

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
Tese de Doutorado

SÍNTESE E APLICAÇÃO DE NANOTUBOS DE ÓXIDO DE TÂNTALO
FABRICADOS POR ANODIZAÇÃO: UM PROMISSOR FOTOCATALISADOR
PARA FOTOGERAÇÃO DE HIDROGÊNIO

Renato Vitalino Gonçalves

Tese de doutorado realizada sob a orientação do Prof. Dr. Sérgio Ribeiro Teixeira, apresentada ao Instituto de Física da UFRGS como requisito para obtenção do título de Doutor em Física.

Julho de 2012

À Deus em primeiro lugar, a minha esposa Suzana B. Castillo por ser a minha maior incentivadora e companheira na realização dessa tese. Princesa, obrigado por todo carinho, compreensão, paciência e amor durante esse período.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente quero agradecer ao meu amigo e orientador Prof. Dr. Sérgio Ribeiro Teixeira por ter acreditado no meu potencial em realizar essa tese de doutorado. “Durão” obrigado pela confiança, aprendizado, respeito e principalmente pelas orientações fora e dentro do laboratório.

Ao Prof. Dr. Jairton Dupont por suas contribuições nas discussões dos resultados e por permitir a utilização dos equipamentos e reagentes do LAMOCA.

Ao Prof. Dr. Daniel Weibel pela amizade e discussões dos resultados que foram sem dúvidas muito importantes para a realização dessa tese.

Ao Prof. Dr. Ricardo B. Rego pela amizade e acesso permitido ao laboratório de ótica e pelas diversas elaborações de experimentos e discussões dos resultados.

Ao Prof. Dr. Marcelo Pereira pela amizade e por suas contribuições nas medidas de reflectância difusa.

Ao Prof. Dr. Gustavo Azevedo pela amizade e contribuições na área de absorção de raios X com as medidas de EXAFS e XANES no LNLS.

Ao Dr. Adriano F. Feil pela amizade formada nesse período da tese, por ser um grande incentivador deste trabalho, pelas sugestões, críticas, discussões e por ter sido um coorientador não oficial desta tese.

Ao doutorando Pedro Migowski por todos os ensinamentos, confiança, e a ajuda com a cromatografia gasosa independentemente do dia e horário. Pedro obrigado por me questionar “*Porque fazer nanotubos?*”. Suas perguntas e questionamentos sempre me inspiraram a buscar as respostas certas.

Ao Dr. Heberton Wender por me convidar para fazer parte do grupo L3Fnano, pela nossa amizade desde a graduação, pelo incentivo e parceria na elaboração dessa tese. Heberton obrigado pelas inúmeras medidas e discussões realizadas na execução dessa tese.

Aos doutorandos Jesum Alves Fernandes e Guilherme J. Machado por desde o início terem sido grandes amigos, por terem ajudado nos experimentos de anodização e fotocatalise, pelas sugestões e discussão dos resultados. Obrigado pelas críticas construtivas que ajudaram

bastante nesse trabalho. Também não posso esquecer-me dos inúmeros finais de semana e noites trabalhando juntos no laboratório.

Ao doutorando Dario Eberhardt pela amizade, discussão, incentivo e pelos diversos ensinamentos, onde destaco aqui a deposição de NPs de Ni por sputtering.

Ao doutorando José Ricardo Borba pela amizade e incentivo.

Ao doutorando Maximiliano M. Zépata pela amizade, discussões e ensinamentos na técnica de Refinamento Rietveld e fotogeração de hidrogênio.

Aos doutorandos Ataídes Botelho e Hemersom Pablo pela amizade e apoio.

À doutoranda Vírginia de Souza pela amizade e por suas contribuições com a técnica de BET.

Ao doutorando Sherdil Jadoon pela amizade e ajuda na correção do texto em inglês.

À graduanda em Quím. Industrial Flávia Sonaglio pela amizade, por ter me ajudado nesse último ano com os experimentos de fotocatalise.

Ao graduando em Química Giovane Barbosa pela amizade e ajuda com os experimentos de anodização e fotocatalise.

De maneira geral aos IC's do laboratório pela ajuda prestada.

Ao senhor Otelo José Machado pelas medidas de difração de raios X.

Aos meus pais Ordesino Vitalino Gonçalves (*in memoriam*) e Anizia C. de Jesus Gonçalves pelo amor e carinho sempre expressado. Por terem me ensinado a ter um bom caracter e pelo incentivo ao estudo.

Aos meus sogros Jessé Castillo e Dalva Bastos pela confiança, carinho e amor. Obrigado também pelas constantes orações.

Aos meus irmãos Valney, Cristina, Marcia, Eliana e Julio (lista grande) pelo incentivo e apoio nas minhas decisões profissionais.

