obtidos para $\text{TiO}_2$ e $\text{Al-TiO}_2$ a 40 e 60 V. ....	35



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>Al-TiO<sub>2</sub></b>	nanotubos de TiO <sub>2</sub> dopados com alumínio
<b>CB</b>	banda de condução (do inglês <i>conduction band</i> )
<b>DRX</b>	difração de raios X
<b>DTPA</b>	ácido pentético
<b>e<sup>-</sup></b>	elétron
<b>E<sub>g</sub></b>	energia de <i>band gap</i>
<b>eV</b>	elétron-volt
<b>h<sup>+</sup></b>	buraco (do inglês <i>hole</i> )
<b>ICSD</b>	<i>Inorganic Crystal Structure Database</i>
<b>MEV</b>	microscopia eletrônica de varredura
<b>pH</b>	potencial hidrogeniônico
<b>TNTs</b>	nanotubos de titânia (do inglês <i>titania nanotubes</i> )
<b>UV</b>	ultravioleta
<b>VB</b>	banda de valência (do inglês <i>valence band</i> )
<b>vol.%</b>	percentagem em volume
<b>wt.%</b>	percentagem em peso

# SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO.....	2
1.2 JUSTIFICATIVA.....	3
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>6</b>
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	6
<b>3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	<b>7</b>
3.1 FABRICAÇÃO DE NANOTUBOS DE TiO <sub>2</sub> ANODIZADOS.....	7
<b>3.1.1 Eletrólitos de base orgânica</b> .....	<b>9</b>
<b>3.1.2 Parâmetros de síntese</b> .....	<b>13</b>
3.2 TiO <sub>2</sub> COMO FOTOCATALISADOR.....	14
<b>3.2.1 Modificações estruturais e dopagem do TiO<sub>2</sub></b> .....	<b>15</b>
<b>3.2.2 Dopagem de TiO<sub>2</sub> com alumínio</b> .....	<b>17</b>
3.3 GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO VIA <i>WATER SPLITTING</i> .....	18
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>21</b>
4.1 MATERIAIS.....	21
4.2 MÉTODOS.....	22
<b>4.2.1 Síntese</b> .....	<b>22</b>
<b>4.2.2 Caracterização</b> .....	<b>23</b>
<b>5 RESULTADOS</b> .....	<b>25</b>
5.1 SÍNTESE.....	25
5.2 CARACTERIZAÇÃO.....	33
5.3 DISCUSSÃO.....	40
<b>6 CONCLUSÃO</b> .....	<b>42</b>
<b>7 PUBLICAÇÕES NO PERÍODO</b> .....	<b>43</b>
<b>8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	<b>46</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>47</b>

# 1 INTRODUÇÃO

A crescente preocupação global com o desenvolvimento sustentável trouxe à tona a necessidade de geração de recursos energéticos inovadores, renováveis e ecológicos (AHMAD *et al.*, 2015). Entre as fontes alternativas, o hidrogênio é visto como a solução ideal para amenizar os impactos negativos causados pelo uso excessivo de combustíveis fósseis, uma vez que sua geração utiliza recursos naturais abundantes como *inputs*, e a emissão de gases associados ao efeito estufa é nula (ISMAIL; BAHNEMANN, 2014; JANG *et al.*, 2012; SAZALI, 2020).

A eletrólise da água, ou *water splitting*, é um dos processos desejáveis para produção de hidrogênio verde, visto que emprega água e luz solar em seu sistema. Em tais aplicações, a excepcional versatilidade, estabilidade química e custo-benefício do dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) coloca o semicondutor em posição de destaque como agente fotocatalítico (FUJISHIMA; HONDA, 1972; GRÄTZEL, 2001; ZHAO *et al.*, 2016). Todavia, o amplo *band gap* do material e a rápida taxa de recombinação de portadores de carga nas nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  acaba por limitar significativamente seu desempenho em processos fotocatalíticos e de conversão de luz (LANDMANN *et al.*, 2012; ROY *et al.*, 2011; WANG *et al.*, 2014).

Para contornar tais questões, as estratégias mais utilizadas são a mudança de morfologia do  $\text{TiO}_2$  de nanopartículas para nanotubos (TNTs) e a dopagem de tais estruturas tubulares (ROY *et al.*, 2011; ZHAO *et al.*, 2016). Juntas, as técnicas permitem a separação efetiva dos pares elétron-buraco e redução do *band gap*, expandindo conseqüentemente a faixa de absorção do material no espectro da luz visível (KUMARAVEL *et al.*, 2019; MURPHY, 2007). Quanto aos processos produtivos, a anodização eletroquímica apresenta-se como uma forma simples, versátil, limpa, escalável e com ótimo custo-benefício para a fabricação de camadas organizadas de nanotubos prontos para aplicação (GONG *et al.*, 2001; ZWILLING *et al.*, 1999).

Visando contribuir para o desenvolvimento sustentável, este trabalho apresenta um método de anodização em etapa única para a produção direta de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  dopados com alumínio ( $\text{Al-TiO}_2$ ). A inserção do alumínio na rede da anatase mostrou desempenho fotoeletroquímico duas vezes maior em relação aos TNTs não-

dopados. Tais resultados abrem possibilidades para a futura utilização do material em processos voltados para a geração de combustível alternativo e sustentável a partir da conversão direta da luz solar em energia química (H<sub>2</sub>).

## 1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO

O uso extensivo dos combustíveis fósseis desde o início do desenvolvimento industrial culminou em uma crise energética e ambiental a nível global nas últimas décadas. A escassez dos recursos naturais não-renováveis somada aos danos ecossistêmicos provocados pela emissão de gases nocivos causou uma mudança no posicionamento da sociedade quanto à viabilidade de uso dos combustíveis fósseis (MAGGIO *et al.*, 2019). Por este motivo, a geração de recursos energéticos alternativos e sustentáveis tornou-se uma missão global de primeira importância (SAZALI, 2020).

Ainda que os combustíveis fósseis sejam o principal ativo no fornecimento de energia, as fontes renováveis estão conquistando cada vez mais espaço no cenário mundial. Em 2014, estas contribuíram com 23% do fornecimento global de eletricidade, e estima-se que essa participação pode ser de 37 a 58% em 2040 (IEA, 2016). Das várias formas de combustível limpo, o hidrogênio destaca-se por ser uma fonte facilmente aplicada em células combustíveis para geração de eletricidade, seja exclusivamente ou associado a outros recursos (MEHRA *et al.*, 2017; SAZALI, 2020). Não à toa, espera-se que a demanda global por hidrogênio aumente cerca de 5% ao ano durante os próximos cinco anos (SAZALI, 2020), atingindo uma participação de 22% em 2050 (MAGGIO *et al.*, 2019).

Em contrapartida, estima-se que atualmente 96% da produção mundial de hidrogênio seja derivada de combustíveis fósseis, cuja síntese continua a contribuir para a emissão de gases nocivos na atmosfera (BANERJEE *et al.*, 2017). Os maiores esforços quanto à produção de hidrogênio verde focam-se, assim, no desenvolvimento de processos conduzidos por meio da energia de recursos sustentáveis (SAZALI, 2020). Destes, destacam-se sistemas de geração de H<sub>2</sub> por meio da eletrólise da água sob irradiação solar, dois recursos naturalmente abundantes e renováveis (AHMAD *et al.*, 2015; ISMAIL; BAHNEMANN, 2014; JANG *et al.*, 2012).

Nesse tópico, os sistemas eletroquímicos para geração de H<sub>2</sub> através da eletrólise da água usando TiO<sub>2</sub> como fotocatalisador foram relatados pela primeira vez em 1972 (FUJISHIMA; HONDA, 1972). O princípio de trabalho da técnica é baseado na geração e transferência de portadores de carga sob iluminação solar direta. A técnica é abordada em mais detalhes na Fundamentação Teórica (ver Seção 3.3).

A necessidade de cumprir as metas de descarbonização firmadas pelo Acordo de Paris fez com que políticas globais fossem implementadas a fim de reduzir os custos de produção, distribuição e aplicação de hidrogênio verde. A nível global, prevê-se uma redução de 40% nos custos associados à eletrólise até 2030 e substituição do petróleo e do gás natural por hidrogênio verde como principal matriz energética até 2050 (AHK, 2021). Assim, a produção de H<sub>2</sub> por meio de técnicas catalíticas amplia as possibilidades de geração de combustíveis limpos, podendo ser apontada como uma das resoluções para manutenção da sustentabilidade energética a longo prazo (NICOLETTI *et al.*, 2015).

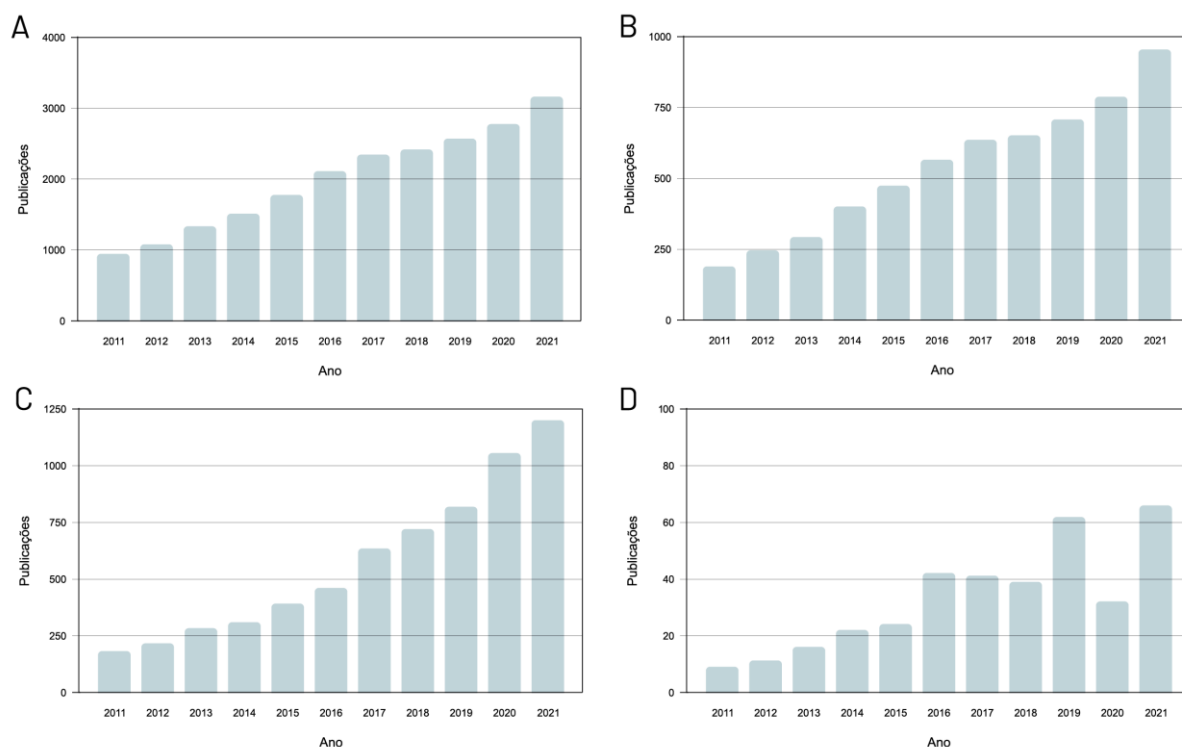
## 1.2 JUSTIFICATIVA

Encontrado em abundância, o TiO<sub>2</sub> é um semicondutor de notável versatilidade. Seu perfil não-tóxico, química e fotoquimicamente estável e de relativo baixo custo vem sendo largamente explorado nas últimas décadas em processos fotocatalíticos de cunho ambientalmente correto, especialmente aqueles envolvendo aplicações para geração e armazenamento de energia, e decomposição de compostos orgânicos (ISMAIL; BAHNEMANN, 2014; KHAKI, *et al.*, 2017; MOHAMED; ROHANI, 2011; ZHAO *et al.*, 2016; ZOU *et al.*, 2001).

Todavia, apesar de suas características desejáveis, a ampla faixa de *band gap* observada para o material (3,2 eV para a fase anatase) apresenta-se como uma importante barreira em relação ao seu uso como fotocatalisador. Tais valores fazem com que a excitação do TiO<sub>2</sub> ocorra exclusivamente por meio da radiação ultravioleta (UV), que representa uma pequena fração do espectro da luz solar incidente na Terra (FUJISHIMA *et al.*, 2000; LANDMANN *et al.*, 2012). Além disso, os fotocatalisadores fabricados com nanopartículas de TiO<sub>2</sub> são altamente suscetíveis à recombinação dos portadores de carga fotoinduzidos (NI *et al.*, 2007). As estratégias concentram-se então em buscar alternativas para superar tais efeitos desfavoráveis.

Duas estratégias importantes para modificação do TiO<sub>2</sub> são o emprego de estruturas nanotubulares ordenadas (TNTs) e a dopagem destas para otimização das propriedades eletrônicas do semicondutor (VÁSQUEZ *et al.*, 2013; 2014; YUAN *et al.*, 2013). A vantagem do uso de nanotubos em detrimento de nanopartículas se dá pelo fato de que a maior área superficial dos TNTs proporciona um aumento dos locais ativos para ocorrência de reações fotoquímicas enquanto reduz as taxas de recombinação dos portadores de carga (GRACIA *et al.*, 2004; KUMARAVEL *et al.*, 2019; MOHAMED; ROHANI, 2011; PENG *et al.*, 2005).

A otimização das propriedades eletrônicas nos TNTs é obtida principalmente pela introdução de uma variedade abrangente de materiais na rede do TiO<sub>2</sub> (VÁSQUEZ *et al.*, 2013), tais como metais nobres e de transição, terras raras, íons não metálicos e outros semicondutores (ROY *et al.*, 2011). O método de dopagem tem como objetivo diminuir os níveis de energia de *band gap* e ampliar a faixa de absorção efetiva para o espectro de luz visível (KUMARAVEL *et al.*, 2019). Os dopantes proporcionam ainda um aumento da eficiência fotocatalítica através da criação de vacâncias de oxigênio e de mecanismos de aprisionamento de elétrons, ambos inibindo a recombinação dos pares elétron-buraco (MARSCHALL; WANG, 2014). Conseqüentemente, a produção de novos materiais a partir do TiO<sub>2</sub> e suas possíveis aplicações diretas em processos avançados de captação de luz e eletrólise da água (LEE *et al.*, 2014) vêm atraindo cada vez mais o interesse da comunidade científica. Por este motivo, observa-se um aumento contínuo do número de publicações anuais ao longo da última década nos tópicos de síntese de TiO<sub>2</sub> (Figura 1A), dopagem de TNTs (Figura 1B) e obtenção de H<sub>2</sub> via *water splitting* (Figura 1C).



**Figura 1** — número de publicações/ano disponível na plataforma *Science Direct* nos tópicos: A) síntese de TiO<sub>2</sub> (termo pesquisado: TiO<sub>2</sub> synthesis); B) dopagem de TNTs (doped TiO<sub>2</sub> nanotubes); C) obtenção de H<sub>2</sub> via *water splitting* (H<sub>2</sub> by water splitting); e D) TiO<sub>2</sub> dopado com Al (Al-doped TiO<sub>2</sub>). (Fonte: a autora)

Entre a ampla gama de materiais empregáveis, a dopagem de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> com metais de transição, o alumínio sobretudo mostra-se capaz de não só aprimorar as propriedades de fotodegradação em relação ao material puro (CHOI *et al.*, 2007; LIU *et al.*, 2010; YUAN *et al.*, 2013), mas também de retardar a cinética da transição da anatase, fase utilizada em processos catalíticos, para a fase rutilo a temperaturas de até 900 °C (VÁSQUEZ *et al.*, 2014). Nesse sentido, a estabilização da anatase amplia sua aplicabilidade em processos que requerem temperaturas mais elevadas (CHOI *et al.*, 2007; DE LOS SANTOS *et al.*, 2015; HANAOR; SORRELL, 2011; YANG; FERREIRA, 1998). Todavia, a maioria dos resultados obtidos para dopagem de TiO<sub>2</sub> com alumínio utiliza titânio em pó como substrato, e as esparsas referências a nanotubos de Al-TiO<sub>2</sub> baseiam-se em métodos hidrotermais ou sol-gel (GAO *et al.*, 2015; YAMAGUCHI, MUKAIDA, 1989). Assim, percebe-se uma carência de estudos para TNTs dopados com alumínio por processos de anodização eletroquímica, e uma subsequente lacuna a ser explorada no corpo da literatura (Figura 1D).

## 2 OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo investigar a síntese por anodização eletrolítica de nanotubos de dióxido de titânio dopados com alumínio e sua caracterização para produção de hidrogênio por *water splitting*.

### 2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

A busca do objetivo geral define os seguintes objetivos específicos:

- a) Sintetizar nanotubos de Al-TiO<sub>2</sub> via anodização eletroquímica de etapa única;
- b) Avaliar o efeito da diferença de potencial nas características morfológicas dos nanotubos sintetizados;
- c) Validar a influência da adição de alumínio na rede do TiO<sub>2</sub> por meio da análise do *band gap*;
- d) Analisar e caracterizar os produtos, sobretudo em relação à dopagem bem-sucedida das estruturas;
- e) Averiguar o potencial fotoeletroquímico do material desenvolvido em comparação com TNTs não-dopados.

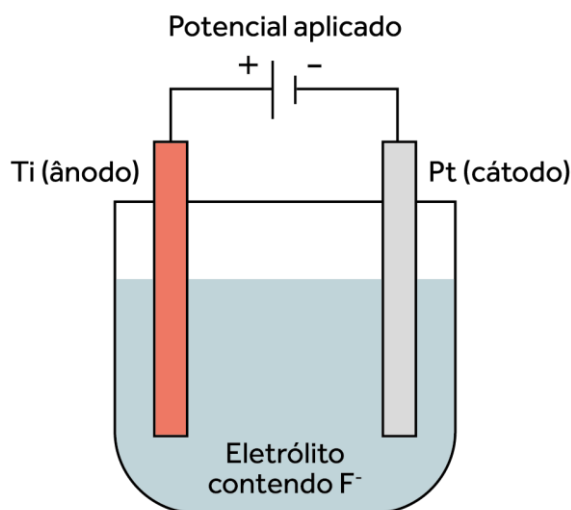


### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Apresenta-se neste capítulo o referencial teórico necessário para a compreensão do processo de fabricação de TNTs por meio da anodização eletroquímica. Para tanto, a revisão bibliográfica realizada abrange assuntos relacionados à história do desenvolvimento das estruturas, ao mecanismo de crescimento dos nanotubos, ao tipo de eletrólito e aos parâmetros de anodização utilizados. Traz-se ainda uma discussão sobre o processo de dopagem de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  e a geração de hidrogênio verde via *water splitting*, bem como a aplicabilidade do material estudado nesse processo.

#### 3.1 FABRICAÇÃO DE NANOTUBOS DE $\text{TiO}_2$ ANODIZADOS

A técnica de anodização eletroquímica permite a fabricação de camadas de óxido de uma série de materiais a partir de seus substratos metálicos por meio da aplicação de tensão. Para a fabricação de estruturas nanotubulares de  $\text{TiO}_2$ , o processo é realizado em um sistema padrão com dois eletrodos imersos em uma solução eletrolítica de base aquosa ou orgânica contendo espécies fluoretadas ( $\text{F}^-$ ), no qual a amostra de titânio faz as vezes de ânodo e um disco de platina atua como cátodo (GRIMES, 2007; REGONINI *et al.*, 2013). Um modelo esquemático da configuração dos eletrodos para o processo de anodização eletroquímica é mostrado na Figura 2.