RESUMO

Neste trabalho estudou-se a síntese de nanotubos de Ta₂O₅ (NTs Ta₂O₅) fabricados pelo processo de anodização e sua aplicação na fotogeração de hidrogênio (H₂). A otimização dos parâmetros de síntese e fotocatalise levou a uma maximização na fotoprodução de H₂. O controle da temperatura do eletrólito da anodização proporcionou a escolha da obtenção de NTs de Ta₂O₅ aderidos ou livres do substrato de tântalo metálico. Os NTs de Ta₂O₅ formados foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (TEM), espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX), difração de raios X (DRX), refinamento Rietveld, espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X (XPS), área superficial específica (BET) e espectroscopia ultravioleta visível (UV-Vis). A fotogeração de hidrogênio utilizando os NTs de Ta₂O₅ foi avaliada pela fotólise da água. A difratometria de raios X revelou que os NTs de Ta₂O₅ como anodizados são amorfos, necessitando de tratamento térmico para se obter uma fase cristalina necessária para uma mais eficiente produção de hidrogênio. A combinação entre a elevada cristalinidade, superfície química e área superficial influenciou na atividade fotocatalítica dos NTs. A amostra com 33 % de cristalinidade apresentou uma elevada atividade fotocatalítica na fotogeração de H₂. A utilização de etanol como agente de sacrifício fez aumentar a fotogeração de H₂ em 12,5 vezes quando comparado com água pura. Para o nosso sistema, as condições de “otimização” para a concentração de massa de NTs e etanol como agente de sacrifício foram de 1,0 mg/mL e 25 %, respectivamente. Pelo uso de etanol como agente de sacrifício, foram produzidos além de H₂, outros gases minoritários como CO, CO₂, CH₄, C₂H₄ e C₂H₆. No entanto, a formação desses produtos foi de apenas 3 % para uma produção de H₂ de 97 %. A eficiência quântica aparente para a fotogeração de H₂ foi de 5,18 ± 0,3%. Na tentativa de aumentar a produção de H₂ foi realizado um carregamento de nanopartículas de NiO sobre a superfície dos NTs, fazendo aumentar a eficiência em 8,4±0,7 % com uma taxa de produção de H₂ de 56 % maior que a de NTs livres de nanopartículas.

ABSTRACT

In this work the synthesis of Ta₂O₅ nanotubes (Ta₂O₅ NTs) fabricated by anodizing process and its application in hydrogen (H₂) photogeneration was studied. The optimization of the synthesis and photocatalytic parameters led to maximization the H₂ production. Temperature control of the anodizing electrolyte afforded the choice of obtaining Ta₂O₅ NTs freestanding or adhered on tantalum metal substrate. The Ta₂O₅ NTs formed has been characterized by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), energy dispersive spectroscopy X-ray (EDX), X-ray diffraction (XRD), Rietveld refinement, induced photoemission spectroscopy X-ray (XPS), specific surface area (BET) and ultraviolet visible spectroscopy (UV-Vis). The photogeneration hydrogen using the Ta₂O₅ NTs was evaluated by photolysis of water. The X-ray diffractometry revealed that the as-anodized Ta₂O₅ NTs are amorphous, requiring heat treatment to obtain a crystalline phase necessary for a more efficient hydrogen production. The combination of high crystallinity, surface chemistry and surface area influence the photocatalytic activity of NTs. The sample with 33 % of crystallinity had a high photocatalytic activity for H₂ photogeneration. The use of ethanol as a sacrificial agent has increased the H₂ photogeneration in 12.5 times compared with pure water. For our system, the optimization conditions for the mass concentration of NTs and ethanol as the sacrificial agent were 1.0 mg/mL and 25 %, respectively. By the use of ethanol as a sacrificial agent, other trace gases such as CO, CO₂, CH₄, C₂H₄ and C₂H₆ in addition to H₂ were produced. However, the formation of these products was only 3 %, for a generation of 97 % of H₂. The quantum efficiency apparent to photogeneration of H₂ was 5.18 ± 0.3 %. In an attempt to increase production of H₂ was performed a NiO nanoparticle loading on the surface of NTs, increasing efficiency of $8.4 \pm 0.7\%$ with a production rate of 56 % H₂ greater than NTs free of nanoparticles.

Índice Geral

AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vi
LISTA DE PUBLICAÇÕES OBTIDAS DURANTE O DESENVOLVIMENTO DESTA TESE DE DOUTORADO.....	xiv
LISTA DE ABREVIACÕES	xv
INTRODUÇÃO	1
MOTIVAÇÃO.....	1
CAPÍTULO 1. HIDROGÊNIO, O FUTURO QUASE PRESENTE.....	3
1.1 Produção e Consumo Mundial de Hidrogênio	4
1.2 Produção de Hidrogênio por Combustíveis Fósseis	6
1.2.1 Reforma a Vapor do Metano (CH ₄)	6
1.2.2 Oxidação Parcial	7
1.2.3 Gaseificação do Carvão	7
1.3 Produção de Hidrogênio via <i>Water Splitting</i>	8
1.3.1 Eletrólise da Água.....	8
1.3.2 Fotoeletrólise da Água	8
1.3.3 Fotólise da Água	9
1.4 Princípios Básicos da Fotólise da Água	9
1.4.1 Agentes de Sacrifício	13
1.4.2 Fotooxidação do Etanol	15
1.5 Eficiência Quântica Aparente	17
1.5.1 Actinometria	18
1.6 Cocatalisadores na Fotogeração de H ₂	19
CAPÍTULO 2. ÓXIDO DE TÂNTALO: PROPRIEDADES, SÍNTESES E APLICAÇÕES. 22	
2.1 O Elemento Químico Tântalo.....	22

2.2 Propriedades Físicas e Químicas	22
2.2.1 Propriedades Físicas.....	22
2.2.2 Propriedades Químicas	23
2.3 Métodos de Síntese de Nanoestruturas de Ta ₂ O ₅	23
2.3.1 Anodização	24
2.4 Aplicação – Ta ₂ O ₅ como Fotocatalisador.....	24
CAPÍTULO 3. ANODIZAÇÃO, ESTADO DA ARTE	25
3.1 Anodização de Alumínio	26
3.2 Anodização de Titânio.....	26
3.3 Mecanismo de Formação de Nanotubos de Óxidos Metálicos.....	28
3.4 Transporte de Íons no Processo de Anodização	30
3.5 Anodização de Tântalo	31
3.5.1 Crescimento de Nanoporos de Ta ₂ O ₅	32
3.5.2 Crescimento de Nanotubos de Ta ₂ O ₅	34
3.6 Cristalização de Nanotubos de Ta ₂ O ₅	38
CAPÍTULO 4. OBJETIVOS	40
4.1 Objetivos Gerais	40
4.2 Objetivos Específicos	40
CAPÍTULO 5. MÉTODOS EXPERIMENTAIS	42
5.1 Considerações Gerais	42
5.2 Síntese de NTs de Ta ₂ O ₅	42
5.3 Aderência dos NTs	45
5.4 Tratamentos Térmicos	45
5.5 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	45
5.6 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X.....	45
5.7 Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	46
5.8 Difração de Raios X	46

5.9 Refinamento Rietveld	47
5.10 Área Superficial Específica	48
5.11 Espectroscopia de Fotoelétrons Induzidos por Raios X	51
5.12 Espectroscopia UV-Vis	52
5.13 Fotogeração de Hidrogênio	52
5.13.1 Considerações Gerais	52
5.13.2 Simulador Solar	53
5.13.3 Configuração do Reator Fotocatalítico	53
5.13.4 Eficiência Quântica Aparente	54
5.13.5 Sputtering de NPs de Ni Como Cocatalisador	56
5.13.6 Quantificação dos Gases Gerados	57
CAPÍTULO 6. SÍNTESE DE NANOTUBOS DE Ta ₂ O ₅ POR ANODIZAÇÃO	58
6.1 Introdução	58
6.2 Resultados e Discussões	59
6.2.1 Síntese de Nanotubos de Ta ₂ O ₅ a Temperatura Ambiente	59
6.2.2 Efeito da Temperatura do Eletrólito na Formação de NTs de Ta ₂ O ₅	60
6.2.3 Aderência dos NTs de Ta ₂ O ₅ ao Substrato	66
6.3 Conclusões	68
CAPÍTULO 7. CARACTERIZAÇÃO TEXTURAL, MORFOLÓGICA E ESTRUTURAL DOS NANOTUBOS DE Ta ₂ O ₅	69
7.1 Introdução	69
7.2 Resultados e Discussões	70
7.2.1 Estrutura Cristalina dos NTs de Ta ₂ O ₅	70
7.2.2 Evolução da Cristalinidade dos NTs de Ta ₂ O ₅	71
7.2.3. Efeito do Tratamento Térmico na Morfologia dos NTs de Ta ₂ O ₅	75
7.2.4 Nanotubos Tratados Termicamente a 800 °C por 60 min	80
7.2.5 Nanotubos Tratados a 800 °C por 120, 300 e 600 min	81

7.3 Caracterização Textural	84
7.3.1 Superfície Química por XPS	84
7.3.2 Superfície Química por EDX	85
7.3.3 Área Superficial Específica	87
7.3.4 Espectroscopia de Reflectância Difusa na Região UV-Vis	90
7.4 Conclusões	94
CAPÍTULO 8. FOTOGERAÇÃO DE HIDROGÊNIO	95
8.1 Introdução	95
8.2 Resultados e Discussões	95
8.2.1 Atividade Fotocatalítica dos NTs de Ta ₂ O ₅	95
8.2.2 Adição de Agente Sacrifício na Fotogeração de H ₂	97
8.2.3 Efeito da Concentração de Etanol na Fotoprodução de H ₂	99
8.2.4 Efeito da Concentração de Massa de NTs na Fotoprodução de H ₂	100
8.2.5 Etanol como Agente de Sacrifício na Fotogeração de H ₂	101
8.2.6 Efeito da Cristalinidade dos NTs na Fotogeração de H ₂	103
8.2.7 Estabilidade Temporal da Atividade Fotocatalítica dos NTs de Ta ₂ O ₅	111
8.3 Eficiência Quântica Aparente	116
8.4 Nanopartículas de NiO como Cocatalisador na Fotogeração de H ₂	117
8.5 Conclusões	122
CAPÍTULO 9. CONCLUSÕES GERAIS E PERSPECTIVAS	124
REFERÊNCIAS	127