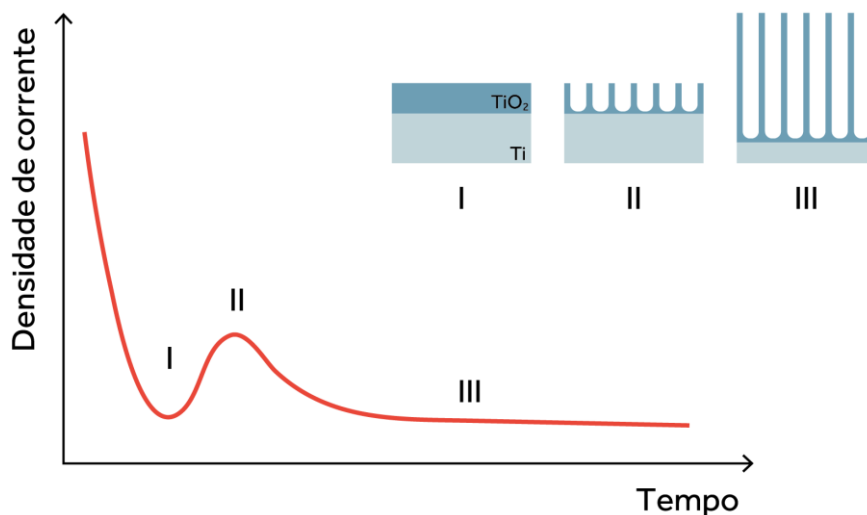
**Figura 2** — Configuração do sistema de anodização para síntese de TNTs.  
(Fonte: a autora)

Em uma anodização convencional, o mecanismo de crescimento dos TNTs pode ser monitorado pelos gráficos de corrente desenvolvida *versus* tempo de processo, conforme observado na Figura 3, na qual três estágios são identificados (RANI *et al.*, 2010; ROY *et al.*, 2011).

No estágio I, há uma queda acentuada na densidade de corrente devido à rápida oxidação da superfície do metal e formação de uma camada compacta de  $\text{TiO}_2$ , dificultando o transporte de íons (ALBU; SCHMUKI, 2013; MONTAKHAB *et al.*, 2020; ROY *et al.*, 2011). A camada de óxido formada sobre o substrato metálico é progressivamente desbastada pela presença de flúor no eletrólito, formando-se pontos de iniciação de cavidades e poros na barreira compacta (ALBU *et al.*, 2008). À medida que os poros adentram a camada de óxido, formam-se regiões ricas em flúor e com alta energia de superfície nos limites entre as cavidades. A dissolução seletiva dos íons  $\text{F}^-$ , por sua vez, diminui a espessura da camada de barreira e aumenta a taxa de oxidação do sistema, facilitando o transporte de íons através do material (MACAK *et al.*, 2008). Este processo causa o aumento da densidade de corrente observada no estágio II.

Durante o período de crescimento do arranjo nanotubular, a corrente anódica diminui gradualmente até que os processos simultâneos de crescimento e dissolução da camada de óxido alcancem uma condição de equilíbrio (estágio III) (BERGER *et al.*, 2010; MONTAKHAB *et al.*, 2020). A formação de matriz nanotubular é uma consequência direta da competição entre as taxas de dissolução química do  $\text{TiO}_2$  por

íons  $F^-$  e a formação eletroquímica induzida pela aplicação de tensão no substrato de Ti (GHICOV; SCHMUKI, 2009). No mesmo gráfico, o equilíbrio entre os processos é identificado por valores constantes de densidade de corrente, sob a qual os nanotubos aumentam seu comprimento em função do tempo de processo (MACAK *et al.*, 2007).



**Figura 3** — Curva típica de formação de TNTs anodizados em eletrólitos contendo flúor. São indicados os estágios de crescimento das estruturas nanotubulares e seus efeitos sobre a densidade da corrente (I-III).  
(Fonte: adaptado de Roy *et al.*, 2011)

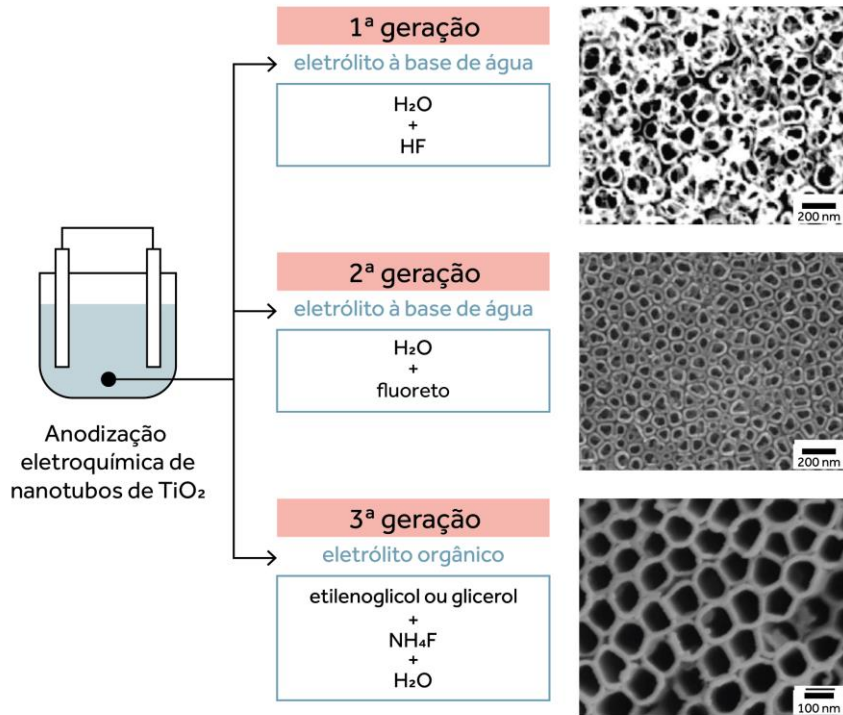
É importante ressaltar que, apesar da ocorrência dos três estágios descritos ser requisito para formação de TNTs, os parâmetros de síntese utilizados alteram grandemente a morfologia resultante das estruturas. Os fatores de influência podem ser separados em dois grandes grupos, um deles sendo a composição do eletrólito e outro os parâmetros de entrada do processo de anodização eletroquímica. Ambos serão brevemente discutidos a seguir.

### 3.1.1 Eletrólitos de base orgânica

A evolução do processo de síntese de nanotubos de  $TiO_2$  é comumente dividida em três gerações, desenvolvidas a partir de importantes modificações nas soluções eletrolíticas utilizadas (REGONINI *et al.*, 2013). Em cada uma das gerações, observou-se uma melhoria na morfologia dos TNTs obtidos, sobretudo quanto ao comprimento total dos tubos e a uniformidade das estruturas formadas.

Conforme observado na Figura 4, a primeira geração de TNTs obtidos por anodização utiliza como eletrólito soluções aquosas contendo ácido fluorídrico (HF), obtendo-se como resultado arranjos com pouca uniformidade e nanotubos com diâmetros irregulares ao longo de seu comprimento, cujos valores máximos ficam entre 500 e 600 nm (GONG *et al.*, 2001; MACAK *et al.*, 2008; RAJA *et al.*, 2005). Esses resultados são aprimorados na segunda geração com a substituição do HF por fluoreto de amônio (NH<sub>4</sub>F) ainda em soluções aquosas. Neste caso, o uso de eletrólitos com valores de pH mais elevados levam à síntese de nanotubos mais longos, com até 5 µm de comprimento (MACAK *et al.*, 2006b).

Uma grande diferença nos resultados obtidos é observada na terceira geração, para a qual são utilizados eletrólitos orgânicos polares, normalmente glicerol ou etilenoglicol, contendo NH<sub>4</sub>F e H<sub>2</sub>O em quantidades controladas (MACAK *et al.*, 2005). A presença destes dois componentes é responsável pelo controle das taxas de oxidação e dissolução da camada de óxido, e a otimização do crescimento das estruturas é obtida por meio do manejo de sua composição (MACAK *et al.*, 2008; PRAKASAM *et al.*, 2007; XIE; BLACKWOOD, 2010). De fato, observa-se um aumento significativo no comprimento médio dos nanotubos, com valores reportados de 6 a 1000 µm (PAULOSE *et al.*, 2006; 2007; PRAKASAM *et al.*, 2007; RANI *et al.*, 2010), além da formação de nanoestruturas com paredes mais lisas e arranjos uniformes e altamente ordenados (REGONINI *et al.*, 2013).



**Figura 4** — Efeito do eletrólito na morfologia dos TNTs.  
(Fonte: adaptado de Raja *et al.*, 2005; Zhao *et al.*, 2005; Paulose *et al.*, 2007)

O uso de eletrólitos orgânicos desempenha um papel significativo na síntese de TNTs bem definidos e com características morfológicas desejáveis. Nesse sentido, uma série de estudos aponta uma maior eficiência em processos de anodização realizados com soluções à base de etilenoglicol, alcançando dimensões 750 a 6000% maiores em relação a eletrólitos aquosos (CAI *et al.*, 2005; PRAKASAM *et al.*, 2007). O crescimento acentuado é diretamente dependente da taxa de dissolução inerente ao eletrólito, sendo esta consideravelmente reduzida em soluções orgânicas devido à quantidade restrita de oxigênio e à viscosidade mais alta se comparada com as soluções apresentadas na primeira e segunda gerações (MACAK; SCHMUKI, 2006a). Além do mais, a maior viscosidade também é associada à obtenção de arranjos uniformes e ordenados e TNTs de paredes lisas (MACAK; SCHMUKI, 2006a; MACAK *et al.*, 2008).

Como desvantagem, a superfície dos nanotubos sintetizados em etilenoglicol geralmente apresenta grande concentração de *nanograss*, impurezas decorrentes da hidrólise do  $\text{TiO}_2$  durante o processo de anodização (NISCHK *et al.*, 2014). Algumas técnicas para contornar o problema são propostas na literatura, como a adição do quelante ácido pentético (DTPA) ao eletrólito (BONATTO *et al.*, 2018), ou a remoção

das impurezas por tratamento ultrassônico em etapa pós-síntese (NISCHK *et al.*, 2014; XU *et al.*, 2011).

Em relação aos demais reagentes adicionados à composição eletrolítica, a presença de  $\text{NH}_4\text{F}$  e  $\text{H}_2\text{O}$  é o que efetivamente regula a formação dos nanotubos (RANI *et al.*, 2010). Esta é derivada dos processos simultâneos de oxidação do Ti metálico e dissolução dos cátions devido ao ataque químico dos íons  $\text{F}^-$  (PRAKASAM *et al.*, 2007; REGONINI *et al.*, 2013). A adição de  $\text{NH}_4\text{F}$  tem como papel principal a criação de um ambiente adequado para a iniciação de poros na camada compacta de óxido formada no estágio I (PUGA *et al.*, 2022a). À medida que o tempo de síntese avança, os íons  $\text{F}^-$  promovem a dissolução química da camada de  $\text{TiO}_2$  na interface óxido-eletrólito por meio da complexação do  $\text{Ti}^{4+}$  em  $[\text{TiF}_6]^{2-}$ , espécie solúvel em água (MACAK *et al.*, 2008).

Por sua vez, a água é utilizada como fonte de oxigênio em eletrólitos orgânicos (MACAK; SCHMUKI, 2006a). O conteúdo adicionado possui influência direta sobre o crescimento e a dissolução química do óxido formado, em um sentido de que quantidades menores de  $\text{H}_2\text{O}$  prejudicam a disponibilidade de oxigênio, reduzindo as taxas gerais de ambos os processos (GRIMES, 2007; PRAKASAM *et al.*, 2007). Assim, a água não é necessária somente para a formação de óxido na interface com o substrato metálico: sua presença também acelera a dissolução dos complexos  $[\text{TiF}_6]^{2-}$  na interface óxido-eletrólito (ROY *et al.*, 2011).

A mobilidade dos íons  $\text{F}^-$  é um aspecto regulador no processo de formação dos TNTs, e o uso de eletrólitos orgânicos reduz consideravelmente sua taxa de difusão (MACAK; SCHMUKI, 2006; MACAK *et al.*, 2008). Como resultado, os efeitos do ataque químico provocado pelo fluoreto na camada de óxido tornam-se menos acentuados, o que se traduz em um aumento do comprimento dos nanotubos após longos períodos de anodização. Por outro lado, volumes maiores de água reduzem a viscosidade do eletrólito orgânico e conseqüentemente aumentam a mobilidade dos íons responsáveis pela dissolução química da camada de óxido compacto. Esse efeito explica por que os nanotubos obtidos nas duas primeiras gerações têm comprimentos limitados a alguns micrômetros (GONG *et al.*, 2001; REGONINI *et al.*, 2013).

### 3.1.2 Parâmetros de síntese

Juntamente com uma composição eletrolítica adequada, parâmetros como a tensão aplicada e a duração do processo são fatores de influência direta na morfologia resultante dos arranjos de TNTs (PRAKASAM *et al.*, 2007).

Na anodização eletroquímica, a tensão determina a força do campo elétrico e a migração de íons através da camada de óxido e, conseqüentemente, as dimensões dos nanotubos formados (OH *et al.*, 2012; REGONINI *et al.*, 2012; VALOTA *et al.*, 2010). Mais especificamente, os valores referentes ao diâmetro e ao comprimento dos tubos respondem linearmente à tensão aplicada (ALBU *et al.*, 2010; GHICOV; SCHMUKI, 2009; XIE; BLACKWOOD, 2010).

Em análise estatística, Puga *et al.* (2022) mostram contribuições significativas da tensão utilizada no diâmetro dos nanotubos. De maneira geral, este parâmetro depende das condições locais estabelecidas nos estágios iniciais de anodização, definidas principalmente pela magnitude do campo elétrico. Tensões mais elevadas também se traduzem em camadas compactas de TiO<sub>2</sub> de maior espessura formadas no estágio I, decorrentes de uma taxa mais elevada de oxidação do substrato (MACAK *et al.*, 2005; 2008; WAN *et al.*, 2009). Posteriormente, o ataque químico sofrido pelo óxido resulta na formação da dissolução seletiva do TiO<sub>2</sub>, resultando em nanotubos com paredes de comprimento primariamente ditado pela espessura original da camada de óxido.

Em eletrólitos compostos por etilenoglicol, Paulose *et al.* (2006) indicam o uso de uma janela potencial entre 20 e 60 V para produção de arranjos uniformes e alinhados. Tensões abaixo do limite inferior podem incorrer em um campo elétrico de magnitude insuficiente, afetando a migração vertical de íons F<sup>-</sup>. Como resultado, o surgimento dos poros que levam ao crescimento dos nanotubos não ocorre, e uma camada compacta de TiO<sub>2</sub> é formada (CIRAK *et al.*, 2017; JAROSZ *et al.*, 2014). Por outro lado, para tensões muito elevadas, a maior mobilidade das espécies F<sup>-</sup> pode causar uma dissolução química multidirecional do óxido, prejudicando o alcance do equilíbrio entre os processos de oxidação e dissolução e, assim, a capacidade de formar arranjos longos e uniformes (YIN *et al.*, 2010).

Percebe-se também uma influência do tempo de anodização na morfologia obtida. A extensão da fase estacionária (estágio III) apresenta uma relação linear com

o comprimento resultante dos nanotubos para sínteses com duração de até 15 h (PUGA *et al.*, 2022), período no qual a concentração de íons  $F^-$  no eletrólito e a velocidade de dissolução do óxido diminuem continuamente (CORTES *et al.*, 2016; NISCHK *et al.*, 2014).

Efeitos secundários advindos das condições do sistema são também observados na formação dos nanotubos. Como exemplo, a agitação de eletrólitos orgânicos é empregada para melhorar a cinética da formação de poros na camada de  $TiO_2$  e para acelerar o transporte de massa durante processos de anodização (NARAYANAN *et al.*, 2008; SYREK *et al.*, 2015). Essencialmente, a agitação cria homogeneidade na distribuição de íons  $F^-$  na solução eletrolítica e na difusão destes através do óxido (LI *et al.*, 2018). Relatam-se também densidades de corrente mais elevadas em sínteses realizadas sob agitação magnética, bem como o alcance prematuro do estágio de equilíbrio III, permitindo maior permanência do processo na etapa de crescimento das estruturas (NARAYANAN *et al.*, 2008). Por tais motivos, os métodos de agitação estão associados à obtenção de TNTs mais longos do que aqueles obtidos em soluções estacionárias (MOHAPATRA *et al.*, 2007).

### 3.2 $TiO_2$ COMO FOTOCATALISADOR

Reações fotocatalíticas podem ser definidas como aquelas nas quais há uma mudança na taxa de transformação química sob ação de luz incidente e na presença de um agente catalisador diretamente envolvido na reação (BALKUS, 2013).

Em materiais semicondutores, o princípio fundamental do processo se baseia na capacidade de um fotocatalisador de absorver fótons e gerar éxcitons, pares de espécies reativas transportadoras de carga chamadas de elétrons ( $e^-$ ) e buracos ( $h^+$ ). Sob ação de um fóton com energia suficiente, um elétron, de carga negativa, é excitado da banda de valência (VB) para a banda de condução (CB) do semicondutor. Simultaneamente, cria-se um buraco, de carga positiva, no espaço anteriormente ocupado pelo elétron na VB. Estas espécies portadoras de carga são difundidas para a superfície do material, onde promovem uma série de reações químicas com moléculas orgânicas e inorgânicas adsorvidas (BLOH; DILLERT; BAHNEMANN, 2012; MARSCHALL; WANG, 2014).



Na prática, a grande maioria dos pares elétron-buraco gerados sofre recombinação antes de atingir a superfície do semicondutor, resultando na reemissão do fóton absorvido ou na emissão de calor em detrimento à indução de uma reação fotocatalítica. Portanto, um dos grandes desafios nesta área de pesquisa é reduzir a taxa de recombinação dos éxcitons a fim de melhorar a atividade do fotocatalisador (MARSCHALL; WANG, 2014).

Entre os semicondutores utilizados em processos fotocatalíticos, o  $\text{TiO}_2$  é um material de referência devido ao seu perfil fotoativo, não-tóxico, estável contra foto-corrosão e corrosão química, e ambientalmente amigável (AN *et al.*, 2018). Todavia, além de ser altamente suscetível à recombinação dos pares elétron-buraco fotoinduzidos quando em formato particulado (NI *et al.*, 2007), a ampla faixa de *band gap* do  $\text{TiO}_2$  (3,2 eV para a fase anatase) implica em uma excitação exclusiva do material por radiação UV, representante de apenas 4% do espectro solar incidente (ARIFIN *et al.*, 2012; LANDMANN *et al.*, 2012).

Assim, para que o semicondutor apresente maior eficiência em sua atividade fotocatalítica, faz-se necessário o desenvolvimento de abordagens para modificar as propriedades intrínsecas ao  $\text{TiO}_2$ . Algumas das técnicas mais utilizadas serão discutidas na seção a seguir.

### **3.2.1 Modificações estruturais e dopagem do $\text{TiO}_2$**

Os objetivos comuns das abordagens para melhoria da eficiência do  $\text{TiO}_2$  como fotocatalisador incluem (i) aumento da área superficial ativa para maximizar a reação catalítica; (ii) redução do amplo *band gap*, ampliando a absorção de luz para toda a faixa do espectro solar; e (iii) modificação da estrutura de banda para melhoria dos processos de separação dos portadores de carga e transferência de elétrons (ARIFIN *et al.*, 2021).

O aumento da área ativa se dá pela modificação da morfologia do  $\text{TiO}_2$ . Nesse contexto, os materiais nanométricos são preferíveis em relação àqueles de escala micrométrica, e dentro das nanoestruturas de  $\text{TiO}_2$ , os nanotubos apresentam a maior área superficial ativa. Devido à sua configuração de paredes extensas, a morfologia nanotubular permite o transporte facilitado dos produtos fotocatalíticos (ARIFIN *et al.*, 2021; MOHAMED; ROHANI, 2011). Relata-se ainda que os TNTs possuem a energia

de *band gap* mais baixa entre os vários tipos de nanoestruturas, sendo de aproximadamente 3,0 eV (CAMPOSECO *et al.*, 2016).

Diversos estudos mostram que a morfologia resultante dos nanotubos, resultado direto dos parâmetros de síntese selecionados, determina seu desempenho fotoeletroquímico. Liang *et al.* (2012) avaliaram a densidade de corrente produzida por TNTs fabricados a partir de variações na tensão de anodização e teores de  $\text{NH}_4\text{F}$  e  $\text{H}_2\text{O}$  adicionados ao eletrólito à base de etilenoglicol. As nanoestruturas fabricadas sob maior tensão (60 V), maior teor de  $\text{NH}_4\text{F}$  (0,5 wt.%) e menor teor de  $\text{H}_2\text{O}$  (1,8 wt.%) obtiveram o melhor desempenho fotoeletroquímico. Estes parâmetros se traduzem em uma morfologia tubular com valores médios de diâmetro (95 nm) e paredes finas (8 nm). O comprimento dos tubos também é mostrado como fator de influência na fotocorrente desenvolvida. Estruturas muito curtas, com comprimentos nanométricos, limitam a capacidade de absorção da luz incidente e conseqüentemente a produção de éxcitons, enquanto estruturas excessivamente longas mostram-se propensas a uma recombinação facilitada dos pares elétron-buraco (PAULOSE *et al.*, 2006).

Ainda em relação à morfologia, uma estrutura altamente cristalina mostra-se vantajosa para reações fotocatalíticas (MARSCHALL; WANG, 2014). Em geral, a presença da fase anatase leva aos melhores desempenhos em fotocatalisadores quando comparada às demais fases cristalinas do  $\text{TiO}_2$ , rutilo e brookita (PANG; ABDULLAH, 2012; YAMAZAKI *et al.*, 1999).

A otimização das propriedades eletrônicas, por sua vez, é obtida principalmente por meio do método de dopagem, cujo objetivo central é introduzir níveis energéticos no *band gap* e, assim, ampliar a faixa de absorção efetiva do material para o espectro de luz visível (KUMARAVEL *et al.*, 2019). A abordagem consiste em introduzir elementos secundários, tais como metais nobres e de transição, terras-raras, íons não metálicos e outros semicondutores de forma substitucional ou intersticial no retículo cristalino do  $\text{TiO}_2$ , a depender do raio iônico do dopante em relação ao material dopado (ARIFIN *et al.*, 2021; ROY *et al.*, 2011; VÁSQUEZ *et al.*, 2013). A adição de íons dopantes também permite maiores taxas de separação de éxcitons devido à criação de vacâncias de oxigênio e aos níveis adicionais de energia introduzidos na estrutura de banda, que podem agir como locais de aprisionamento de elétrons (BLOH *et al.*, 2012; LIU *et al.*, 2018; MARSCHALL; WANG, 2014).

Associando as técnicas apresentadas, os processos de dopagem são uma modificação amplamente empregada também em nanotubos de TiO<sub>2</sub>. Juntas, as técnicas podem ser uma solução para os dois grandes obstáculos no uso do semicondutor em processos fotocatalíticos, uma vez que garantem a separação efetiva dos pares elétron-buraco e a redução da energia de *band gap* (KUMARAVEL *et al.*, 2019; MURPHY, 2007). Puga *et al.* (2022b) também mostraram que o uso concomitante das abordagens leva a valores de densidade de fotocorrente 65% mais altos em relação a TNTs não-dopados. Além disso, a presença de um elemento secundário permite a incorporação de teores mais elevados de NH<sub>4</sub>F e H<sub>2</sub>O ao eletrólito orgânico, variáveis fundamentais para melhorar a morfologia tubular e, conseqüentemente, o desempenho aplicado.

### 3.2.2 Dopagem de TiO<sub>2</sub> com alumínio

O uso de metais de transição como dopantes, sobretudo o alumínio, além de promover redução efetiva do *band gap* e da taxa de recombinação dos portadores de carga, apresenta benefícios secundários interessantes e ainda pouco explorados. Sabendo-se que a fase anatase é a fase preferencial para aplicação em processos fotocatalíticos (PANG; ABDULLAH, 2012; YAMAZAKI *et al.*, 1999), a adição do alumínio na estrutura do TiO<sub>2</sub> mostrou-se capaz de retardar a cinética de transição da fase anatase-rutilo, estabilizando a fase anatase a temperaturas de 600 a 900 °C. Nesse sentido, o processo de dopagem tem o potencial de ampliar a aplicabilidade do material em processos que exigem temperaturas elevadas (DE LOS SANTOS *et al.*, 2015; GAO *et al.*, 2015; LIU *et al.*, 2010; VÁSQUEZ *et al.*, 2014, YANG *et al.*, 1997).

O uso de Al-TiO<sub>2</sub> também se mostra efetivo em melhorar a performance do material em práticas de fotodegradação quando comparado ao TiO<sub>2</sub> puro. Para compostos orgânicos, Liu *et al.* (2010) mostraram que a dopagem de estrutura mesoporosa de TiO<sub>2</sub> aumentou a eficiência na degradação de Vermelho Congo frente ao observado para a mesma estrutura não-dopada e ao TiO<sub>2</sub> nanoparticulado (P25). Yuan *et al.* (2013) obtiveram resultados superiores na remoção de ácidos húmicos sob atmosfera O<sub>3</sub>/UV com a co-dopagem de Al e Fe em nanotubos de TiO<sub>2</sub>. De forma análoga, nanotubos de Al-TiO<sub>2</sub> apresentaram redução no *band gap* e maior eficiência na degradação fotocatalítica de Rodamina B (GAO *et al.*, 2015). Neste último estudo, Gao *et al.* (2015) levantam também a influência do raio iônico do Al<sup>3+</sup>, menor do que

o do  $Ti^{4+}$ , no sucesso da substituição dos átomos na rede cristalina, e o fato de que a fração de peso da fase anatase do catalisador aumentou após o processo de dopagem.

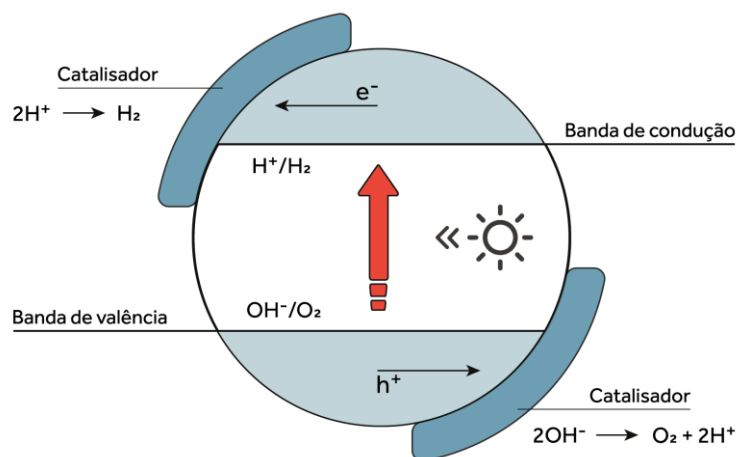
Apesar de trazer resultados significativos, o uso de Al como dopante aparece atualmente em uma quantidade reduzida de estudos se comparado a outros elementos, como Au, Cu, N e Pt (KUMARAVEL *et al.*, 2019). A maioria das publicações utiliza nanopartículas de  $TiO_2$  como substrato, e os esparsos trabalhos com nanotubos empregam rotas de síntese alternativas, tais como os métodos hidrotermal ou sol-gel (GAO *et al.*, 2011; GAO *et al.*, 2015; LEE *et al.*, 2003; LIU *et al.*, 2010; YANG *et al.*, 1997; YUAN *et al.*, 2013). Assim, identifica-se uma lacuna na literatura relativa à fabricação de nanotubos de Al- $TiO_2$  via anodização eletroquímica para aplicações fotocatalíticas, sobretudo nos processos de eletrólise da água para geração de combustível.

### 3.3 GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO VIA *WATER SPLITTING*

O processo fotoeletroquímico de *water splitting*, ou eletrólise da água, vem sendo estudado como uma alternativa promissora para a geração de hidrogênio, combustível limpo apontado como parte essencial da transição energética almejada a nível global até 2050 (AHK, 2021). Relatado pela primeira vez por Fujishima e Honda (1972) em sistema aquoso utilizando  $TiO_2$  como eletrodo, o processo de *water splitting* baseia-se nos princípios fotocatalíticos de geração e transferência de portadores de carga fotoinduzidos sob iluminação solar direta. A técnica utiliza somente a luz solar e a água como recursos de entrada, e o emprego do  $H_2$  como combustível é um processo com emissão zero de  $CO_2$  (MARSCHALL; WANG, 2014).

Conforme ilustrado na Figura 5, a produção de  $H_2$  por *water splitting* envolve três etapas: (i) sob luz solar, o fotocatalisador  $TiO_2$  absorve fótons com energia igual ou superior à energia de seu *band gap* e excita os elétrons da banda de valência para a banda de condução, originando pares de elétrons e buracos na CB e VB, respectivamente (Eq. 1); (ii) os portadores de carga fotoinduzidos migram para a interface  $TiO_2$ -eletrólito, onde (iii) os  $h^+$  promovem reações de oxidação de  $H_2O$  para  $O_2$  (Eq. 2) e os  $e^-$  reduzem os íons  $H^+$  para formar  $H_2$  (Eq. 3) (JANG *et al.*, 2012; KUMARAVEL *et al.*, 2019; ZHAO *et al.*, 2016). A reação geral de eletrólise da água

sobre o fotoeletrodo de  $TiO_2$  procede de acordo com as Equações 1, 2 e 3 (ARIFIN *et al.*, 2021):



**Figura 5** — Princípio da técnica de *water splitting* para geração de hidrogênio. (Fonte: adaptado de Jang *et al.*, 2012)

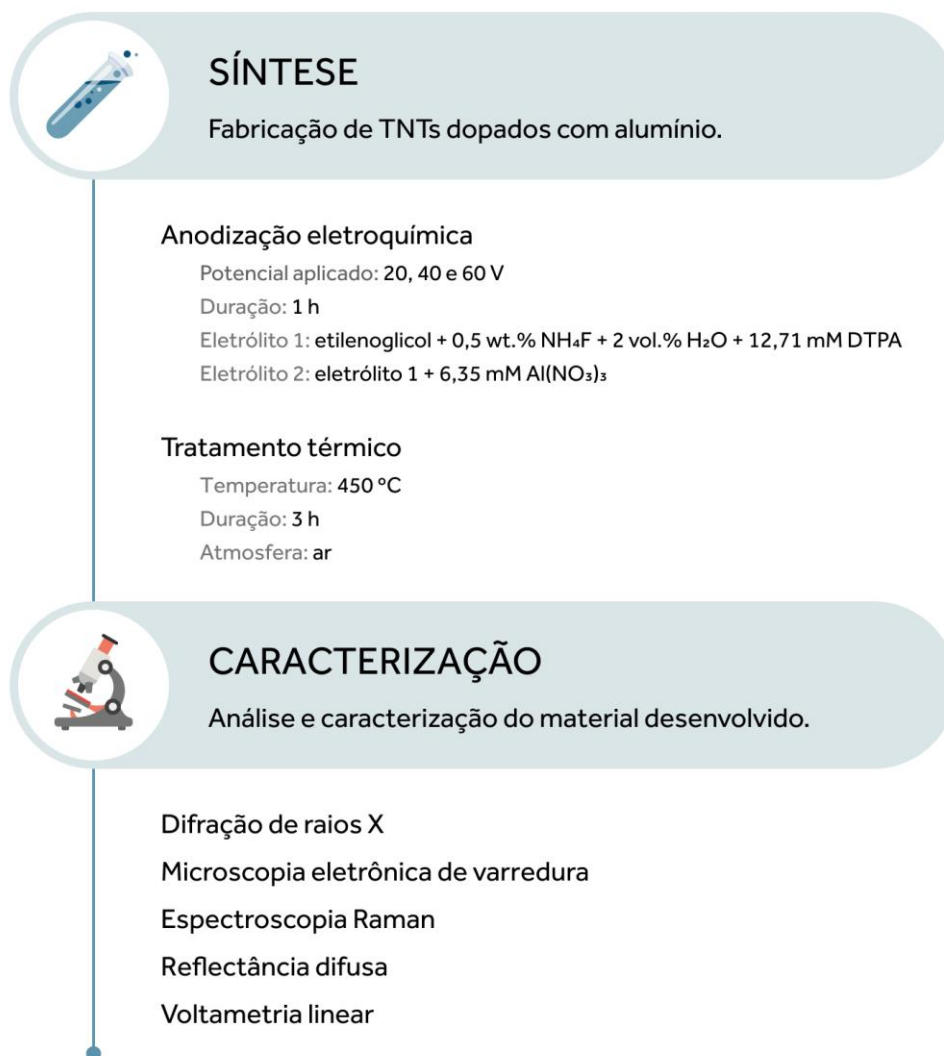
O semicondutor deve atender a alguns critérios para ser utilizado como fotoeletrodo. Para que a eletrólise seja viável em termos energéticos, o valor mínimo de energia da CB do material deve ser mais negativo do que o potencial de redução de  $H^+/H_2$  ( $> 0.0$  eV), e a VB deve estar localizada em um potencial mais positivo do que o potencial de oxidação de  $H_2O/O_2$ . Na prática, isso significa que a energia de *band gap* ( $E_g$ ) do fotocatalisador deve ser maior do que 1,23 eV (MARSCHALL; WANG, 2014). Para maior absorção da radiação proveniente do espectro visível, recomenda-se também que a  $E_g$  do semicondutor possua valores inferiores a 3,0 eV (ARIFIN *et al.*, 2013).

Conforme discutido para os processos fotocatalíticos gerais, o material a ser utilizado deve apresentar alta taxa de separação dos éxcitons e mobilidade das espécies fotoinduzidas para uma transferência de carga eficiente, elevada atividade catalítica e estabilidade química (ARIFIN *et al.*, 2021). Em relação ao uso de  $TiO_2$ , as mesmas abordagens de modificação do semicondutor são válidas para o uso em processos de *water splitting*. Por exemplo, a substituição de  $TiO_2$  nanoparticulado

(P25) por estruturas nanotubulares realizada por Su *et al.* (2018) resultou em um aumento de seis vezes na taxa de produção de H<sub>2</sub> sob irradiação UV. O uso de dopantes, por sua vez, além de potencializar a eficiência dos processos de separação e transferência de pares elétron-buraco, pode ser um aliado no aumento da percentagem de luz visível utilizada durante a eletrólise, no fornecimento de locais ativos adicionais na superfície do eletrodo para as reações fotoquímicas, e na redução do sobrepotencial necessário para a reação de evolução do H<sub>2</sub> (KUMARAVEL *et al.*, 2019).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia proposta para este trabalho, cujo fluxograma é apresentado na Figura 6, divide-se em duas etapas: (1) síntese dos nanotubos de Al-TiO<sub>2</sub>, e (2) caracterização das amostras por meio de técnicas analíticas disponíveis nos laboratórios da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. O detalhamento das etapas é descrito na Seção 4.2.



**Figura 6** — Fluxograma da metodologia proposta.  
(Fonte: a autora)

### 4.1 MATERIAIS

Folhas de Ti metálico (Titanews, espessura 1 mm, pure grade 2) foram utilizadas como substrato para a síntese dos nanotubos de Al-TiO<sub>2</sub>. As soluções eletrolíticas

foram preparadas utilizando etilenoglicol (Synth, 99.8%), água ultrapura tipo I (Milli-Q), fluoreto de amônio ( $\text{NH}_4\text{F}$ , Neon, 99.99%), ácido pentético (DTPA, Sigma-Aldrich, 99.9%) e nitrato de alumínio nonahidratado ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , Synth, 98%). Acetona (Synth, 99,5%) e álcool etílico (Neon, 99,5%) foram utilizados no processo de limpeza das amostras.

## 4.2 MÉTODOS

O detalhamento da metodologia proposta é apresentado nesta seção. A etapa de síntese consiste nos processos de preparo do substrato e dos eletrólitos, anodização eletroquímica e tratamento térmico das amostras anodizadas. A etapa de caracterização abrange as análises técnicas realizadas por meio de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia Raman, reflectância difusa e voltametria linear.

### 4.2.1 Síntese

O substrato para anodização foi preparado a partir de discos de 25 mm de diâmetro cortados das folhas de Ti metálico, sendo submetido ao banho ultrassônico (Unique, modelo UltraCleaner 1400) em acetona durante 15 min para limpeza superficial. Em seguida, os discos foram lavados com água ultrapura e secos ao ar.

Duas soluções eletrolíticas distintas foram utilizadas nas sínteses de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  puros e de  $\text{Al-TiO}_2$ . O eletrólito a ser utilizado na obtenção dos TNTs puros foi preparado conforme a literatura, sendo composto por 300 mL etilenoglicol, 0,5 wt.%  $\text{NH}_4\text{F}$ , 2 vol.% água ultrapura e 12,71 mM DTPA (VENTURINI *et al.*, 2019). O DTPA foi inserido para impedir a formação de *nanograss* na superfície dos arranjos nanotubulares (BONATTO *et al.*, 2018). A solução empregada na fabricação dos nanotubos de  $\text{Al-TiO}_2$  foi preparada a partir da composição básica descrita acima, com adição de 6,35 mM  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Por haver uma quantidade escassa de trabalhos utilizando a técnica, a quantidade de dopante inserida no eletrólito baseou-se em estudos prévios com outros materiais, como o  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (VENTURINI *et al.*, 2019). Ambos os eletrólitos foram submetidos a agitação constante em agitador magnético por 24 h e à temperatura ambiente antes de serem utilizados.



O processo de anodização se deu em uma única etapa, ou seja, sem o emprego de processos secundários para obtenção de nanotubos de TiO<sub>2</sub> e de Al-TiO<sub>2</sub>. O sistema de trabalho foi formado por dois eletrodos, com discos de Pt e Ti metálico, atuando como cátodo e ânodo, respectivamente. Cada síntese teve duração de 1 h, e foram aplicados três tensões distintas para cada uma das soluções eletrolíticas, sendo estes 20, 40 e 60 V. A escolha das tensões segue a faixa ótima para anodização de TNTs em eletrólitos orgânicos proposta na literatura de referência (DURDU *et al.*, 2020; PAULOSE *et al.*, 2006; PRAKASAM *et al.*, 2007; REGONINI *et al.*, 2012; VALOTA *et al.*, 2010). As sínteses foram realizadas sob temperatura ambiente e agitação magnética (Velp Scientifica, modelo ARE). Ao final do processo, as amostras anodizadas foram limpas com álcool etílico e secas ao ar por 24 h. As curvas de anodização referentes à densidade de corrente *versus* tempo foram registradas para posterior avaliação do processo de formação de nanotubos e possíveis efeitos da adição de Al nos estágios de crescimento das estruturas.

Para obtenção da fase anatase, as amostras anodizadas foram submetidas a tratamento térmico ao ar em um forno (Sanchis, modelo BTT) sob temperatura de 450 °C por um período de 3 h e taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>. O uso de tal temperatura durante o tratamento térmico garante a formação exclusiva da fase anatase, sendo também associado a valores superiores de densidade de corrente mensurados em TNTs puros na literatura de referência (LI *et al.*, 2013).

#### 4.2.2 Caracterização

A cristalinidade das amostras puras e de Al-TiO<sub>2</sub> foi avaliada por DRX, utilizando-se um difratômetro *Philips* modelo *X'Pert* MPD, operando a 40 kV e 40 mA. As análises foram conduzidas com radiação Cu-K<sub>α</sub> na faixa 2θ de 10–80°, com avanço de 0,05°/s e tempo de permanência de 5 s. A identificação das fases resultantes foi feita por meio de comparação com as cartas da *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) referentes ao titânio (ICSD 192331) e à anatase (ICSD 92363). Os difratogramas foram submetidos ao refinamento Rietveld para caracterização do material cristalino (RIETVELD, 2014; SAKATA; COOPER, 1979).

A análise morfológica das amostras foi feita por MEV em um microscópio *Zeiss* modelo EVO MA10, operado em tensão de aceleração de 10 kV. As dimensões das

estruturas foram posteriormente analisadas a partir das imagens obtidas com o uso do software *ImageJ*. Os diâmetros dos nanotubos obtidos são o valor médio de 30 medições, enquanto os comprimentos dos arranjos provêm da média de 10 valores.

A composição química do material desenvolvido foi analisada por meio de espectroscopia Raman. Utilizou-se um equipamento *Renishaw* com sistema *inVia Spectrometre*, e a técnica foi realizada em uma faixa de frequências de 100–800  $\text{cm}^{-1}$ , com um laser incidente de 532 nm. As leituras foram conduzidas à temperatura ambiente.

A aplicabilidade dos nanotubos de Al-TiO<sub>2</sub> em processos fotoeletroquímicos foi averiguada de acordo com o procedimento descrito por Chen *et al.* (2010), que sugere a determinação dos valores de *band gap* do material desenvolvido seguida de mensuração da densidade de fotocorrente gerada. Para tanto, realizou-se análise de reflectância difusa em um espectrômetro modelo *UV-Vis-NIR Varian Cary 5000*, operando na faixa de comprimentos de onda de 200–800 nm. As curvas resultantes foram submetidas ao método de *Kubelka-Munk* para análise e aquisição dos valores de *band gap* (LÓPEZ; GÓMEZ, 2012).