Índice de Figuras

Figura 1. Espectro da energia solar em função do comprimento de onda dos fótons, adaptado de [19].	4
Figura 2. Gráfico da distribuição mundial: a) fontes de produção de hidrênio; b) consumo de hidrênio, [13, 23].	6
Figura 3. Ilustração da estrutura de bandas de um semicondutor [32].	10
Figura 4. Ilustração da reação water splitting na superfície de um semicondutor [33].	11
Figura 5. Energias do band gap e posições relativas das bandas de diferentes semicondutores, relacionado ao potencial de oxidação/redução (E vs NHE) [35].	12
Figura 6. Reação de water splitting na presença de agentes sacrifício [41].	14
Figura 7. Modelo proposto para fotooxidação do etanol [52].	16
Figura 8. Esquema ilustrativo de um possível caminho da oxidação do etanol na superfície de um fotocatalisador [57].	17
Figura 9. Transferência de carga entre fotocatalisador e cocatalisador, adaptado de [65].	19
Figura 10. Estrutura cristalina ortorrômbica do Ta_2O_5 [93].	23
Figura 11. Ilustração de um sistema de anodização.	27
Figura 12. Diagrama esquemático da formação de NTs: (a) formação de uma camada de óxido compacta, (b) formação de buracos (pits) na camada de óxido, (c) crescimento dos pits em forma de nanoporos, (d) formação de vazios entre os nanoporos pela dissolução assistida do campo elétrico (E), (e) NTs totalmente formados, visão do topo e lateral [120].	29
Figura 13. Representação esquemática do movimento de íons no óxido anódico [125].	30
Figura 14. Formação de nanoporos de Ta_2O_5 por anodização [150].	33
Figura 15. Formação de membrana de NTs de Ta_2O_5 num eletrólito de 2,7M HF + 15M H_2SO_4 (1:9 razão em volume) com 5-10 % vol. de EG ou DMSO (a) imagem de MEV dos NTs e (b) modelo da formação de membrana de NTs de Ta_2O_5 [98].	35
Figura 16. Imagens FE-SEM após anodização do Ta em diferentes tempos (a) 5 (b) 10 (c) 20 (d) 60 (e) 90 e (f) 120 s. [159].	36
Figura 17 Curvas de densidade de corrente em relação a concentração de HF em H_2SO_4 na anodização de Ta [160].	37
Figura 18. Célula eletroquímica de anodização, A corresponde ao ânodo (Ta) e B cátodo (Cu).	43
Figura 19. Sistema de anodização composto por fontes de tensão e controlador.	44
Figura 20. Classificação da IUPAC para isotermas [175].	49
Figura 21. Simulador solar equipado com uma lâmpada de Xe/Hg.	53
Figura 22. Reator de fotólise desenvolvido para realização dos experimentos de fotogeração de H_2 .	54
Figura 23. Densidade de corrente (j) em função do tempo de anodização.	59
Figura 24. Imagens de MEV de NTs Ta_2O_5 preparados num eletrólito H_2SO_4 + 1%vol. de HF + 4%vol. H_2O a 50V à 25 °C: (a) imagem vista do topo e (b) vista lateral.	60