O comportamento fotoeletroquímico foi avaliado através da densidade de corrente, por meio de voltametria linear na faixa de -0,7 a 0,7 V *versus* Ag/AgCl. Utilizou-se configuração de três eletrodos, com um eletrodo de Ag/AgCl como referência, um fio de Pt como contraeletrodo e as amostras de TNTs puros e de Al-TiO<sub>2</sub> como eletrodos de trabalho. A solução eletrolítica utilizada no processo foi preparada com 1 M KOH. Um potenciostato *Autolab* modelo PGSTAT 100 N realizou as medições de voltametria linear em uma velocidade de escaneamento de 10  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  a intervalos de 5 s com e sem a presença de iluminação. Um simulador de luz solar *Newport* modelo 69911 foi utilizado como fonte de luz, com lâmpada Xe *Oriel* de potência 100  $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  e filtro AM 1.5.

## 5 RESULTADOS

Este capítulo apresenta a análise dos resultados obtidos durante o estudo experimental para dopagem de nanotubos de TiO<sub>2</sub> com alumínio via anodização eletroquímica em uma única etapa, conduzida nas tensões de 20, 40 e 60 V.

### 5.1 SÍNTESE

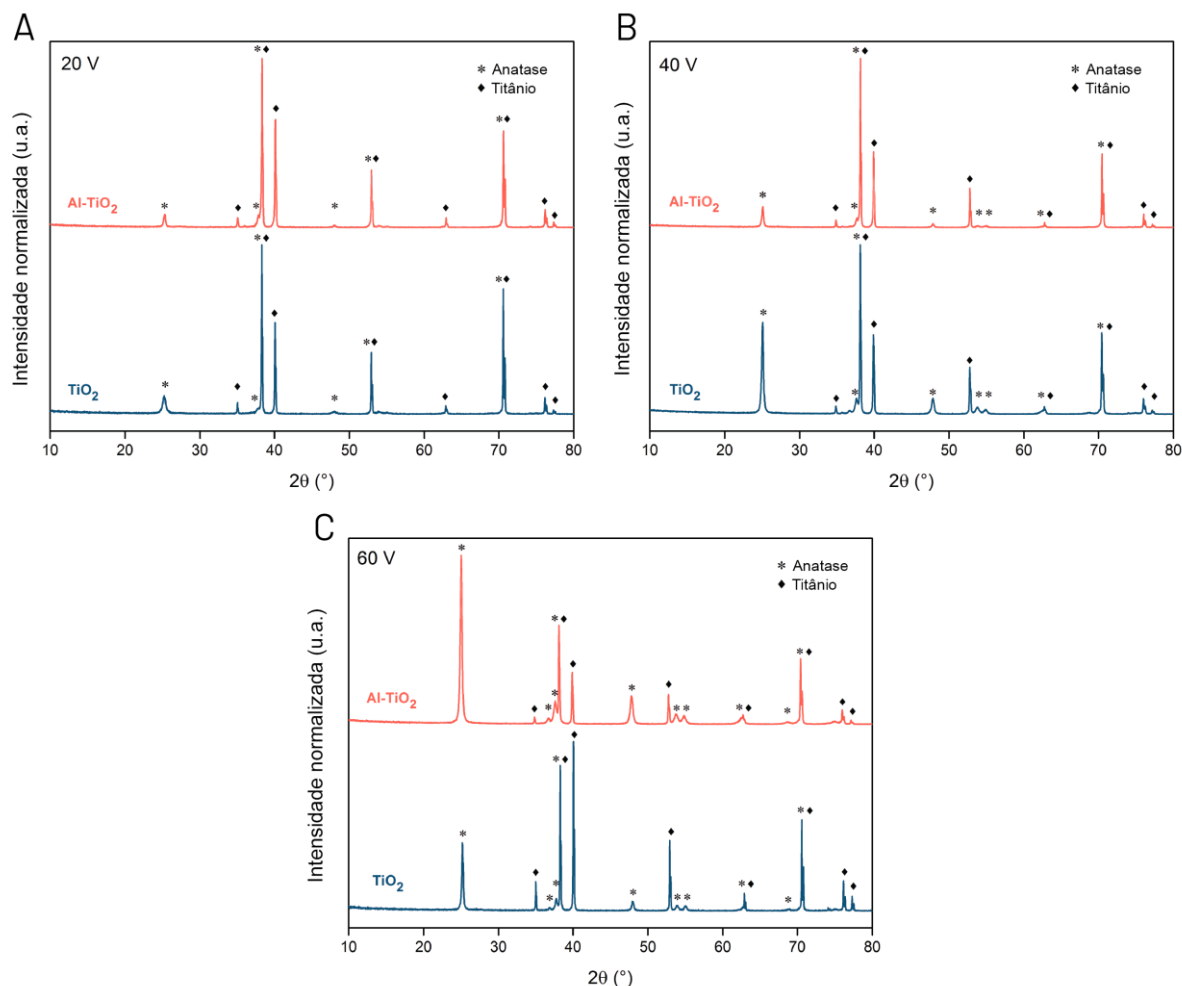
Os difratogramas de raios X para os TNTs puros e de Al-TiO<sub>2</sub> após tratamento térmico a 450°C são apresentados na Figura 7. Os resultados encontram-se normalizados e pareados por tensão aplicada na síntese. Para todas as amostras, as reflexões identificadas podem ser relacionadas ao Ti metálico que compõe o substrato (ICSD 192331) e à fase anatase (ICSD 92363). A formação exclusiva de anatase após o tratamento térmico caracteriza-se como promissora, uma vez que esta é a condição preferencial para aplicação em processos fotocatalíticos (PANG; ABDULLAH, 2012; YAMAZAKI *et al.*, 1999).

A Figura 7A exibe os resultados para as duas condições fabricadas a 20 V. Para a menor tensão utilizada no estudo, não se observam diferenças significativas entre os difratogramas, indicando que a adição de Al no eletrólito não causou deslocamento das reflexões identificadas. Entretanto, observa-se um aumento de intensidade relativa do sinal da anatase a  $2\theta = 38,3^\circ$  para a amostra de Al-TiO<sub>2</sub>. O difratograma indica também um pequeno alargamento dos sinais entre  $35^\circ$  e  $40^\circ$ , região na qual se encontram os três sinais mais intensos relativos ao Ti.

Para as amostras anodizadas a 40 V (Figura 7B), a presença de Al provocou perda acentuada de intensidade no sinal característico da anatase ( $2\theta = 25,1^\circ$ ). Um comportamento semelhante pode ser observado para as demais reflexões relativas à fase cristalina do TiO<sub>2</sub> em  $37,3^\circ$ ,  $47,8^\circ$ ,  $53,3^\circ$ ,  $54,7^\circ$ , e  $62,2^\circ$ . Em ângulos  $2\theta$  próximos ao limite superior de análise, identificam-se deslocamentos dos sinais de difração da amostra contendo alumínio.

Conforme observado na Figura 7C, a amostra de Al-TiO<sub>2</sub> fabricada na condição de maior tensão aplicada (60 V) apresenta um grande aumento de intensidade no sinal característico da anatase. Nota-se a mesma tendência, somada ao alargamento

dos sinais, em todas as reflexões relativas ao  $\text{TiO}_2$  cristalino na amostra com adição de Al. Além disso, o mesmo deslocamento em ângulos  $2\theta$  mais altos apontado para a condição de 40 V é identificado em comparação com o difratograma dos TNTs puros. Finalmente, um sinal extra referente à anatase em  $2\theta = 37,4^\circ$  é observado tanto para as amostras puras quanto de  $\text{Al-TiO}_2$  anodizados a 60 V.

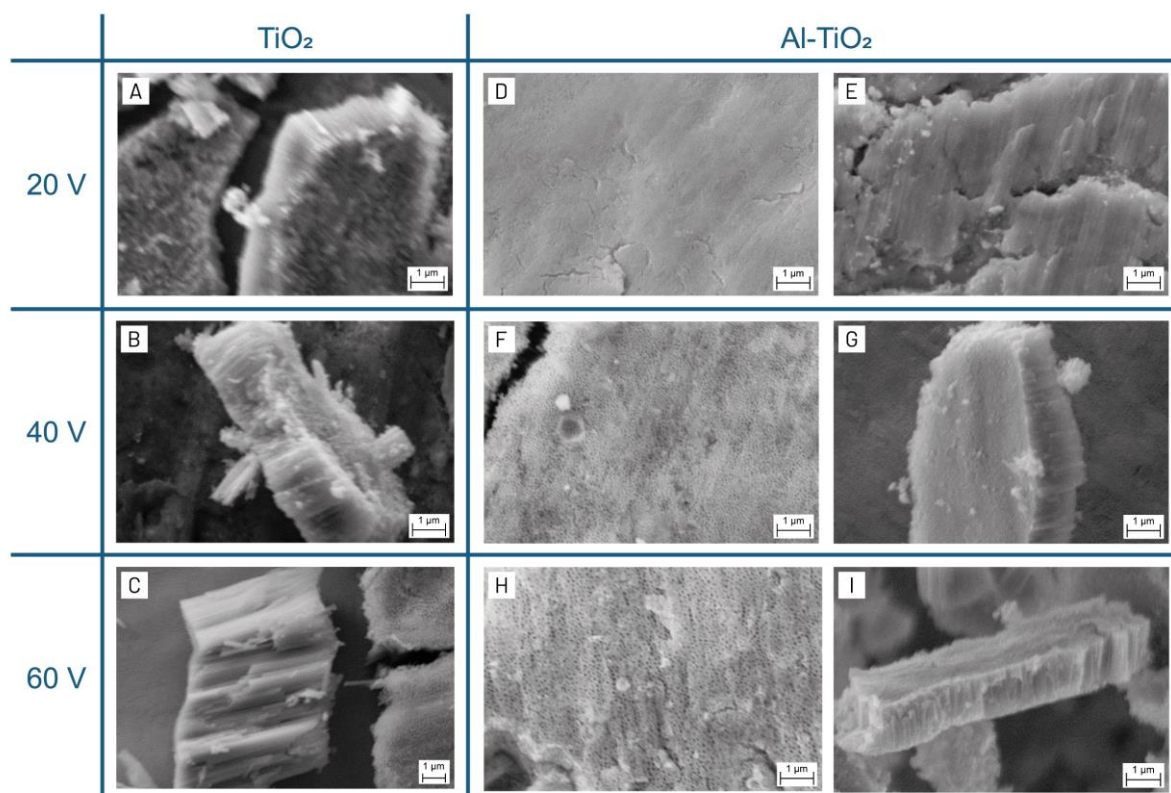


**Figura 7** — Difratogramas de amostras de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Al-TiO}_2$  após tratamento térmico a  $450^\circ\text{C}$ : A) 20 V; B) 40 V; e C) 60 V. (Fonte: a autora)

De modo geral, os difratogramas apontam que a presença de Al no eletrólito não afeta negativamente o processo de cristalização do  $\text{TiO}_2$ . Em relação aos parâmetros de síntese, maiores tensões aplicadas podem estar associadas a uma maior cristalinidade resultante nas amostras, visto que houve o surgimento de novos sinais relativos à anatase a 60 V. Como efeito conjunto, a adição de alumínio poderia também ser um fator de influência, tanto na cristalinidade quanto na proporção de fase anatase da amostra fabricada na maior tensão, uma vez que se observam aumento

relativo dos sinais de difração para os sinais característicos da fase cristalina. Esta ideia é apoiada por resultados obtidos por Gao *et al.* (2015), nos quais a dopagem com alumínio causa um aumento da fração da fase anatase em relação a nanotubos puros de  $\text{TiO}_2$ .

As morfologias resultantes das amostras puras e de  $\text{Al-TiO}_2$  anodizadas nas diferentes tensões estudadas são exibidas na Figura 8. As imagens de MEV obtidas para os TNTs puros revelam a formação de estruturas nanotubulares em todas as tensões, isto é, 20 V (Figura 8A), 40 V (Figura 8B) e 60 V (Figura 8C). Em relação às sínteses realizadas sob presença de alumínio, a condição a 20 V (Figuras 8D e 8E) resultou na formação de uma camada compacta de  $\text{TiO}_2$  em vez de arranjos de nanotubos. Todavia, observa-se a presença de um conjunto de porosidades na superfície do óxido, podendo indicar um processo incipiente de formação de TNTs. Por outro lado, tensões de anodização mais elevadas resultam no crescimento de arranjos de nanotubos uniformemente distribuídos na superfície das amostras, conforme visto nas Figuras 8F e 8H. A presença dos TNTs também é confirmada pelos perfis laterais das amostras anodizadas a 40 V (Figura 8G) e 60 V (Figura 8I).



**Figura 8** — Imagens obtidas por MEV de amostras de  $\text{TiO}_2$  a: A) 20 V; B) 40 V; e C) 60 V; e de  $\text{Al-TiO}_2$  a: D e E) 20 V; F e G) 40 V; e H e I) 60 V.  
(Fonte: a autora)

Os valores médios para o diâmetro e comprimento dos nanotubos obtidos nas três tensões utilizadas encontram-se na Tabela 1. A amostra de Al-TiO<sub>2</sub> fabricada a 20 V não formou estruturas nanotubulares e, por isso, não pode ser mensurada.

Potencial (V)	Diâmetro (nm)		Comprimento (µm)	
	TiO <sub>2</sub>	Al-TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al-TiO <sub>2</sub>
20	65,3	—	1,37	—
40	137,2	82,1	2,97	1,27
60	169,8	108,2	6,27	1,41

**Tabela 1** — Dimensões de nanotubos de TiO<sub>2</sub> e Al-TiO<sub>2</sub> anodizados.  
(Fonte: a autora)

Constata-se uma tendência crescente no diâmetro e comprimento das estruturas com o aumento da tensão aplicada, independentemente da presença de Al no eletrólito. Tal resultado é esperado e encontra-se de acordo com a literatura, na qual é relatada uma contribuição significativa da tensão de anodização nas dimensões resultantes dos TNTs (PUGA *et al.*, 2022a).

Apesar de positiva, a proporção de crescimento dos nanotubos com a tensão é reduzida para as amostras de Al-TiO<sub>2</sub>. Em amostras puras, os arranjos tendem a dobrar seu comprimento médio a cada aumento da tensão, passando de 1,37 µm a 20 V para 2,97 e 6,27 µm a 40 e 60 V, respectivamente. Essa taxa cai drasticamente quando se observam as amostras fabricadas em eletrólito com Al, para as quais os valores aumentam de 1,27 µm a 40 V para 1,41 µm a 60 V, representando um crescimento de apenas 11%. Um comportamento distinto é observado para o diâmetro dos TNTs, para o qual a proporção de aumento dos valores de 40 para 60 V permanece constante (1,2 a 1,3 vezes maior) tanto para as amostras de TiO<sub>2</sub> quanto de Al-TiO<sub>2</sub>.

A comparação direta entre as duas condições de síntese dentro das tensões avaliadas mostra redução tanto no diâmetro quanto no comprimento dos TNTs. Para os nanotubos formados a 40 V, a adição de Al provoca diminuição de 40,1% no diâmetro médio das estruturas, com valores mensurados de 137,2 nm para TiO<sub>2</sub> e 82,1 nm para Al-TiO<sub>2</sub>. Um declínio proporcionalmente similar é observado a 60 V, na qual os diâmetros caem 36,2% com a inserção do elemento secundário (169,8 nm para TiO<sub>2</sub> e 108,2 nm para Al-TiO<sub>2</sub>). Em relação ao comprimento, a queda dos valores

ocorre a taxas mais elevadas. A 40 V, calcula-se uma redução de 57,2% no comprimento total dos nanotubos, de 2,97  $\mu\text{m}$  nos TNTs puros para 1,27  $\mu\text{m}$  na amostra de Al-TiO<sub>2</sub>. O aumento da tensão aplicada torna a diferença mais evidente: a 60 V, há uma diminuição de 77,5% no comprimento dos nanotubos com a presença de Al, condição na qual os valores passam de 6,27  $\mu\text{m}$  (TiO<sub>2</sub>) para 1,41  $\mu\text{m}$  (Al-TiO<sub>2</sub>).

Os resultados mostram que o emprego de alumínio no processo de anodização leva à síntese de nanotubos com diâmetros cerca de 35 a 40% menores em comparação com as estruturas obtidas em eletrólito padrão. A taxa de variação no diâmetro decorrente do aumento da tensão não é alterada pela presença do elemento secundário. No caso do comprimento, os nanotubos preparados com Al apresentam valores significativamente inferiores àqueles mensurados para os TNTs puros. Observa-se também menor influência do aumento da tensão na variação do comprimento total nas amostras de Al-TiO<sub>2</sub>.

Puga *et al.* (2022b) mostram que a adição de dopantes aos TNTs pode ser relacionada à ocorrência de reações secundárias com o H<sub>2</sub>O do eletrólito durante a síntese. Dessa forma, sugere-se que o alumínio esteja abstraindo água do eletrólito para a formação de esferas de complexação e hidratação, limitando a disponibilidade de H<sub>2</sub>O. Essa hipótese pode ser reforçada pelas dimensões resultantes dos processos realizados em eletrólitos contendo Al e pela obtenção de uma camada compacta de óxido a 20 V. A água é a fonte primária de O<sub>2</sub> para formação da camada de óxido nos estágios iniciais de anodização, que posteriormente se traduz no comprimento dos nanotubos formados.

Conforme visto nos resultados anteriormente discutidos, os arranjos de TNTs de Al-TiO<sub>2</sub> apresentaram comprimentos significativamente reduzidos. Além disso, sabe-se que quantidades reduzidas de H<sub>2</sub>O limitam a mobilidade dos íons em eletrólitos viscosos, afetando diretamente o diâmetro dos nanotubos produzidos (PUGA *et al.*, 2022a). De forma condizente, observa-se uma redução nos diâmetros resultantes dos processos realizados em eletrólitos contendo Al. Por fim, a obtenção de uma camada compacta de óxido na tensão mais baixa indica que o campo gerado não foi capaz de promover uma dissolução vertical efetiva dos íons F<sup>-</sup> através do material, processo também dependente da mobilidade das espécies no eletrólito (PUGA *et al.*, 2022a).

Para avaliação mais aprofundada das mudanças morfológicas observadas nas imagens obtidas por MEV, as curvas de anodização relativas à densidade de corrente

desenvolvida pelas amostras de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Al-TiO}_2$  (Figura 9) foram comparadas ao mecanismo de crescimento de nanotubos (Roy *et al.*, 2011). O modelo atualmente aceito propõe a minimização da corrente nos momentos iniciais do processo de anodização devido à rápida formação da camada barreira de óxido (estágio I). Posteriormente, os processos de nucleação do estágio II são marcados pelo aumento da corrente gerada em resposta ao transporte de íons através da camada de óxido. Finalmente, o estágio III apresenta um estado de corrente contínua, indicando que os processos concorrentes de oxidação e dissolução atingiram o equilíbrio.

A Figura 9A exibe rápida diminuição da densidade de corrente nos primeiros 100 s de anodização para ambas as amostras fabricadas a 20 V, independentemente da presença de alumínio no eletrólito. À medida que o processo avança, a queda dos valores torna-se menos intensa até estabilizar em cerca de 1000 s, período em que o estágio de corrente contínua é iniciado. É importante ressaltar que a curva referente à amostra de  $\text{Al-TiO}_2$  não apresenta aumento na densidade de corrente desenvolvida antes de atingir o equilíbrio, indicando que não há a ocorrência do estágio II de iniciação de poros e dissolução química do  $\text{TiO}_2$ . Tal observação está de acordo com o mecanismo descrito na literatura para a formação de camada compacta de óxido (Roy *et al.*, 2011), e também com as imagens de MEV apresentadas nas Figuras 9A e 9B, nas quais não foram identificados nanotubos.

Diferenças significativas são percebidas entre os perfis gerados para os TNTs puros e de  $\text{Al-TiO}_2$  com a aplicação da tensão de 40 V (Figura 9B). Os três estágios característicos do processo podem ser facilmente identificados na amostra de  $\text{TiO}_2$ , para a qual uma densidade mínima de  $0,148 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  é atingida em 174 s. O valor então aumenta gradualmente (estágio II) até ser estabilizado em aproximadamente  $0,198 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Por outro lado, a corrente anódica da amostra de  $\text{Al-TiO}_2$  apresenta duas quedas bruscas a 46 e 209 s ( $0,836$  e  $0,567 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , respectivamente), ambas com duração superior ao tempo de declínio observado para os TNTs puros.

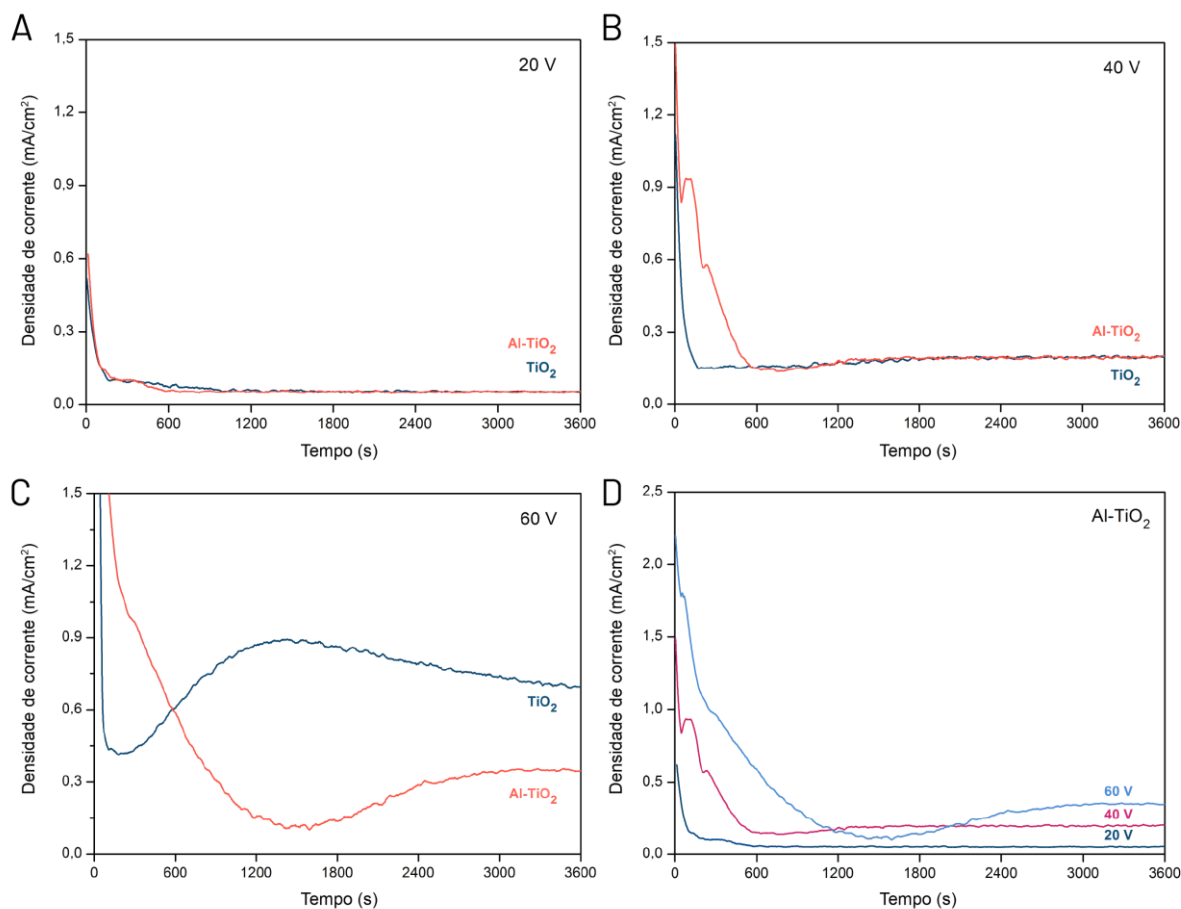
Sabendo-se que a diminuição acentuada da densidade de corrente está relacionada à formação de uma camada espessa de óxido (Roy *et al.*, 2011), o processo inverso levaria à obtenção de arranjos tubulares de menor comprimento. De fato, a análise das estruturas fabricadas revelou uma redução significativa nas dimensões dos nanotubos de  $\text{Al-TiO}_2$  em relação aos TNTs puros (Tabela 1). A extensão do estágio I de anodização poderia ser então associada à presença do



alumínio, que torna a oxidação inicial do substrato um processo mais trabalhoso devido à sua complexação com H<sub>2</sub>O (DOU *et al.*, 2018). Ainda na amostra de Al-TiO<sub>2</sub> a 40 V, observam-se aumentos de densidade de corrente típicos do estágio II em 81 s (0,936 mA.cm<sup>-2</sup>), 117 s (0,932 mA.cm<sup>-2</sup>) e 230 s (0,578 mA.cm<sup>-2</sup>). Por fim, o estágio III é atingido em valores similares aos observados para o TiO<sub>2</sub> puro.

A 60 V, a influência da adição de Al à solução eletrolítica torna-se mais evidente (Figura 9C). Ainda que ambas as condições apresentem os estágios característicos de crescimento de nanotubos, os TNTs puros atingem um valor mínimo de densidade de corrente após 200 s (0,147 mA.cm<sup>-2</sup>), enquanto a amostra de Al-TiO<sub>2</sub> requer 1400 s para atingir seu ponto mais baixo (0,107 mA.cm<sup>-2</sup>). Assim como a 40 V, o efeito da extensão do estágio I é observado de forma ainda mais intensa nas dimensões finais dos nanotubos de Al-TiO<sub>2</sub>, estes 4,11 vezes menores que os TNTs puros fabricados na mesma tensão (Tabela 1).

A comparação entre os perfis de anodização das amostras com alumínio (Figura 9D) revela o efeito progressivo da tensão aplicada na densidade de corrente. O aumento de tensão se reflete como esperado nos valores crescentes obtidos no tempo zero (20 V – 0,62 mA.cm<sup>-2</sup>; 40 V – 1,49 mA.cm<sup>-2</sup>; 60 V – 2,2 mA.cm<sup>-2</sup>), sem influência observável da presença de Al no eletrólito. Uma influência combinada da tensão e do alumínio é identificada para o tempo de duração do estágio I nas amostras que formaram nanotubos, sendo de aproximadamente 600 s a 40 V e 1400 s a 60 V. É interessante notar que a extensão do estágio inicial de crescimento da amostra fabricada a 20 V foi similar ao observado para os TNTs puros, de 180 s. Todavia, essa condição apresentou um mecanismo de formação distinto das demais sínteses, resultando em uma camada compacta de óxido.

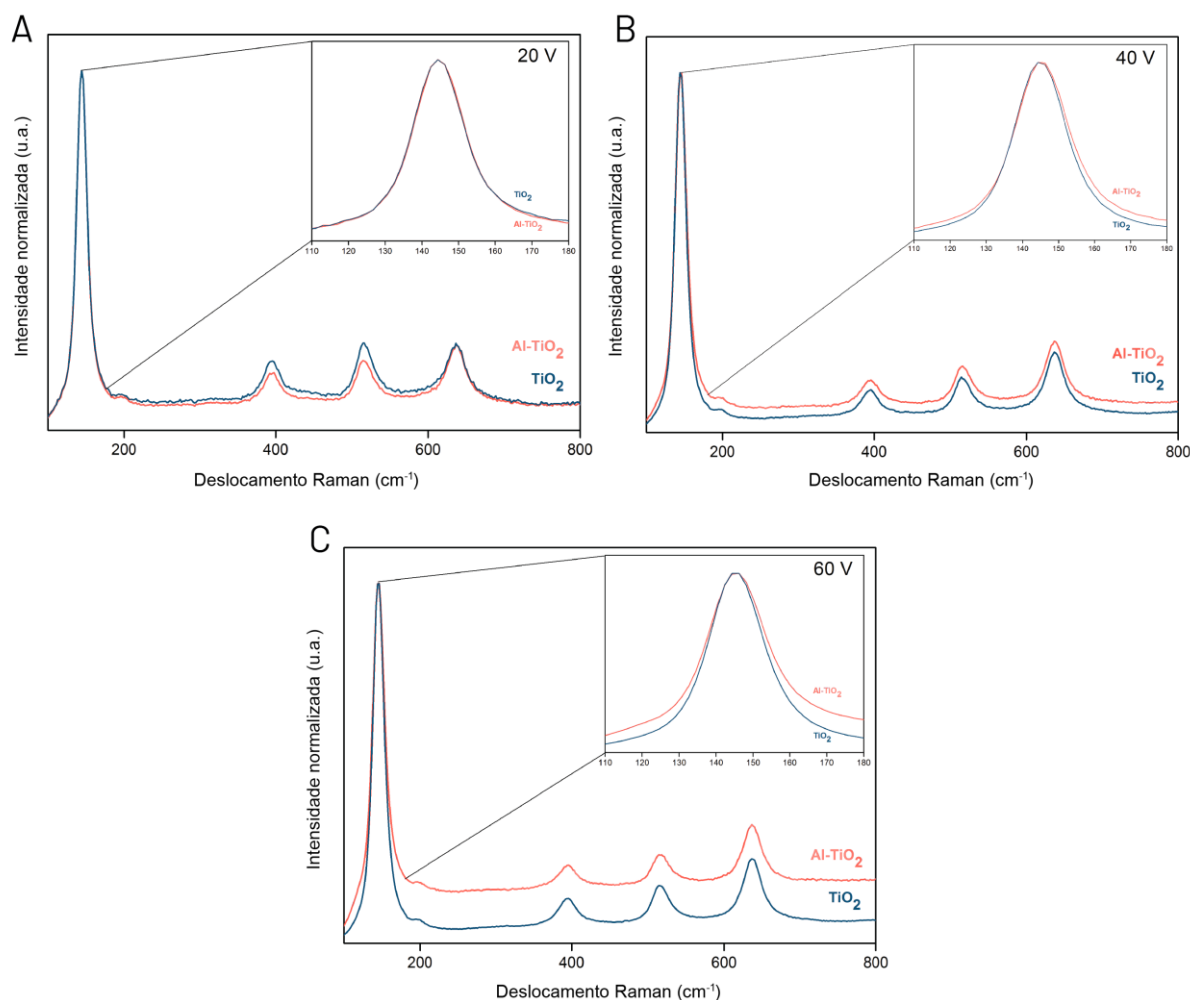


**Figura 9** — Perfis anódicos de amostras de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Al-TiO}_2$  a: A) 20 V; B) 40 V; e C) 60 V; D) Densidade de corrente comparada para  $\text{Al-TiO}_2$ .  
(Fonte: a autora)

A Figura 10 apresenta os espectros Raman obtidos para as amostras de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Al-TiO}_2$  sintetizadas a 20, 40 e 60 V. Em todos os casos, identifica-se a presença dos seis modos ativos característicos da anatase, sendo estes  $E_g$  ( $145 \text{ cm}^{-1}$ ),  $E_g$  ( $198 \text{ cm}^{-1}$ ),  $B_{1g}$  ( $396 \text{ cm}^{-1}$ ),  $A_{1g} + B_{1g}$  ( $514 \text{ cm}^{-1}$ ) e  $E_g$  ( $636 \text{ cm}^{-1}$ ) (BALACHANDRAN; EROR, 1982). Os resultados são, portanto, congruentes com as análises de DRX realizadas anteriormente.

Os potenciais efeitos da adição de alumínio sobre as amostras foram estudados por meio da avaliação de alterações na posição ou largura do pico referente ao primeiro modo ativo  $E_g$  da anatase, conforme ilustrado pelos detalhes da Figura 10. Não foram identificados deslocamentos nos espectros de  $\text{Al-TiO}_2$  em relação ao  $\text{TiO}_2$  para as tensões de 20 V (Figura 10A) e 40 V (Figura 10B), ainda que um pequeno alargamento do pico principal seja observado a 40 V. Já a 60 V, os espectros apresentados na Figura 10C sugerem a ocorrência de deslocamento em direção a

energias mais altas (*blue shift*) e alargamento do sinal  $E_g$  para a amostra de Al-TiO<sub>2</sub>. Tais resultados poderiam estar relacionados a um processo de dopagem aliovalente, no qual são formadas vacâncias de oxigênio para manutenção do balanço de cargas quando os íons Ti<sup>4+</sup> são substituídos pelos íons Al<sup>3+</sup> presentes no eletrólito (BAMOLA *et al.*, 2020).



**Figura 10** — Espectros Raman obtidos para amostras de TiO<sub>2</sub> e Al-TiO<sub>2</sub> a: A) 20 V; B) 40 V; e C) 60 V.  
(Fonte: a autora)

## 5.2 CARACTERIZAÇÃO

Com a indicação de um processo de dopagem bem sucedido, a possibilidade de inserção de Al no retículo cristalino da anatase foi avaliada de forma mais aprofundada por meio do refinamento Rietveld dos difratogramas de raios X (RIETVELD, 2014; SAKATA; COOPER, 1979) (Figura 11 e Tabela 2). A análise foi conduzida apenas

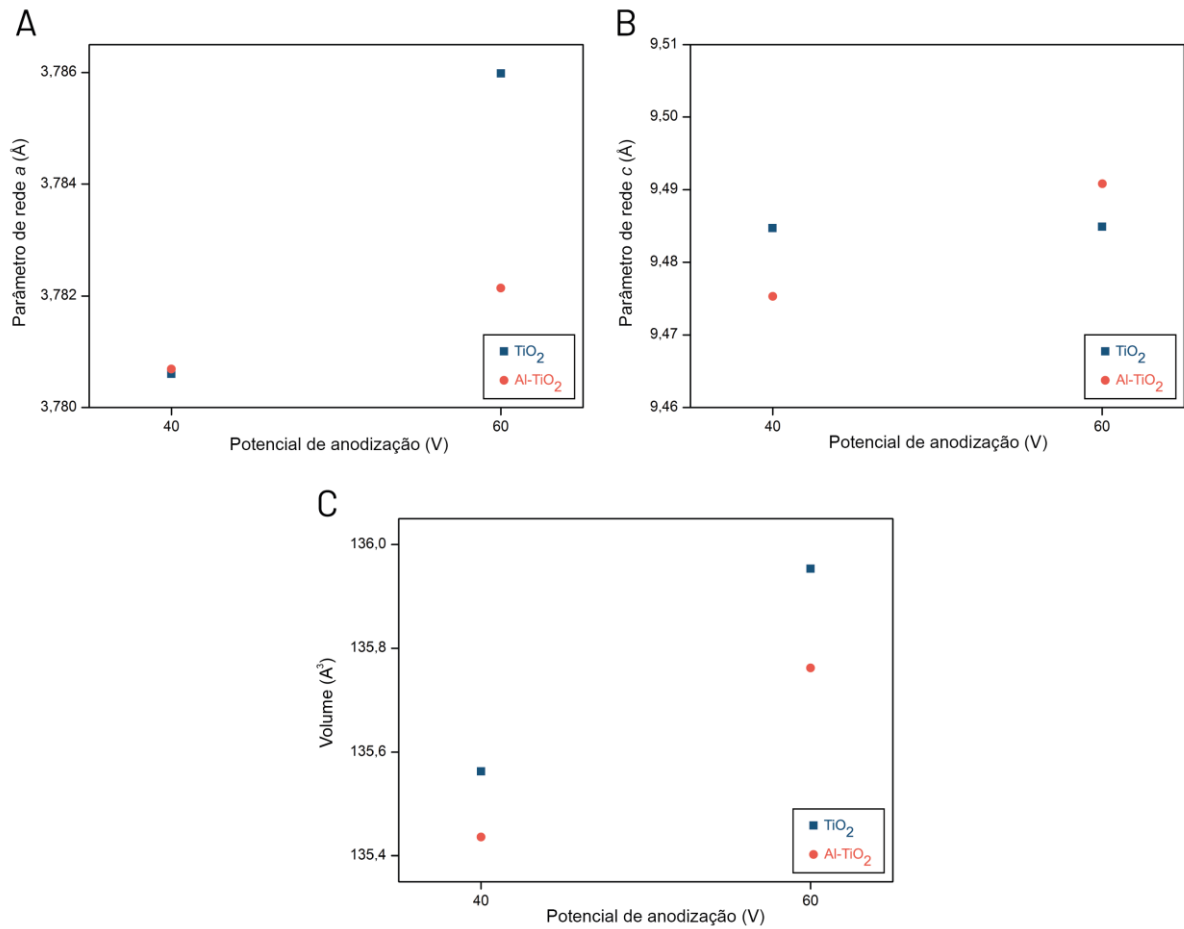
para as amostras produzidas a 40 e 60 V, uma vez que a condição de Al-TiO<sub>2</sub> a 20 V resultou na formação de camada compacta com morfologia distinta das demais.

Conforme observado na Figura 11A, o parâmetro de rede *a* da célula unitária da anatase não apresentou diferença significativa entre as amostras puras e dopadas a 40 V. Ambos os valores aumentaram com a aplicação de tensão mais elevada (Tabela 2), o que poderia ser um indicador de maior incorporação de oxigênio ou da menor presença de defeitos relacionados a este elemento na estrutura cristalina.

Não se observa correlação entre a tensão utilizada e o parâmetro de rede *c* (Figura 11B) para os TNTs puros. De modo contrário, as amostras de Al-TiO<sub>2</sub> apresentam valores mais altos quando a tensão de anodização aumenta de 40 para 60 V.

Uma perspectiva mais clara é obtida com a medida do volume da célula unitária (Figura 11C), que combina os efeitos dos parâmetros de rede *a* e *c*. Em ambas as tensões, há diminuição de volume com a adição de Al (Tabela 2), o que ratifica a potencial inserção do material na estrutura do TiO<sub>2</sub>. Além do mais, os volumes das células unitárias obtidos para os nanotubos dopados apresentam a mesma tendência linear observada para os TNTs puros, indicando uma forte relação com a tensão aplicada.

Em um contexto de dopagem, a diminuição do tamanho da célula unitária estaria associada à substituição catiônica do Ti<sup>4+</sup> por Al<sup>3+</sup>, espécie com raio iônico menor do que o original (68 e 54 pm, respectivamente) (MAARISSETTY; BARAL, 2019). Todavia, observa-se uma redução mais expressiva do que a que seria criada por uma substituição isolada de cátions. Aqui, a hipótese do mecanismo aliovalente levantada pela espectroscopia Raman explicaria a perda de volume observada, visto que, para cada dois íons Al<sup>3+</sup> inseridos na estrutura, o balanço de carga requer a saída de um íon de O<sup>2-</sup>.