<i>Figura 25. Curvas de densidade de corrente para anodização de Ta a 50 V para temperaturas de eletrólito variando de 0-50 °C por 1200 s.</i>	<i>62</i>
<i>Figura 26. Imagens de MEV dos NTs de Ta₂O₅ preparados por anodização a 50 V em diferentes temperaturas de eletrólitos: (a) 0 °C, (b) 10 °C, (c) 20 °C, (d) 30 °C, (e) 40 °C e (f) 50 °C.</i>	<i>64</i>
<i>Figura 27. Efeito da temperatura do eletrólito sobre o diâmetro e comprimento dos NTs.</i>	<i>65</i>
<i>Figura 28. Primeira linha: imagens de microscopia ótica dos NTs de Ta₂O₅ preparados por anodização a 50 V e nas temperaturas de eletrólitos, 0 a 50 °C. Segunda linha: teste da aderência dos NTs pelo teste da fita adesiva.</i>	<i>67</i>
<i>Figura 29. (a) microscopia ótica e (b) MEV dos NTs de Ta₂O₅ soltos, preparados por anodização em 50V em 50 °C.</i>	<i>67</i>
<i>Figura 30. DRX da amostras como anodizada e TT a 550 °C. (a) NTs de Ta₂O₅ como anodizado, (b) NTs de Ta₂O₅ aderidos ao substrato metálico e TT, (c) substrato metálico após a remoção dos NTs TT e (d) NTs de Ta₂O₅ em pó TT.</i>	<i>70</i>
<i>Figura 31. DRX dos NTs como anodizados e TT nas temperaturas de 550 e 750 °C.</i>	<i>72</i>
<i>Figura 32. DRX da amostra padrão (AP) e dos NTs TT nas temperaturas de 800, 900 e 1000 °C por 30 min.</i>	<i>73</i>
<i>Figura 33. Difratoograma de raios X mostrando as regiões cristalina e amorfa de uma amostra de Ta₂O₅ 800 °C, 30min.</i>	<i>74</i>
<i>Figura 34. Imagens de MEV dos NTs:(a, b) como anodizados, (c, d) 550 °C, (e, f) 750 °C, (g, h) 800°C por 30 min.</i>	<i>76</i>
<i>Figura 35. Imagens de MET dos NTs:(a, b) como anodizados, (c, d) 550 °C, (e, f) 750 °C, (g, h) 800°C por 30 min.</i>	<i>77</i>
<i>Figura 36. Imagens de MEV dos NTs tratadas: (a, b) 900 e (c, d) 1000 °C por 30 min.</i>	<i>78</i>
<i>Figura 37. Imagens de MET dos NTs tratadas: (a, b) 900 e (c, d) 1000 °C por 30 min.</i>	<i>79</i>
<i>Figura 38. Imagens de (a, b) MEV e (c, d) MET dos NTs tratadas a 800 °C por 60 min.</i>	<i>80</i>
<i>Figura 39. Imagens de MEV dos NTs tratados a 800 °C por: (a, b) 120, (c, d) 300 e (e, f) 600 min.</i>	<i>81</i>
<i>Figura 40. DRX dos NTs tratados na temperatura de 800 °C por diferentes tempos.</i>	<i>82</i>
<i>Figura 41. Imagens de MEV e MET da AP como recebida da Sigma Aldrich.</i>	<i>83</i>
<i>Figura 42. Espectros de XPS dos NTs de Ta₂O₅ como anodizados e tratados nas temperaturas de 550 a 1000 °C.</i>	<i>85</i>
<i>Figura 43. Espectros de EDX dos NTs como preparados e tratados a 800°C por 60 min.</i>	<i>86</i>
<i>Figura 44. Isotérmias de adsorção e dessorção de N₂, distribuição de tamanho e volume dos poros após tratamento térmico a 550, 750, 800, 900 e 1000 °C.</i>	<i>88</i>
<i>Figura 45. Relação entre área superficial e tamanho de cristal.</i>	<i>90</i>
<i>Figura 46. Espectros de reflectância difusa UV-Vis dos NTs tratados em diferentes: (a) temperaturas e (b) tempos.</i>	<i>91</i>
<i>Figura 47. Espectros de absorbância dos NTs tratados em diferentes temperaturas.</i>	<i>92</i>
<i>Figura 48. Reflectância difusa dos NTs tratados a 800 °C por 60, 120, 300 e 600 min.</i>	<i>93</i>

<i>Figura 49. (a) evolução da fotogeração de H₂ em água pura e (b) evolução dos gases minoritários CO, CO₂ e CH₄.</i>	96
<i>Figura 50. Taxas de produção de H₂ em diferentes concentrações de etanol.</i>	99
<i>Figura 51. Efeito da concentração de massa de NTs de Ta₂O₅ na fotogeração de H₂.</i>	100
<i>Figura 52. (a) evolução da fotogeração de H₂ e (b) evolução dos gases minoritários CO, CO₂, CH₂, C₂H₄ e C₂H₆.</i>	101
<i>Figura 53. Efeito da cristalinidade dos NTs na evolução da fotogeração de H₂ e gases minoritários CO, CO₂, CH₄, C₂H₄ e C₂H₆.</i>	105
<i>Figura 54. Porcentagens finais da composição da fase gasosa da fotoreforma da mistura etanol/água utilizando fotocatalisador com diferentes cristalinidade e composição de superfície (a) H₂ e (b) CH₄, C₂H₄, C₂H₆, CO e CO₂.</i>	109
<i>Figura 55. Efeito do tempo de tratamento térmico dos NTs na evolução: (a) H₂, (b) e (c) Porcentagens finais da composição da fase gasosa da fotoreforma da mistura etanol/água.</i>	110
<i>Figura 56. Estabilidade temporal na fotogeração de H₂.</i>	112
<i>Figura 57. Estabilidade temporal na fotogeração de H₂ até 92 h.</i>	113
<i>Figura 58. Produção de H₂ com nanotubos reutilizados após 92 h de fotólise.</i>	115
<i>Figura 59. Imagem ótica dos diferentes tempos de deposição de NPA Ni.</i>	118
<i>Figura 60. (a), (b) e (c) Microscopias de alta resolução dos NTs de Ta₂O₅ tratados a 800 °C por 60 min com NPs de NiO carregadas sobre a superfície, (d) EDS e (e) contagem das NPs de NiO.</i>	119
<i>Figura 61. Fotoprodução de H₂ em diferentes tempos de deposição de NPs de NiO.</i>	120
<i>Figura 62. Figura esquemática da migração de elétrons para NPs de NiO na fotogeração de H₂.</i>	121
<i>Figura 63. Percentual de CO, CO₂, CH₄, C₂H₄ e C₂H₆ fotogerados com 30s de NPs de NiO.</i>	121