**Figura 11** — A) Parâmetro de rede *a*; B) parâmetro de rede *c*; e C) volume das células unitárias para amostras de TiO<sub>2</sub> e Al-TiO<sub>2</sub> a 40 e 60 V. (Fonte: autora)

Potencial (V)	Parâmetro de rede <i>a</i> (Å)		Parâmetro de rede <i>c</i> (Å)		Volume (Å <sup>3</sup> )	
	TiO <sub>2</sub>	Al-TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al-TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al-TiO <sub>2</sub>
40	3,7806	3,7807	9,845	9,475	135,56	135,44
60	3,7860	3,7821	9,845	9,491	135,95	135,76

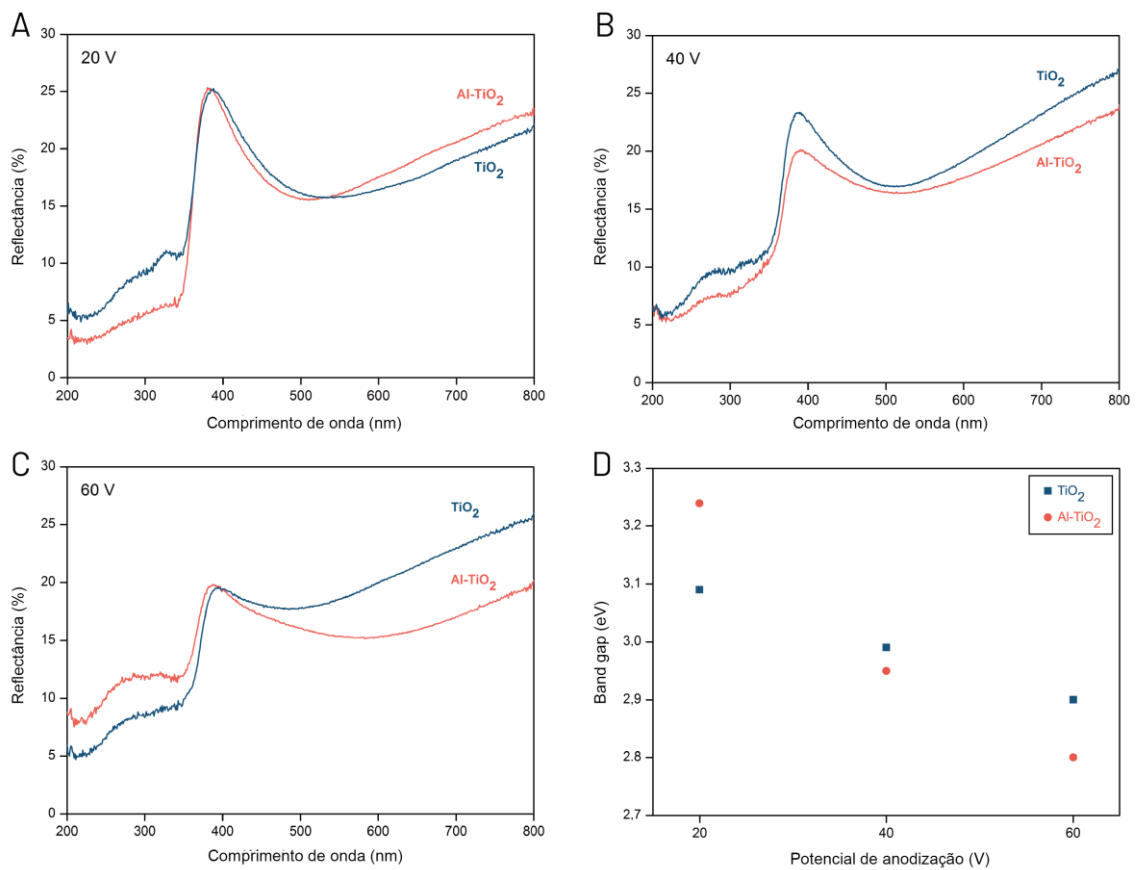
**Tabela 2** — Parâmetros de rede obtidos para TiO<sub>2</sub> e Al-TiO<sub>2</sub> a 40 e 60 V. (Fonte: a autora)

A Figura 12 compara os espectros de reflectância difusa das condições puras e dopadas em cada uma das tensões empregadas. Nas tensões baixa (Figura 12A) e intermediária (Figura 12B), a adição de alumínio resultou no aumento da absorção de luz na faixa UV. Um fenômeno distinto ocorre quando a tensão é aumentada para 60 V, no qual as amostras dopadas obtiveram o dobro de reflectância na região UV em comparação com o valor mensurado para os TNTs puros (Figura 12C). Quanto à

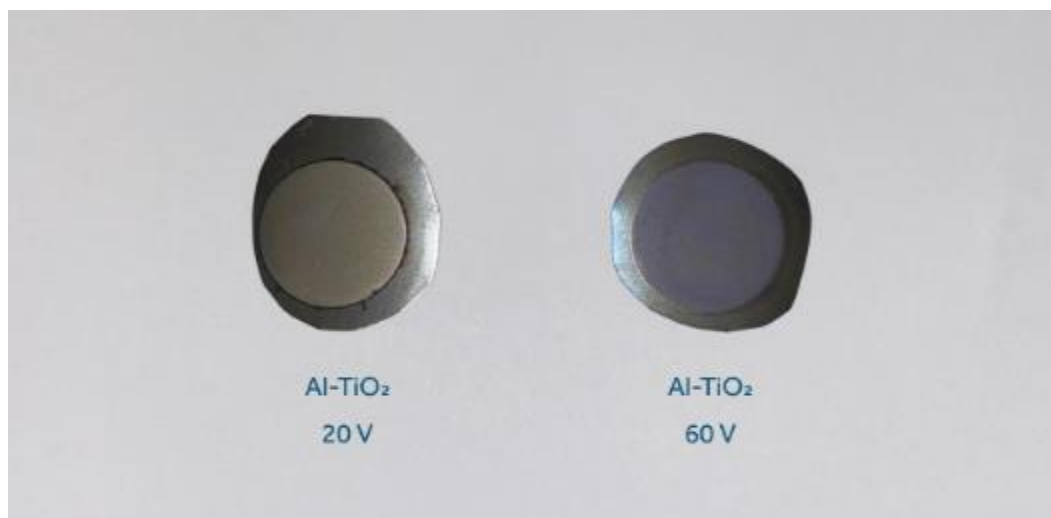
luz visível, a presença de Al gerou redução significativa na reflectância sob as tensões de 40 e 60 V, enquanto a síntese a 20 V apresentou tendência oposta às demais. Nos dois primeiros casos, o efeito observado está associado ao desenvolvimento de centros de cor em decorrência do processo de dopagem. De fato, examinando as amostras a olho nu, é possível perceber uma alteração de coloração na região anodizada das espécies fabricadas em tensões mais altas (Figura 13).

A partir dos espectros de reflectância difusa, os valores de *band gap* foram calculados pelo método de *Kubelka-Munk* (LÓPEZ; GÓMEZ, 2012) (Figura 12D). A 20 V, o maior *band gap* observado para as amostras de Al-TiO<sub>2</sub> frente ao TiO<sub>2</sub> (3,24 e 3,09 eV, respectivamente) pode ser relacionado às diferentes morfologias obtidas, sendo uma camada de óxido compacta para Al-TiO<sub>2</sub> e TNTs para TiO<sub>2</sub>. De acordo com Camposeco *et al.* (2016), os nanotubos possuem a menor energia *band gap* entre as estruturas de TiO<sub>2</sub>, de cerca de 3,0 eV.

Nas demais tensões aplicadas, destaca-se a redução da energia de *band gap* para Al-TiO<sub>2</sub>. Em relação às amostras puras, os valores calculados caem de 2,99 para 2,95 eV a 40 V e de 2,90 para 2,80 eV a 60 V. Considerando os resultados apresentados, pode-se concluir que a anodização eletroquímica em etapa única é um método eficiente para a produção de nanotubos de Al-TiO<sub>2</sub> dopados a tensões mais elevadas.



**Figura 12** — Espectro de refletância difusa para amostras puras e dopadas a: A) 20 V; B) 40 V; e C) 60 V; D) *Band gap* obtido pelo método de *Kubelka-Munk*.  
(Fonte: autora)



**Figura 13** — Amostras de Al-TiO<sub>2</sub> (25 mm de diâmetro), sintetizadas a 20 V (esq.) e 60 V (dir.).  
(Fonte: autora)

Após identificada a redução nos valores de *band gap*, avaliou-se a aplicabilidade do material como fotocatalisador passível de utilização em processos de *water splitting* (CHEN *et al.*, 2010). Para tanto, o comportamento fotoeletroquímico foi caracterizado a partir da medição da fotocorrente gerada na técnica de voltametria linear, executada na faixa potencial entre -0,7 e 0,7 V *versus* Ag/AgCl (Figura 14).

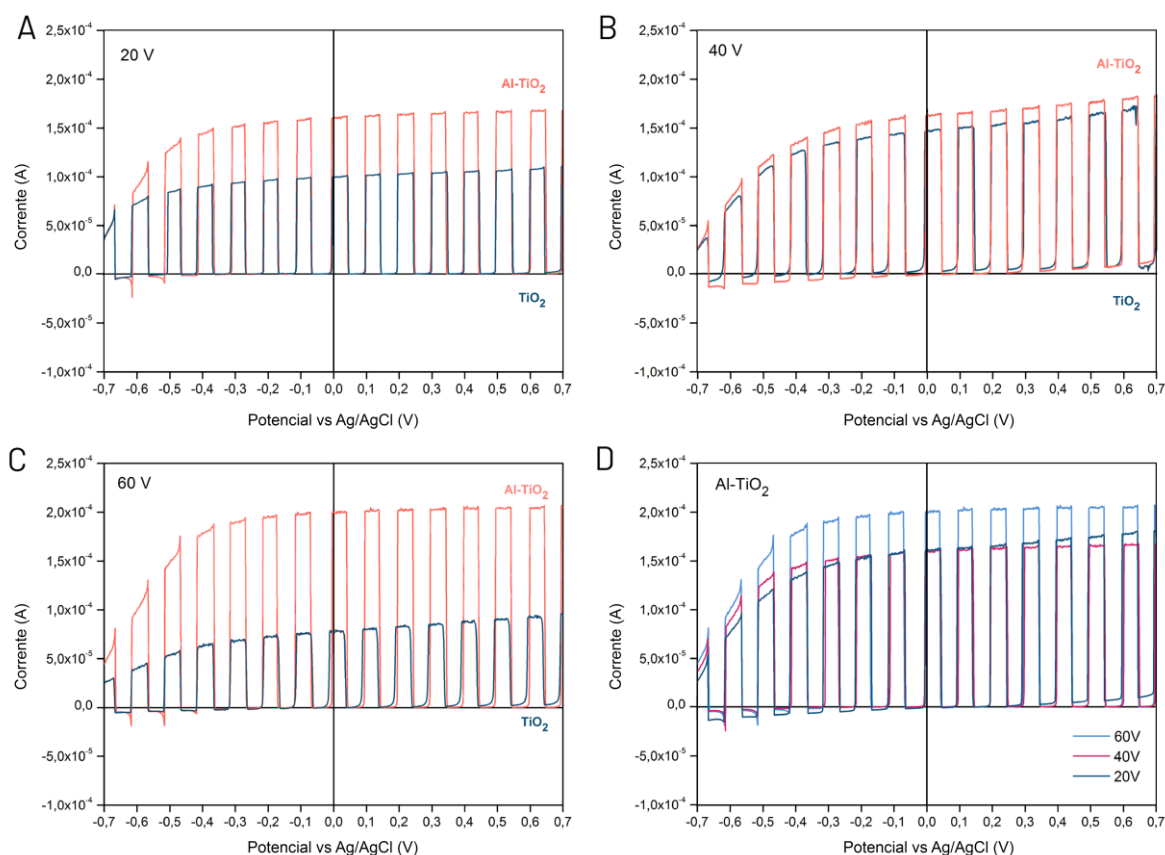
Ainda que o processo a 20 V não tenha formado nanotubos, observa-se na Figura 14A um aumento de 60% na corrente gerada por Al-TiO<sub>2</sub> em relação ao TiO<sub>2</sub> puro ( $1,6 \times 10^{-4}$  e  $1,0 \times 10^{-4}$  A, respectivamente), possivelmente associado à maior absorbância da amostra na região de luz UV. Nesse sentido, os dados exemplificariam as vantagens do uso de elementos dopantes para aprimoramento das propriedades fotocatalíticas, mesmo em morfologias diversas.

Os resultados para a tensão intermediária são mostrados na Figura 14B. A inserção de Al na rede cristalina do TiO<sub>2</sub> gerou apenas um pequeno aumento na corrente a 40 V, indicando que o processo de dopagem pode ter sido realizado em um ambiente sub-ótimo. A hipótese é corroborada também pela obtenção de uma mínima redução da energia de *band gap* frente aos TNTs puros (Figura 12B). Todavia, um comportamento interessante é notado com a comparação entre as amostras de Al-TiO<sub>2</sub> a 40 V e de TiO<sub>2</sub> a 20 V. Apesar de ambas as condições apresentarem estruturas nanotubulares de comprimento similar (1,27 e 1,37  $\mu\text{m}$ , respectivamente), a amostra dopada gerou quantidade de fotocorrente aproximadamente 60% maior, atingindo a mesma faixa desenvolvida por Al-TiO<sub>2</sub> a 20 V (Figura 14D).

A Figura 14C ilustra a performance fotoeletroquímica dos nanotubos anodizados na tensão mais alta, na qual o método de dopagem com alumínio proporcionou aumento de 120% na corrente gerada. O valor da taxa de melhoria observado a 60 V é o dobro daquele calculado entre as condições pura e de Al-TiO<sub>2</sub> a 20 V. Além disso, a comparação direta entre os exemplares dopados na Figura 14D indica que a corrente relacionada à amostra fabricada a 60 V ( $2,0 \times 10^{-4}$  A) é 33,4% maior do que as desenvolvidas pelas tensões mais baixas ( $1,5 \times 10^{-4}$  A). Ressalta-se que tais resultados foram obtidos para a amostra dopada apesar de sua menor absorção de radiação UV em relação aos TNTs puros (Figura 12C). Pode-se assumir, então, que os nanotubos de Al-TiO<sub>2</sub> fabricados a 60 V possuem maior rendimento quântico no processo de conversão de luz em corrente útil, visto que o material é capaz de



converter uma menor quantidade de fótons nos mais elevados valores de corrente observados no estudo (Figura 14D).



**Figura 14** — Fotoeletrocorrente desenvolvida para amostras puras e dopadas a: A) 20 V; B) 40 V; e C) 60 V; D) Comparativo entre as tensões utilizadas para Al-TiO<sub>2</sub>.  
(Fonte: autora)

Em conjunto, os aspectos apresentados indicam o pleno potencial de utilização da anodização eletroquímica em etapa única para uma produção simples e direta de nanotubos de TiO<sub>2</sub> dopados com alumínio. O método proposto permite que o material seja sintetizado de forma a apresentar as propriedades fotocatalíticas de interesse sem necessitar de processos secundários para dopagem.

Além disso, a dopagem com Al aponta para uma melhoria de 60 a 120% nas propriedades fotocatalíticas dos arranjos nanotubulares de TiO<sub>2</sub>. Comparando essas taxas a estudos análogos, Puga *et al.* (2022b) mostram em meta-análise que o aumento médio da fotocorrente desenvolvida observado para TNTs dopados é de 65%. Desta forma, o uso de alumínio como elemento dopante em processos de anodização eletroquímica a 60 V supera a média calculada estatisticamente pelos

autores em quase duas vezes (120%). Quanto ao uso de outros elementos, trabalhos realizados com nanotubos de Fe-TiO<sub>2</sub> apontaram melhoria na performance fotoeletroquímica de 22% a 20 V e de 150% a 60 V após o processo de dopagem (GUAGLIANONI *et al.*, 2021). Por sua vez, nanotubos de Co-TiO<sub>2</sub> fabricados a 20 e 60 V sugerem tendência linear quanto à densidade de corrente desenvolvida, apresentando valores de fotocorrente inferiores aos observados para os TNTs puros em potenciais negativos e números 55 a 65% maiores em potenciais positivos próximos a 0,75 V (VENTURINI *et al.*, 2019).

A partir desses resultados, consideram-se os ganhos em performance fotoeletroquímica obtidos através da dopagem com alumínio como um indicativo promissor para a aplicação das estruturas desenvolvidas em processos industriais sustentáveis avançados, como a produção de hidrogênio verde por eletrólise da água.

### 5.3 DISCUSSÃO

Neste trabalho, desenvolveram-se nanotubos de TiO<sub>2</sub> dopados com alumínio passíveis de aplicação na evolução de H<sub>2</sub> via *water splitting*. A síntese se deu por anodização eletroquímica em etapa única, na qual o material dopante encontra-se diluído na solução eletrolítica, e foram testados três valores de tensão: 20, 40 e 60 V.

A etapa de síntese provou a efetividade do emprego do método escolhido na fabricação de estruturas nanotubulares de Al-TiO<sub>2</sub> sob as tensões de 40 e 60 V. A técnica de anodização em etapa única elimina também a necessidade de processos adicionais para dopagem pós-produção do material.

Para a etapa de caracterização, a morfologia das amostras foi estudada por meio de MEV e dos perfis de densidade de corrente gerados durante as sínteses. Os nanotubos de Al-TiO<sub>2</sub> apresentaram expressiva redução de seu diâmetro e comprimento total em relação aos arranjos puros fabricados em condições similares. Os perfis anódicos indicam que a presença de Al prolonga o tempo de duração dos estágios iniciais de crescimento das estruturas, fator relacionado à obtenção de camadas de óxido de menor espessura. A adição do dopante foi relacionada a uma possível complexação da água no eletrólito, limitando assim a quantidade de O<sub>2</sub> disponível para o crescimento efetivo do TiO<sub>2</sub> a partir do substrato e para a difusão dos íons através da camada barreira.

A composição química das estruturas foi analisada por DRX e espectroscopia Raman. Ambas as análises mostram que a cristalinidade do TiO<sub>2</sub> após tratamento térmico não foi afetada pelo alumínio. A 60 V, o espectro Raman indica a ocorrência de alargamento e deslocamento do sinal E<sub>g</sub> para a amostra com Al. O refinamento Rietveld aponta uma redução no volume da célula unitária da anatase para os nanotubos de Al-TiO<sub>2</sub> fabricados a 40 e 60 V, sugerindo que a inserção do alumínio na estrutura cristalina do TiO<sub>2</sub> pode ter ocorrido por dopagem aliovalente.

A técnica de reflectância difusa revelou maior absorção na faixa de luz visível pelas estruturas de Al-TiO<sub>2</sub> frente aos TNTs puros. O cálculo da energia de *band gap* confirmou a dopagem dos nanotubos sintetizados. Em comparação com as amostras puras, os valores foram reduzidos de 2,99 para 2,95 eV a 40 V e de 2,90 para 2,80 eV a 60 V.

O potencial fotoeletroquímico foi averiguado por meio de voltametria linear. O material dopado a 40 V gerou 60% mais fotocorrente em relação à amostra de TiO<sub>2</sub> não-dopada e de espessura similar, produzida a 20 V. De modo análogo, a densidade de corrente desenvolvida por Al-TiO<sub>2</sub> a 60 V foi 120% maior do que o valor mensurado para o material puro anodizado sob a mesma tensão. A comparação direta entre os exemplares dopados indica ainda que a corrente relacionada à amostra fabricada na tensão mais elevada é 33,4% maior em relação às demais. Ressalta-se que esses resultados foram obtidos apesar da menor absorbância à radiação UV da amostra de Al-TiO<sub>2</sub> sintetizada a 60 V, indicando que esta possui o maior rendimento quântico na conversão de luz entre todas as amostras analisadas.

Em conjunto, as análises demonstram a realização de um processo de dopagem de nanotubos de Al-TiO<sub>2</sub> bem-sucedido, e atestam a aplicabilidade do material no desenvolvimento de fotoeletrodos para uso na geração de H<sub>2</sub> via processos de *water splitting*.

## 6 CONCLUSÃO

A partir dos dados apresentados nos capítulos anteriores, pode-se inferir que:

- a) Nanotubos de  $\text{TiO}_2$  dopados com Al foram obtidos com sucesso via anodização eletroquímica sob as tensões de 40 e 60 V;
- b) Os nanotubos de Al- $\text{TiO}_2$  apresentaram redução de seu diâmetro e comprimento total. A cristalinidade do material após tratamento térmico não foi afetada;
- c) Observa-se redução no volume da célula unitária da anatase para os nanotubos de Al- $\text{TiO}_2$  fabricados a 40 e 60 V;
- d) Os valores da energia de *band gap* foram reduzidos de 2,99 para 2,95 eV a 40 V e de 2,90 para 2,80 eV a 60 V com o processo de dopagem;
- e) A densidade de corrente desenvolvida por Al- $\text{TiO}_2$  a 60 V foi 120% maior do que o valor mensurado para o material puro anodizado sob a mesma tensão;
- f) A fotocorrente relacionada à amostra de Al- $\text{TiO}_2$  fabricada a 60 V é 33,4% maior em relação às demais.

## 7 PUBLICAÇÕES NO PERÍODO

### **Aluminium-doped TiO<sub>2</sub> nanotubes with enhanced light-harvesting properties**

Puga, M.L.; Venturini, J.; Guaglianoni, W.C.; Ruwer, T.L.; Wermuth, T.B.;  
Bergmann, C.P.

**Ceramics International**, 2021, v. 47, n. 13, p. 18358-18366.

Publicado em 01/julho/2021.

DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.03.157

#### **Abstract**

Titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) application in light-harvesting processes is hindered by its wide band gap. Strategies such as morphology shifts from nanoparticles to nanotubes and doping of fabricated nanostructures are widely used to address this issue. Combining both approaches, this work successfully synthesizes, for the first time, aluminium-doped TiO<sub>2</sub> nanotubes via a single-step anodization method at three distinct potentials (20, 40 and 60 V). SEM images revealed the successful formation of remarkably thin layers of TiO<sub>2</sub> nanotubes produced at 40 and 60 V. X-ray diffractograms and Raman spectra suggest the successful insertion of aluminium into the anatase lattice. Diffuse reflectance confirmed the doping process through a marked effect on the absorbance of visible light for the higher voltages, as well as through a reduction in the optical band gap. For utilization purposes, the photoelectrochemical performance of 40 V Al- TiO<sub>2</sub> was able to deliver a comparable response to that of a compact TiO<sub>2</sub> layer of the same thickness. The current density developed by the 60 V sample was increased by 120% in comparison to the undoped material, despite having an absorbance much lower than that of the latter. Overall, synthesizing an Al-doped TiO<sub>2</sub> nanotubular structure has proven to be a great strategy in the development of materials for application in advanced light-harvesting electrodes.

**Keywords:** TiO<sub>2</sub> nanotubes; aluminium; doping; anodization; light-harvesting.

**Photoelectrochemical performance of doped and undoped TiO<sub>2</sub> nanotubes for light-harvesting and water splitting techniques: systematic review and meta-analysis**

Puga, M.L.; ten Caten, C.S.; Bergmann, C.P.

*In:* Kopp Alves, A. (ed) **Environmental Applications of Nanomaterials**.

Springer, Cham., 2021, p. 171–183.

Publicado em 06/outubro/2021.

DOI: 10.1007/978-3-030-86822-2\_10

**Abstract**

Strategies for optimizing the performance of titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) nanotubes on photoelectrochemical applications include morphological adjustments via doping or deposition techniques. This systematic review and meta-analysis summarize published articles from 2015 to date on pure and modified TiO<sub>2</sub> nanotubes (TNTs) anodized in organic electrolytes and evaluate potential relationships between anodization parameters, tube morphology, and water splitting applicability. Studies were searched on Science Direct online database, screened according to predefined criteria, and evaluated for their eligibility. Fourteen studies composed the meta-analysis, 11 of them on pure and six on doped TNTs. Multiple linear regression was performed to test if percentages of water (H<sub>2</sub>O) and ammonium fluoride (NH<sub>4</sub>F) in the electrolyte, anodizing time, applied voltage, and the presence of a doping agent significantly predicted the developed photocurrent density. The overall regression was statistically significant ( $R^2 = 0.893$ ,  $F(10,20) = 3.90$ ,  $p = 0.0000$ ). The main effects predicting photocurrent density were H<sub>2</sub>O ( $p = 0.014$ ), NH<sub>4</sub>F ( $p = 0.001$ ), anodizing time ( $p = 0.012$ ), and type of nanotube modification ( $p = 0.005$ ). Doped nanotubes yielded a mean photocurrent density value 65% higher than pure TiO<sub>2</sub> nanotubes (1.082 and 0.656 mA.cm<sup>-2</sup>, respectively).

**Keywords:** TiO<sub>2</sub> nanotubes; doping; water splitting; anodization; systematic review; meta-analysis.

**Influencing parameters in the electrochemical anodization of TiO<sub>2</sub> nanotubes:  
systematic review and meta-analysis**

Puga, M.L.; Venturini, J.; ten Caten, C.S.; Bergmann, C.P.

**Ceramics International**, 2022, v. 48, n. 14, p. 19513-19526.

Publicado em 15/julho/2022.

DOI: 10.1016/j.ceramint.2022.04.059

**Abstract**

Comprehensive control of processing techniques is primordial when fine-tuning the morphological features of titanium dioxide nanotube arrays (TNTs). This systematic review and meta-analysis compiled articles published from 2007 to date on the synthesis and growth mechanism of nanotubes fabricated via electrochemical anodization and evaluated the potential relationships between anodizing conditions and the resulting structures. Studies were gathered from the Science Direct online database, screened according to predefined criteria, and evaluated for their eligibility. Ninety-nine studies were assessed in the meta-analysis, 87 of them on tube length, 80 on tube diameter, and 33 on wall thickness. Multiple linear regression was performed to test if anodization parameters significantly predicted the resulting morphology of TiO<sub>2</sub> nanotubular structures. Overall regression for the three responses was statistically significant (length:  $R^2 = 0.487$ ,  $p < 0.001$ ; diameter:  $R^2 = 0.899$ ,  $p < 0.001$ ; wall thickness:  $R^2 = 0.792$ ,  $p < 0.001$ ). Applied potential was one of the main effects predicting all three responses ( $p < 0.001$  in every model). Other important main predictors were anodizing time for tube length ( $p < 0.001$ ), water percentage for tube diameter ( $p < 0.001$ ) and ammonium fluoride (NH<sub>4</sub>F) concentration for wall thickness ( $p < 0.001$ ).

**Keywords:** TiO<sub>2</sub> nanotubes; electrochemical anodization; synthesis parameters; morphology; systematic review; meta-analysis.

## 8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados obtidos e visando à continuidade do estudo realizado, sugere-se duas modificações no processo de síntese e uma validação adicional dos materiais fabricados. São estas:

- a) Aumentar o volume de H<sub>2</sub>O utilizado na composição do eletrólito contendo o dopante Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, com o objetivo de produzir nanotubos de maior comprimento e, assim, aprimorar as propriedades fotocatalíticas;
- b) Variar a concentração de Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> no eletrólito para valores acima e abaixo do utilizado, a fim de obter o melhor ambiente para a dopagem dos nanotubos de TiO<sub>2</sub>. Ressalta-se a necessidade de compensar as modificações com o teor de H<sub>2</sub>O adicionado, considerando 10 vol.% como o limite superior para eletrólitos viscosos (PUGA *et al.*, 2022a);
- c) Realizar processos de *water splitting*, mensurando a quantidade de H<sub>2</sub> evoluída na presença dos nanotubos de Al-TiO<sub>2</sub>.



## REFERÊNCIAS

AHK. Deutsch-Brasilianische Industrie- und Handelskammer. **What is green hydrogen?** [s.l.], 2021. Disponível em: <<https://bit.ly/3zrsKdh>>. Acesso em 25 mai. 2021.

AHMAD, H.; KAMARUDIN, S.K.; MINGGU, L.J.; KASSIM, M. Hydrogen from photocatalytic water splitting process: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 2015, v.45, p.599–610. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.10.101>>. Acesso em 10 jun. 2022.

ALBU, S.P.; GHICOV, A.; ALDABERGENOVA, S.; DRECHSEL, P.; LECLERE, D.; THOMPSON, G.E.; MACAK, J.M.; SCHMUKI, P. Formation of double-walled TiO<sub>2</sub> nanotubes and robust anatase membranes. **Advanced Materials**, 2008, v.20, p.4135–4139. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/adma.200801189>>. Acesso em 18 fev. 2021.

\_\_\_\_\_; ROY, P.; VIRTANEN, S.; SCHMUKI, P. Self-organized TiO<sub>2</sub> nanotube arrays: Critical effects on morphology and growth. **Israel Journal of Chemistry**, 2010, v.50, p.453–467. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/ijch.201000059>>. Acesso em 29 jan. 2021.

\_\_\_\_\_; SCHMUKI, P. Influence of anodization parameters on the expansion factor of TiO<sub>2</sub> nanotubes. **Electrochimica Acta**, 2013, v.91, p.90–95. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.12.094>>. Acesso em 18 fev. 2021.

AN, X.; HU, C.; LIU, H.; QU, J. Hierarchical nanotubular anatase/rutile/TiO<sub>2</sub>(b) heterophase junction with oxygen vacancies for enhanced photocatalytic H<sub>2</sub> production. **Langmuir**, 2018, v.34, p.1883–1889. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b03745>>. Acesso em 24 mai. 2021.

ARIFIN, K.; MAJLAN, E.H.; DAUD, W.R.W., KASSIM, M.B. Bimetallic complexes in artificial photosynthesis for hydrogen production: a review. **International Journal of Hydrogen Energy**, 2012, v.37, p.3066–3087. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.11.052>>. Acesso em 13 jun. 2022.

\_\_\_\_\_; DAUD, W.R.W.; KASSIM, M.B. Optical and photoelectrochemical properties of a TiO<sub>2</sub> thin film doped with a ruthenium-tungsten bimetallic complex. **Ceramics International**, 2013, v.39, p.2699–2707. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.09.037>>. Acesso em 13 jun. 2022.

\_\_\_\_\_; YUNUS, R.M.; MINGGU, L.J.; KASSIM, M.B. Improvement of TiO<sub>2</sub> nanotubes for photoelectrochemical water splitting: Review. **International Journal of Hydrogen Energy**, 2021, v.46, p.4998–5024. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.11.063>>. Acesso em 10 jun. 2022.

BALACHANDRAN, U.; EROR, N.G. Raman spectra of titanium dioxide. **Journal of Solid State Chemistry**, 1982, v.42, p.276–282. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(82\)90006-8](https://doi.org/10.1016/0022-4596(82)90006-8)>. Acesso em 21 jun. 2022.

BALKUS, K.J. Metal oxide nanotube, nanorod, and quantum dot photocatalysis. In: SUIB, S.L. (ed.). **New and Future Developments in Catalysis**. Elsevier: [s.l.], 2013, p.213–244. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53874-1.00009-3>>. Acesso em 13 jun. 2022.

BAMOLA, P.; DWIVEDI, C.; GAUTAM, A.; SHARMA, M.; TRIPATHY, S.; MISHRA, A.; SHARMA, H. Strain-induced bimetallic nanoparticles–TiO<sub>2</sub> nanohybrids for harvesting light energy. **Applied Surface Science**, 2020, v.511, p.145416. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145416>>. Acesso em 21 jun. 2022.

BANERJEE, S.; MUSA, M.N.; JAAFAR, A.B. Economic assessment and prospect of hydrogen generated by OTEC as future fuel. **International Journal of Hydrogen Energy**, 2017, v.42, p.26–37. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.11.115>>. Acesso em 10 jun. 2022.

BERGER, S.; KUNZE, J.; SCHMUKI, P.; VALOTA, A.T.; LECLERE, D.J.; SKELDON, P.; THOMPSON, G.E. Influence of water content on the growth of anodic TiO<sub>2</sub> nanotubes in fluoride-containing ethylene glycol electrolytes. **Journal of The Electrochemical Society**, 2010, v.157, p.C18. Disponível em: <<https://doi.org/10.1149/1.3251338>>. Acesso em 04 fev. 2021.

BLOH, J.Z.; DILLERT, R.; BAHNEMANN, D.W. Designing optimal metal-doped photocatalysts: Correlation between photocatalytic activity, doping ratio, and particle size. **Journal of Physical Chemistry C**, 2012, v.116, p.25558–25562. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jp307313z>>. Acesso em 12 jun. 2022.

BONATTO, F.; VENTURINI, J.; FRANTZ, A.C.; DOS SANTOS, T.C.L.; BERGMANN, C.P.; BROLO, A.G. One-step synthesis of nanoglass-free TiO<sub>2</sub> nanotubes using DTPA-enriched electrolytes. **Ceramics International**, 2018, v.44, p.22345–22351. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.08.360>>. Acesso em 10 jun. 2022.

CAI, Q.; PAULOSE, M.; GRIMES, C.A.; VARGHESE, O.K. The effect of electrolyte composition on the fabrication of self-organized titanium oxide nanotube arrays by anodic oxidation. **Journal of Materials Research**, 2005, v.20, p.230–236. Disponível em: <<https://doi.org/10.1557/JMR.2005.0020>>. Acesso em 04 fev. 2021.

CAMPOSECO, R.; CASTILLO, S.; NAVARRETE, J.; GOMEZ, R. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> nanostructures: nanotubes, nanofibers, nanowires and nanoparticles. **Catalysis Today**, 2016, v.266, p.90–101. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.09.018>>. Acesso em 13 jun. 2022.

CHEN, Z.; JARAMILLO, T.F.; DEUTSCH, T.G.; SHWARSCSTEIN, A.K.; FORMAN, A.J.; GAILLARD, N.; GARLAND, R.; TAKANABE, K.; HESKE, C.; SUNKARA, M.; MCFARLAND, E.W.; DOMEN, K.; MILLER, E.L.; TURNER, J.A.; DINH, H.N. Accelerating materials development for photoelectrochemical hydrogen production: Standards for methods, definitions, and reporting protocols. **Journal of Materials Research**, 2010, v.25, p.3–16. Disponível em: <<https://doi.org/10.1557/JMR.2010.0020>>. Acesso em 13 jun. 2022.

CHOI, Y.J.; SEELEY, Z.; BANDYOPADHYAY, A.; BOSE, S.; AKBAR, S.A. Aluminum-doped TiO<sub>2</sub> nano-powders for gas sensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, 2007, v.124, p.111–117. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.snb.2006.12.005>>. Acesso em 10 jun 2022.

CIRAK, B.B.; KARADENIZ, S.M.; KILINC, T.; CAGLAR, B.; EKINCI, A.E.; YELGIN, H.; KÜREKCI, M.; CIRAK, C. Synthesis, surface properties, crystal structure and dye sensitized solar cell performance of TiO<sub>2</sub> nanotube arrays anodized under different voltages. **Vacuum**, 2017, v.144, p.183–189. Disponível em <<https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2017.07.037>>. Acesso em 30 jan. 2021.

CORTES, F.J.Q.; ARIAS-MONJE, P.J.; PHILLIPS, J.; ZEA, H. Empirical kinetics for the growth of titania nanotube arrays by potentiostatic anodization in ethylene glycol. **Materials & Design**, 2016, v.96, p.80–89. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.02.006>>. Acesso em 29 jan. 2021.

DE LOS SANTOS, D.M.; NAVAS, J.; CORONILLA, A.S.; ALCÁNTARA, R.; LORENZO, C.F.; CALLEJA, J.M. Highly Al-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles produced by Ball Mill Method: structural and electronic characterization. **Materials Research Bulletin**, 2015, v.70, p.704–711. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.06.008>>. Acesso em 10 jun. 2022.

DOU, Q.; SHROTRIYA, P.; LI, W.; HEBERT, K.R. Roles of mechanical stress and lower-valent oxide in the formation of anodic titanium dioxide nanotube layers. **Electrochimica Acta**, 2018, v.292, p.676–684. Disponível em <<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.09.182>>. Acesso em 17 fev. 2021.

DURDU, S.; CIHAN, G.; YALCIN, E.; ALTINKOK, A. Characterization and mechanical properties of TiO<sub>2</sub> nanotubes formed on titanium by anodic oxidation. **Ceramics International**, 2020, v.47, p.10972–10979. Disponível em <<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.12.218>>. Acesso em 29 jan. 2021.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **Nature**, 1972, v.238, p.37–38. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/238037a0>>. Acesso em 10 jun. 2022.

\_\_\_\_\_; RAO, T.N.; TRYK, D.A. Titanium dioxide photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, 2000, v.1, p.1–21. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S1389-5567\(00\)00002-2](https://doi.org/10.1016/S1389-5567(00)00002-2)>. Acesso em 10 jun. 2022.

GAO, J.; LUAN, X.; WANG, J.; WANG, B.; LI, K.; LI, Y.; KANG, P.; HAN, G. Preparation of Er<sup>3+</sup>:YAlO<sub>3</sub>/Fe-doped TiO<sub>2</sub>-ZnO and its application in photocatalytic degradation of dyes under solar light irradiation. **Desalination**, 2011, v.268, p.68–75. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.09.052>>. Acesso em 13 jun. 2022.

GAO, X.; ZHOU, B.; YUAN, R. Doping a metal (Ag, Al, Mn, Ni and Zn) on TiO<sub>2</sub> nanotubes and its effect on rhodamine B photocatalytic oxidation. **Environmental Engineering Research**, 2015, v.20, p.329–335. Disponível em: <<https://doi.org/10.4491/eer.2015.062>>. Acesso em 10 jun. 2022.

GHICOV, A.; SCHMUKI, P. Self-ordering electrochemistry: a review on growth and functionality of TiO<sub>2</sub> nanotubes and other self-aligned MO<sub>x</sub> structures. **Chemical Communications**, 2009, n.20, p.2791. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/b822726h>>. Acesso em: 29 jan. 2021.

GHOLIPOUR, M.R.; DINH, C.T.; BÉLAND, F.; DO, T.O. Nanocomposite heterojunctions as sunlight-driven photocatalysts for hydrogen production from water splitting. **Nanoscale**, 2015, v.7, p.8187–8208. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/c4nr07224c>>. Acesso em 24 mai. 2021.

GONG, D.; GRIMES, C.A.; VARGHESE, O.K.; HU, W.; SINGH, R.S.; CHEN, Z.; DICKEY, E.C. Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation. **Journal of Materials Research**, 2001, v.16, p.3331–3334. Disponível em: <<https://doi.org/10.1557/JMR.2001.0457>>. Acesso em 4 fev. 2021.

GRACIA, F.; HOLGADO, J.P.; CABALLERO, A.; GONZALEZ-ELIPE, A.R. Structural, optical, and photoelectrochemical properties of Mn<sup>+</sup>-TiO<sub>2</sub> model thin film photocatalysts. **Journal of Physical Chemistry B**, 2004, v.108, p.17466–17476. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jp0484938>>. Acesso em 10 jun. 2022.

GRÄTZEL, M. Photoelectrochemical cells. **Nature Publishing Group**: [s./], 2001. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/35104607>>. Acesso em 10 jun. 2022.

GREEN, M.A. Solar cell fill factors: General graph and empirical expressions. **Solid State Electronics**, 1981, v.24, p.788–789. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0038-1101\(81\)90062-9](https://doi.org/10.1016/0038-1101(81)90062-9)>. Acesso em 21 fev. 2022.

GRIMES, C.A. Synthesis and application of highly ordered arrays of TiO<sub>2</sub> nanotubes. **Journal of Materials Chemistry**, 2007, v.17, p.1451. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/b701168g>>. Acesso em 10 jun. 2022.

GUAGLIANONI, W.C.; RUWER, T.L.; CALDEIRA, L.E.N.; WERMUTH, T.B.; VENTURINI, J.; BERGMANN, C.P. Single-step synthesis of Fe-TiO<sub>2</sub> nanotube arrays with improved light harvesting properties for application as photoactive electrodes. **Materials Science and Engineering: B**, 2021, v.263, p.114896. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2020.114896>>. Acesso em 04 ago. 2022.

HANAOR, D.A.H.; SORRELL, C.C. Review of the anatase to rutile phase transformation. **Journal of Materials Science**, 2011, v.46, p.855–874. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10853-010-5113-0>>. Acesso em 10 jun. 2022.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **World Energy Outlook 2016**. OECD/IEA: França, 2016.

ISMAIL, A.A.; BAHNEMANN, D.W. Photochemical splitting of water for hydrogen production by photocatalysis: A review. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, 2014, v.128, p.85–101. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2014.04.037>>. Acesso em 10 jun. 2022.

JANG, J.S.; KIM, H.G.; LEE, J.S. Heterojunction semiconductors: A strategy to develop efficient photocatalytic materials for visible light water splitting. **Catalysis Today**, 2012, v.185, p.270–277. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.07.008>>. Acesso em 12 maio 2021.

JAROSZ, M.; PAWLIK, A.; KOLODZIEJ, J.K.; JASKULA, M.; SULKA, G.D. Effect of the previous usage of electrolyte on growth of anodic titanium dioxide (ATO) in a glycerol-based electrolyte. **Electrochimica Acta**, 2014, v.136, p.412–421. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.05.077>>. Acesso em 02 fev. 2021.

KHAKI, M.R.D.; SHAFEEYAN, M.S.; RAMAN, A.A.A.; DAUD, W.M.A.W. Application of doped photocatalysts for organic pollutant degradation: A review. **Journal of Environmental Management**, 2017, v.198, p.78–94. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.04.099>>. Acesso em 10 jun. 2022.

KUMARAVEL, V.; MATHEW, S.; BARTLETT, J.; PILLAI, S.C. Photocatalytic hydrogen production using metal doped TiO<sub>2</sub>: A review of recent advances. **Applied Catalysis B: Environmental**, 2019, v.244, p.1021–1064. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.11.080>>. Acesso em 10 jun. 2022.

LANDMANN, M.; RAULS, E.; SCHMIDT, W.G. The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO<sub>2</sub>. **Journal of Physics Condensed Matter**, 2012, v.24, n.19. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088/0953-8984/24/19/195503>>. Acesso em 10 jun. 2022.

LEE, B.Y.; PARK, S.H.; KANG, M.; LEE, S.C.; CHOUNG, S.J. Preparation of Al/TiO<sub>2</sub> nanometer photo-catalyst film and the effect of H<sub>2</sub>O addition on photocatalytic performance for benzene removal. **Applied Catalysis A: General**, 2003, v.253, p.371–380. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(03\)00542-8](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00542-8)>. Acesso em 13 jun. 2022.