LISTA DE PUBLICAÇÕES OBTIDAS DURANTE O DESENVOLVIMENTO DESTA TESE DE DOUTORADO.

a) Artigos completos

(i) Renato V. Gonçalves, et al. *Ta₂O₅ Nanotubes Obtained by Anodization: Effect of Thermal Treatment on the Photocatalytic Activity for Hydrogen Production.*

The Journal of Physical Chemistry C, 116 (2012) 14022-14030

(ii) Heberton Wender, Renato V. Gonçalves, et al. *Sputtering onto Liquids: From Thin Films to Nanoparticles.*

The Journal of Physical Chemistry C, 115 (2011): 16362-16367

b) Perdidos de depósito de patente

(iii) Renato V. Gonçalves, Adriano F Feil, Pedro Migowski, Heberton Wender, Dario Eberhardt, Jairton Dupont e Sergio Ribeiro Teixeira. *Processo de Produção de Fotocatalisadores Nanoestruturados e Produto Obtido. 2011.*

(iv) Dario Eberhardt, Pedro Mogowski da Silva, Adriano F. Feil, Sergio Ribeiro Teixeira, Paulo Emmanuel de Grypa da Cunha e Silva Jr. e Renato V. Gonçalves. *Equipamento e Processo para Deposição de Materiais Pulverizados em Suportes Particulados, 2012.*

c) Artigos em preparação

(v) Renato V. Gonçalves et al. *Crystallinity and morphology of Freestanding Ta₂O₅ Nanotube Obtained by Anodization. (2012)*

(vi) Renato V. Gonçalves, et al. *Photocatalyst Geometric Shape: A New Paradigm for Photocatalytic Hydrogen Production. (2012)*

(vii) Renato V. Gonçalves, et al. *Sputtering deposition of Ni nanoparticles on Ta₂O₅ nanotube arrays for High Efficiency Photocatalytic Hydrogen Production. (2012)*

LISTA DE ABREVIACOES

NTs = Nanotubos

NPs = Nanopartículas

Ta = Tântalo

Ta₂O₅ =  xido de Tântalo

M = Metal

\vec{E} = Campo Elétrico

nm = Nan metro

 m = Micrometro

min = Minutos

FE-SEM = Field Emission Scanning Electron Microscopy

TF = Teste da Fita

TT = Tratamento Térmico

AP = Amostra Padrão

HF =  cido Fluorídrico

H₂SO₄ =  cido Sulfúrico

DMSO = Dimetilsulfóxido

EG = Etileno Glicol

DEG = Dietileno Glicol

DMF = Dimetil Formamida

DRX = Difrac o de Raios X

XPS = Espectroscopia de Fotoelétrons Induzidos por Raios X

MEV = Microscopia Eletrônica de Varredura

TEM = Microscopia Eletrônica de Transmissão

HRTEM = Microscopia Eletrônica de Transmissão de alta Resolução

EDX = Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X

BET = Área Superficial Específica

UV-Vis = Espectroscopia Ultravioleta Visível

Ar = Argônio

CO₂ = Monóxido de Carbono

CH₄ = Metano

C₂H₄ = Eteno

C₂H₆ = Etano

HNO₃ = Ácido Nítrico

H₃BO₃ = Ácido Bórico

H₃PO₄ = Ácido Fosfórico

UFRGS = Universidade Federal do Rio Grande do Sul

L3Fano = Laboratório de Filmes Finos e Fabricações de Nanoestruturas

INTRODUÇÃO

MOTIVAÇÃO

Nos últimos anos, a busca por fontes de energia limpa e renovável tem sido fortemente intensificada devido, principalmente, à grande utilização da energia provinda da queima de combustíveis fósseis, a qual é acompanhada pela emissão de uma enorme quantidade de dióxido de carbono na atmosfera [1]. Uma estratégia que atualmente tem sido explorada é a utilização de uma energia que não tem como subproduto compostos a base de carbono descoberta há exatos 40 anos atrás (1972), onde Fujishima e Honda [2] mostraram que é possível dissociar a água em oxigênio (O_2) e hidrogênio (H_2) na presença de luz solar usando um fotocatalisador composto por um óxido metálico semiconductor, reação conhecida como “*water splitting*”. O hidrogênio gerado nesse processo pode ser convertido em eletricidade em uma célula a combustível sem gerar resíduo a base de carbono. A partir daí, muitos trabalhos têm sugerido a fabricação de diversos óxidos metálicos semicondutores como, por exemplo, Ta_2O_5 , ZrO_2 , Fe_2O_3 , TiO_2 , Nb_2O_5 e VO_2 para fotogeração de H_2 .