LEE, J.S. Photocatalytic water splitting under visible light with particulate semiconductor catalysts. **Catalysis Surveys from Asia**, 2005, v.9, p.217–227. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10563-005-9157-0>>. Acesso em 10 jun. 2022.

LEE, K.; MAZARE, A.; SCHMUKI, P. One-dimensional titanium dioxide nanomaterials: Nanotubes. **Chemical Reviews**, 2014, v.114, p.9385–9454. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/cr500061m>>. Acesso em 10 jun. 2022.

LI, H.; DING, M.; JIN, J.; SUN, D.; ZHANG, S.; JIA, C.; SUN, L. Effect of electrolyte pretreatment on the formation of TiO<sub>2</sub> nanotubes: an ignored yet non-negligible factor. **ChemElectroChem**, 2018, v.5, p.1006–1012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/celec.201701231>>. Acesso em 07 jun. 2021.

LI, Y.; YU, H.; ZHANG, C.; SONG, W.; LI, G.; SHAO, Z.; YI, B. Effect of water and annealing temperature of anodized TiO<sub>2</sub> nanotubes on hydrogen production in photoelectrochemical cell. **Electrochimica Acta**, 2013, v.107, p.313–319. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.05.090>>. Acesso em 04 ago. 2022.

LIANG, S.; HE, J.; SUN, Z.; LIU, Q.; JIANG, Y.; CHENG, H.; HE, B.; XIE, Z.; WEI, S. Improving photoelectrochemical water splitting activity of TiO<sub>2</sub> nanotube arrays by tuning geometrical parameters. **Journal of Physical Chemistry C**, 2012, v.116, p.9049–9053. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jp300552s>>. Acesso em 13 jun. 2022.

LIU, J.; DAI, M.; WU, J.; HU, Y.; ZHANG, Q.; CUI, J.; WANG, Y.; TAN, H.H.; WU, Y. Electrochemical hydrogenation of mixed-phase TiO<sub>2</sub> nanotube arrays enables remarkably enhanced photoelectrochemical water splitting performance. **Science Bulletin**, 2018, v.63, p.194–202. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scib.2017.12.023>>. Acesso em 12 abr. 2021.

LIU, S.; LIU, G.; FENG, Q. Al-doped TiO<sub>2</sub> mesoporous materials: Synthesis and photodegradation properties. **Journal of Porous Materials**, 2010, v.17, p.197–206. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10934-009-9281-8>>. Acesso em 10 jun. 2022.

LÓPEZ, R.; GÓMEZ, R. Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO<sub>2</sub>: a comparative study. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, 2012, v.61, p.1–7. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10971-011-2582-9>>. Acesso em 21 fev. 2021.

MAARISSETTY, D.; BARAL, S.S. Synergistic effect of dual electron-cocatalyst modified photocatalyst and methodical strategy for better charge separation. **Applied Surface Science**, 2019, v.489, p.930–942. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.06.029>>. Acesso em 29 jan. 2021.

MACAK, J.M.; TSUCHIYA, H.; SCHMUKI, P. High-aspect-ratio TiO<sub>2</sub> nanotubes by anodization of titanium. **Angewandte Chemie**, 2005, v.44, p.2100–2102. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/anie.200462459>>. Acesso em 01 fev. 2021.

\_\_\_\_\_ ; SCHMUKI, P. Anodic growth of self-organized anodic TiO<sub>2</sub> nanotubes in viscous electrolytes. **Electrochimica Acta**, 2006a, v.52, p.1258–1264. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.07.021>>. Acesso em 06 fev. 2021.

\_\_\_\_\_ ; TAVEIRA, L.V.; TSUCHIYA, H.; SIROTNA, K.; MACAK, J.; SCHMUKI, P. Influence of different fluoride containing electrolytes on the formation of self-organized titania nanotubes by Ti anodization. **Journal of Electroceramics**, 2006b, v.16, p.29–34. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10832-006-3904-0>>. Acesso em 29 jan. 2021.

\_\_\_\_\_ ; TSUCHIYA, H.T.; GHICOV, A.; YASUDA, K.; HAHN, R.; BAUER, S.; SCHMUKI, P. TiO<sub>2</sub> nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, 2007, v.11, p.3–18. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cossms.2007.08.004>>. Acesso em 29 jan. 2021.

\_\_\_\_\_ ; HILDEBRAND, H.; MARTEN-JAHNS, U.; SCHMUKI, P. Mechanistic aspects and growth of large diameter self-organized TiO<sub>2</sub> nanotubes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 2008, v.621, p.254–266. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2008.01.005>>. Acesso em 01 fev. 2021.

MAGGIO, G.; NICITA, A.; SQUADRITO, G. How the hydrogen production from RES could change energy and fuel markets: A review of recent literature. **International Journal of Hydrogen Energy**, 2019, v.44, p.11371–11384. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.03.121>>. Acesso em 21 mai. 2021.

MARSCHALL, R.; WANG, L. Non-metal doping of transition metal oxides for visible-light photocatalysis. **Catalysis Today**, 2014, v.225, p.111–135. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.10.088>>. Acesso em 10 jun. 2022.

MEHRA, R.K.; DUAN, H.; JUKNELEVICIUS, R.; MA, F.; LI, J. Progress in hydrogen enriched compressed natural gas (HCNG) internal combustion engines: A comprehensive review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 2017, v.80, p.1458–1498. Disponível em <<https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.061>>. Acesso em 10 jun. 2022.

MOHAMED, A.E.R.; ROHANI, S. Modified TiO<sub>2</sub> nanotube arrays (TNTAs) – Progressive strategies towards visible light responsive photoanode: A review. **Energy & Environmental Science**, 2011, v.4. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/c0ee00488j>>. Acesso em 10 jun. 2022.

MOHAPATRA, S.K.; MISRA, M.; MAHAJAN, V.K.; RAJA, K.S. A novel method for the synthesis of titania nanotubes using sonoelectrochemical method and its application for photoelectrochemical splitting of water. **Journal of Catalysis**, 2007, v.246, p.362–369, 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.12.020>>. Acesso em 07 jun. 2021.

MONTAKHAB, E.; RASHCHI, F.; SHEIBANI, S. Modification and photocatalytic activity of open channel TiO<sub>2</sub> nanotubes array synthesized by anodization process. **Applied Surface Science**, 2020, v.534, p.147581. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147581>>. Acesso em 29 jan. 2021.

MURPHY, A.B. Band gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, 2007, v.91, p.1326–1337. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2007.05.005>>. Acesso em 10 jun. 2022.

NARAYANAN, R.; HA, J.Y.; KWON, T.Y.; KIM, K.H. Structure and properties of self-organized TiO<sub>2</sub> nanotubes from stirred baths. **Metallurgical and Materials Transactions B**, 2008 v.39, p.493–499. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11663-008-9153-7>>. Acesso em 07 jun. 2021.

NI, M.; LEUNG, M.K.H.; LEUNG, D.Y.C.; SUMATHY, K. A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO<sub>2</sub> for hydrogen production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 2007, v.11, p. 401–425. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/J.RSER.2005.01.009>>. Acesso em 10 jun. 2022.

NICOLETTI, G.; ARCURI, N.; NICOLETTI, G.; BRUNO, R. A technical and environmental comparison between hydrogen and some fossil fuels. **Energy Conversion and Management**, 2015, v.89, p.205–213. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.09.057>>. Acesso em 10 jun. 2022.

NISCHK, M.; MAZIERSKI, P.; GAZDA, M.; ZALESKA, A. Ordered TiO<sub>2</sub> nanotubes: the effect of preparation parameters on the photocatalytic activity in air purification process. **Applied Catalysis B: Environmental**, 2014, v.144, p.674–685. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.07.041>>. Acesso em 29 jan. 2021.

OH, H.J.; KIM, I.K.; JANG, K.W.; LEE, J.H.; LEE, S.; CHI, C.S. Influence of electrolyte and anodic potentials on morphology of titania nanotubes. **Metals and Materials International**, 2012, v.18, p.673–677. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s12540-012-4027-6>>. Acesso em 10 jun. 2022.

PANG, Y.L.; ABDULLAH, A.Z. Comparative study on the process behavior and reaction kinetics in sonocatalytic degradation of organic dyes by powder and nanotubes TiO<sub>2</sub>. **Ultrasonics Sonochemistry**, 2012, v.19, p.642–651. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/J.ULTSONCH.2011.09.007>>. Acesso em 13 jun. 2022.

PAULOSE, M.; SHANKAR, K.; YORIYA, S.; PRAKASAM, H.E.; VARGHES, O.K.; MOR, G.K.; LATEMPA, T.A.; FITZGERALD, A.; GRIMES, C.A. Anodic growth of highly ordered TiO<sub>2</sub> nanotube arrays to 134 μm in length. **The Journal of Physical Chemistry B**, 2006, v.110, p.16179–16184. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jp064020k>>. Acesso em 04 fev. 2021.

\_\_\_\_\_; PRAKASAM, H.E.; VARGHESE, O.K.; PENG, L.; POPAT, K.C.; MOR, G.K.; DESAI, T.A.; GRIMES, C.A. TiO<sub>2</sub> nanotube arrays of 1000 μm length by anodization of titanium foil: phenol red diffusion. **The Journal of Physical Chemistry C**, 2007, v.111, p.14992–14997. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jp075258r>>. Acesso em 29 jan. 2021.

PENG, T.; ZHAO, D.; DAI, K.; SHI, W.; HIRAO, K. Synthesis of titanium dioxide nanoparticles with mesoporous anatase wall and high photocatalytic activity. **Journal of Physical Chemistry B**, 2005, v.109, p.4947–4952. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jp044771r>>. Acesso em 10 jun. 2022.

PRAKASAM, H.E.; SHANKAR, K.; PAULOSE, M.; VARGHESE, O.K.; GRIMES, C.A. A new benchmark for TiO<sub>2</sub> nanotube array growth by anodization. **The Journal of Physical Chemistry C**, 2007, v.111, p.7235–7241. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jp070273h>>. Acesso em 29 jan. 2021.

PUGA, M.L.; VENTURINI, J.; TEN CATEN, C.S.; BERGMANN, C.P. Influencing parameters in the electrochemical anodization of TiO<sub>2</sub> nanotubes: Systematic review and meta-analysis. **Ceramics International**, 2022a, v. 48, p.19513–19526. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.04.059>>. Acesso em 13 abr. 2022.

\_\_\_\_\_; TEN CATEN, C.S.; BERGMANN, C.P. Photoelectrochemical performance of doped and undoped TiO<sub>2</sub> nanotubes for light-harvesting and water splitting techniques: Systematic review and meta-analysis. *In*: ALVES, A.K. (ed). **Environmental Applications of Nanomaterials**. Springer: [s.l.], 2022b, p.171–183. Disponível em: <[https://doi.org/10.1007/978-3-030-86822-2\\_10](https://doi.org/10.1007/978-3-030-86822-2_10)>. Acesso em 30 mar. 2022.



RAJA, K.S.; MISRA, M.; PARAMGURU, K. Formation of self-ordered nanotubular structure of anodic oxide layer on titanium. **Electrochimica Acta**, 2005, v.51, p.154–165. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.04.011>>. Acesso em 29 jan. 2021.

RANI, S.; ROY, S.C.; PAULOSE, M.; VARGHESE, O.K.; MOR, G.K.; KIM, S.; YORIYA, S.; LATEMPA, T.J.; GRIMES, C.A. Synthesis and applications of electrochemically self-assembled titania nanotube arrays. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 2010, v.12, p.2780–2800. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/b924125f>>. Acesso em 08 fev. 2021.

REGONINI, D.; SATKA, A.; JAROENWORALUCK, A.; ALLSOPP, D.W.E.; BOWEN, C.R.; STEVENS, R. Factors influencing surface morphology of anodized TiO<sub>2</sub> nanotubes. **Electrochimica Acta**, 2012, v.74, p.244–253. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.04.076>>. Acesso em 10 jun. 2022.

\_\_\_\_\_; BOWEN, C.R.; JAROENWORALUCK, A.; STEVENS, R. A review of growth mechanism, structure and crystallinity of anodized TiO<sub>2</sub> nanotubes. **Materials Science and Engineering R: Reports**, 2013, v.74, p.377–406. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.mser.2013.10.001>>. Acesso em 29 jan. 2021.

RIETVELD, H. M. The Rietveld method. **Physica Scripta**, 2014, v.89. Disponível em <<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0031-8949/89/9/098002>>. Acesso em 21 fev. 2021.

ROY, P.; BERGER, S.; SCHMUKI, P. TiO<sub>2</sub> nanotubes: Synthesis and applications. **Angewandte Chemie**, 2011, v.50, p.2904–2939. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/anie.201001374>>. Acesso em 29 jan. 2021.

SAKATA, M.; COOPER, M. J. An analysis of the Rietveld refinement method. **Journal of Applied Crystallography**, 1979, v.12, p.554–563. Disponível em: <<https://doi.org/10.1107/s002188987901325x>>. Acesso em 21 fev. 2021.

SAZALI, N. Emerging technologies by hydrogen: A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, 2020, v.45, p.18753–18771. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.05.021>>. Acesso em 21 mai. 2021.

STAFFELL, I.; SCAMMAN, D.; ABAD, A.V.; BALCOMBE, P.; DODDS, P.E.; EKINS, P.; SHAHD, N.; WARDA, K.R. The role of hydrogen and fuel cells in the global energy system. **Energy & Environmental Science**, 2019, v.12, p.463–491. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/C8EE01157E>>. Acesso em 13 jun. 2022.

SU C.Y.; WANG, L.C.; LIU, W.S.; WANG, C.C.; PERNG, T.P. Photocatalysis and hydrogen evolution of Al- and Zn-doped TiO<sub>2</sub> nanotubes fabricated by atomic layer deposition. **ACS Applied Materials & Interfaces**, 2018, v.10, p.33287–33295. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acsami.8b12299>>. Acesso em 13 jun. 2022.

SYREK, K.; KOLODZIEJ, J.K.; JAROSZ, M.; SULKA, G.D. Effect of electrolyte agitation on anodic titanium dioxide (ATO) growth and its photoelectrochemical properties. **Electrochimica Acta**, 2015, v.180, p.801–810. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.09.011>>. Acesso em 07 jun. 2021.

VALOTA, A.; CURIONI, M.; LECLERE, D.J.; SKELDON, P.; FALARAS, P.; THOMPSON, G.E. Influence of applied potential on titanium oxide nanotube growth. **Journal of The Electrochemical Society**, 2010, v.157, p.K243. Disponível em: <<https://doi.org/10.1149/1.3494155>>. Acesso em 18 fev. 2021.

VÁSQUEZ, G.C.; PECHE-HERRERO, M.A.; MAESTRE, D.; CREMADES, A.; CASTELLANOS, J.R.; CALBET, J.M.G.; PIQUERAS, J. Effects of transition metal doping on the growth and properties of rutile TiO<sub>2</sub> nanoparticles. **Journal of Physical Chemistry C**, 2013, v.117, p.1941–1947. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jp3101656>>. Acesso em 10 jun. 2022.

\_\_\_\_\_; PECHE-HERRERO, M.A.; MAESTRE, D.; ALEMÁN, B.; CASTELLANOS, J.R.; CREMADES, A.; CALBET, J.M.G.; PIQUERAS, J. Influence of Fe and Al doping on the stabilization of the anatase phase in TiO<sub>2</sub> nanoparticles. **Journal of Materials Chemistry C**, 2014, v.2, p.10377–10385. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/C4TC02099E>>. Acesso em 10 jun. 2022.

VENTURINI, J.; BONATTO, F.; GUAGLIANONI, W.C.; LEMES, T.; ARCARO, S.; ALVES, A.K.; BERGMANN, C.P. Cobalt-doped titanium oxide nanotubes grown via one-step anodization for water splitting applications. **Applied Surface Science**, 2019, v.464, p.351–359. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.09.093>>. Acesso em 18 fev. 2021.

WAN, J.; YAN, X.; DING, J.; WANG, M.; HU, K. Self-organized highly ordered TiO<sub>2</sub> nanotubes in organic aqueous system. **Materials Characterization**, 2009, v.60, p.1534–1540. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.matchar.2009.09.002>>. Acesso em 29 jan. 2021.

WANG, H.; ZHANG, L.; CHEN, Z.; HU, J.; LI, S.; WANG, Z.; LIU, J.; WANG, X. Semiconductor heterojunction photocatalysts: design, construction, and photocatalytic performances. **Chemical Society Reviews**, 2014, v.43, p.5234. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/C4CS00126E>>. Acesso em 10 jun. 2022.

XIE, Z.B.; BLACKWOOD, D.J. Effects of anodization parameters on the formation of titania nanotubes in ethylene glycol. **Electrochimica Acta**, 2010, v.56, p.905–912. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.10.004>>. Acesso em 04 fev. 2021.

XU, H.; ZHANG, Q.; ZHENG, C.; YAN, W.; CHU, W. Application of ultrasonic wave to clean the surface of the TiO<sub>2</sub> nanotubes prepared by the electrochemical anodization. **Applied Surface Science**, 2011, v.257, p.8478–8480. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.04.135>>. Acesso em 29 jan. 2021.

YAMAGUCHI, O.; MUKAIDA, Y. Formation and transformation of TiO<sub>2</sub> (anatase) solid solution in the system TiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Journal of the American Ceramic Society**, 1989, v.72, p.330–333. Disponível em: <<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1989.tb06128.x>>. Acesso em 10 jun 2022.

YAMAZAKI, S.; TANAKA, S.; TSUKAMOTO, H. Kinetic studies of oxidation of ethylene over a TiO<sub>2</sub> photocatalyst. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 1999, v.121, p.55–61. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(98\)00448-1](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(98)00448-1)>. Acesso em: 13 jun. 2022.

YANG, J.; FERREIRA, J. M.F. Inhibitory effect of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> mixed additives on the anatase-rutile phase transformation. **Materials Letters**, 1998, v. 36, p.320–324. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(98\)00042-1](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(98)00042-1)>. Acesso em 10 jun. 2022.

J. YANG, J.; HUANG, Y.X.; FERREIRA, J.M.F. Inhibitory effect of alumina additive on the titania phase transformation of a sol-gel-derived powder. **Journal of Materials Science Letters**, 1997, v.16, p.1933–1935. Disponível em: <<https://doi.org/10.1023/A:1018590701831>>. Acesso em 13 jun. 2022.

YIN, H.; LIU, H.; SHEN, W.Z. The large diameter and fast growth of self-organized TiO<sub>2</sub> nanotube arrays achieved via electrochemical anodization. **Nanotechnology**, 2010, v.21, p.35601. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088/0957-4484/21/3/035601>>. Acesso em 10 fev. 2021.

YUAN, R.; ZHOU, B.; HUA, D.; SHI, C. Enhanced photocatalytic degradation of humic acids using Al and Fe co-doped TiO<sub>2</sub> nanotubes under UV/ozonation for drinking water purification. **Journal of Hazardous Materials**, 2013 v.262, p.527–538. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.09.012>>. Acesso em 10 jun. 2022.

ZHAO, J.; WANG, X.; CHEN, R.; LI, L. Fabrication of titanium oxide nanotube arrays by anodic oxidation. **Solid State Communications**, 2005, v.134, p.705–710. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ssc.2005.02.028>>. Acesso em 04 fev. 2021.

ZHAO, Y.; HOIVIK, N.; WANG, K. Recent advance on engineering titanium dioxide nanotubes for photochemical and photoelectrochemical water splitting. **Nano Energy**, 2016, v.30, p.728–744. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.09.027>>. Acesso em 10 jun. 2022.

ZOU, Z.; YE, J.; SAYAMA, K.; ARAKAWA, H. Direct splitting of water under visible light irradiation with an oxide semiconductor photocatalyst. **Nature**, 2001, v.414, p.625–627. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/414625a>>. Acesso em 10 jun. 2022.

ZWILLING, V.; AUCOUTURIER, M.; DARQUE-CERETTI, E. Anodic oxidation of titanium and TA6V alloy in chromic media: An electrochemical approach. **Electrochimica Acta**, 1999, v.45, p.921–929. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(99\)00283-2](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(99)00283-2)>. Acesso em 04 fev. 2021.