Iijima e colaboradores no início da década de 1990 [3] despertaram a atenção de muitos grupos de pesquisa, pela descoberta dos nanotubos de carbono com nanoestrutura unidimensional (1D). A redução no tamanho de estruturas até a escala nanométrica tem sido uma tendência dominante em muitos campos da ciência e tecnologia, apresentando um crescimento visível nas áreas da física, química e ciência dos materiais em geral.

A dimensionalidade de materiais em nanoescala é tipicamente definida entre 1 e 100 nm com diferentes formas e geometrias, tais como, nanopartículas [4], nanofios [5], filmes finos [6] e nanotubos [7]. Dentre essas nanoestruturas, existe um crescente interesse em materiais baseados em óxidos metálicos semicondutores com geometria tubular. Esses nanotubos de óxidos semicondutores exibem propriedades físico-químicas únicas, que dão origem a muitas aplicações em diversas áreas, tais como ótica, eletrônica, fotólise, fotoeletrolise, armazenamento de gás, sensores de hidrogênio, carreamento de fármacos e várias aplicações biomédicas, entre muitas outras.

Óxido de tântalo Ta_2O_5 tem sido estudado por décadas devido ao fato de ser um semiconductor com amplo *band gap*, 3,8 - 4 eV. O Ta_2O_5 é um importante material com um alto índice de refração, alta constante dielétrica e boa estabilidade química. Essas

características o tornam um material tecnologicamente importante por ser matéria prima usada em revestimentos de superfície anti-refletiva [8, 9], sensores de gás, capacitores e em particular, o Ta_2O_5 tem um alto desempenho como fotocatalisador para a produção de H_2 via reação *water splitting*.

Estudos recentes têm mostrado que a utilização de nanotubos de óxidos metálicos trazem grandes vantagens em comparação com outras formas e geometrias como; nanopartículas, nanobastões, nanoporos, nanofios ou material massivo “bulk”, apresentando propriedades físicas e químicas superiores, e desempenhando com maior eficiência a atividade na fotocatalise, fotoeletrolise [10], ou como sensores.

Dentre as sínteses para a formação de nanotubos de óxidos metálicos semicondutores, as mais importantes são, hidrotérmicas, sol-gel, métodos de deposição química de vapor (CVD) e anodização. A anodização de metais, particularmente alumínio e titânio, tem sido usada por muitos anos como uma técnica para gerar uma camada de óxido protetora sobre a superfície do metal, especialmente para o alumínio [11]. Após o avanço das técnicas de caracterização de materiais nas escalas micro e nanométricas, como microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET), foi possível descobrir que para certas condições e parâmetros de anodização, essa camada de óxido formado sobre a superfície dos metais tem uma geometria peculiar tanto na escala micro como na escala nano [12].

Neste trabalho, motivados pelas peculiares propriedades do Ta_2O_5 e pelas vantagens do controle dos parâmetros físicos da técnica de anodização, vamos explorar a síntese de NTs de Ta_2O_5 para aplicações na fotocatalise, especificamente na fotogeração de H_2 pela reação de *water splitting*.

CAPÍTULO 1. HIDROGÊNIO, O FUTURO QUASE PRESENTE

Apesar da empolgação pela descoberta do petróleo da camada do pré-sal em território brasileiro, as reservas de combustíveis fósseis no mundo caminham para um esgotamento inevitável, pois o crescimento da população e o desenvolvimento global ditam o ritmo do consumo energético mundial que hoje está baseado em combustíveis fósseis. O consumo energético mundial hoje está na ordem de 13 TW de potência, quer dizer, 4×10^{20} J de energia, o que pode mais que dobrar para 30 TW até o ano de 2050 [13]. Ainda mais, a crescente poluição da atmosfera causada pela emissão de CO₂ através da utilização de combustíveis fósseis tem chamado a atenção de muitas autoridades ao redor do mundo. O uso dos combustíveis fósseis tem produzido efeitos colaterais prejudiciais, tais como a poluição do solo, do ar e de fontes de água, que são vitais para a vida no planeta [14, 15].

Atualmente, combustíveis fósseis representam 80 % do consumo energético mundial, restando apenas 20 % a ser distribuídos em energias provindas das marés, eólicas, hidrotérmicas, termoelétricas, nucleares, fotovoltaica e fotocatalítica [16-18].

Ao longo dos últimos anos, a necessidade de encontrar fontes de energia renováveis (*verde*), tem aumentado rapidamente. A utilização da radiação solar é uma alternativa de energia limpa, abundante e renovável. A potência da radiação solar incidente sobre a superfície da terra é de 1000 W/m², excedendo em 10.000 vezes a demanda de energia mundial em um ano. A Figura 1 mostra a distribuição da energia solar incidente na superfície da terra (AM 1.5).

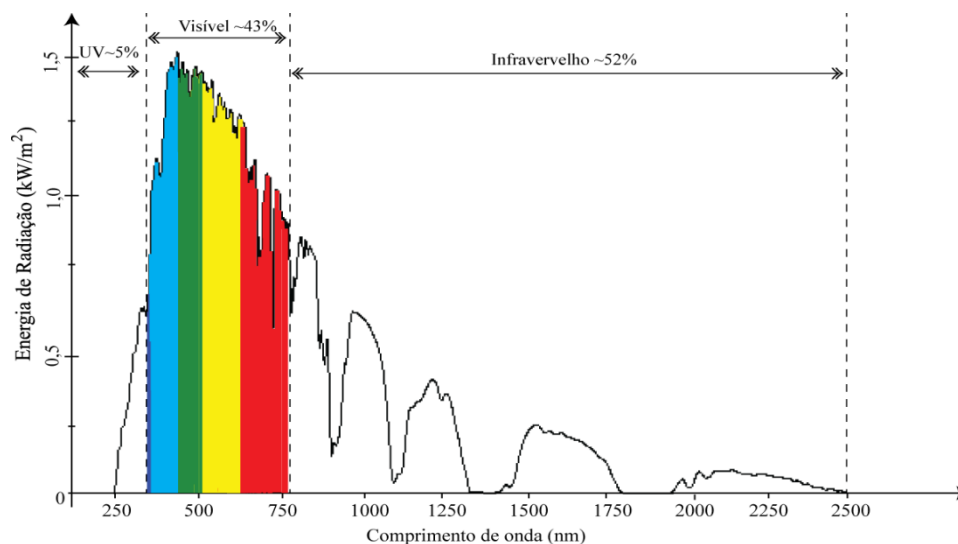


Figura 1. Espectro da energia solar em função do comprimento de onda dos fótons, adaptado de [19].

Aproximadamente 50 % da energia emitida pelo sol é luz visível e o restante se divide em infravermelho e radiação ultravioleta.

A utilização da radiação solar hoje é principalmente através dos painéis solares para aquecimento de água, painéis fotovoltaicos e produção de hidrogênio pela reação de *water splitting*, aplicado em células eletroquímicas, que convertem a energia solar em eletricidade. Neste cenário, a produção de hidrogênio solar tem chamado muita atenção economicamente e cientificamente como uma fonte de energia alternativa aos combustíveis fósseis. No entanto, alguns problemas como alto custo tecnológico, ineficiência na absorção da radiação solar e insuficiente transferência de carga, têm inviabilizado o uso do sol como uma fonte de energia renovável.

1.1 Produção e Consumo Mundial de Hidrogênio

O hidrogênio é um dos elementos mais abundantes no universo, no entanto, somente é encontrado em nosso planeta em combinação com outros elementos, como água ou combustíveis fósseis, ou em pequena concentração na atmosfera. Atualmente, o hidrogênio é considerado um combustível ideal para substituir os combustíveis fósseis como carvão, gasolina e diesel, pois é livre de carbono e apresenta maior poder calorífico por unidade de massa, como mostrado na Tabela 1.

Tabela 1. Poder Calorífico de diferentes combustíveis [20].

Combustível	Poder Calorífico (25 °C, 1 atm)
Hidrogênio	141 kJ/g
Gasolina	47 kJ/g
Diesel	45 kJ/g
Metano	56 kJ/g
Propano	51 kJ/g
Metanol	20 kJ/g
Etanol	26 kJ/g

Como pode ser visto na Tabela 1, a quantidade de energia libertada para o hidrogênio é aproximadamente 3 vezes maior quando comparado com os combustíveis fósseis, quer dizer, combustíveis a base de carbono como gasolina, diesel, metano e propano. Essa maior liberação de energia é devido ao fato do hidrogênio ser o elemento mais leve, tornando-o o elemento de maior poder calorífico por unidade de massa comparado com qualquer outro combustível [21].

A produção mundial e o consumo de hidrogênio é mostrado na Figura 2. Os maiores consumidores de hidrogênio (95 %) são as indústrias químicas e petroquímica [22, 23]. O hidrogênio é o reagente indispensável na produção de fertilizantes (síntese de amônia - NH_3) e em síntese química [22]. Além disso, no cenário energético, o papel especial da utilização do hidrogênio pertence à indústria petroquímica no processamento de combustíveis (hidrocraqueamento) a partir do petróleo bruto para formar produtos finais como gasolina e diesel [22].

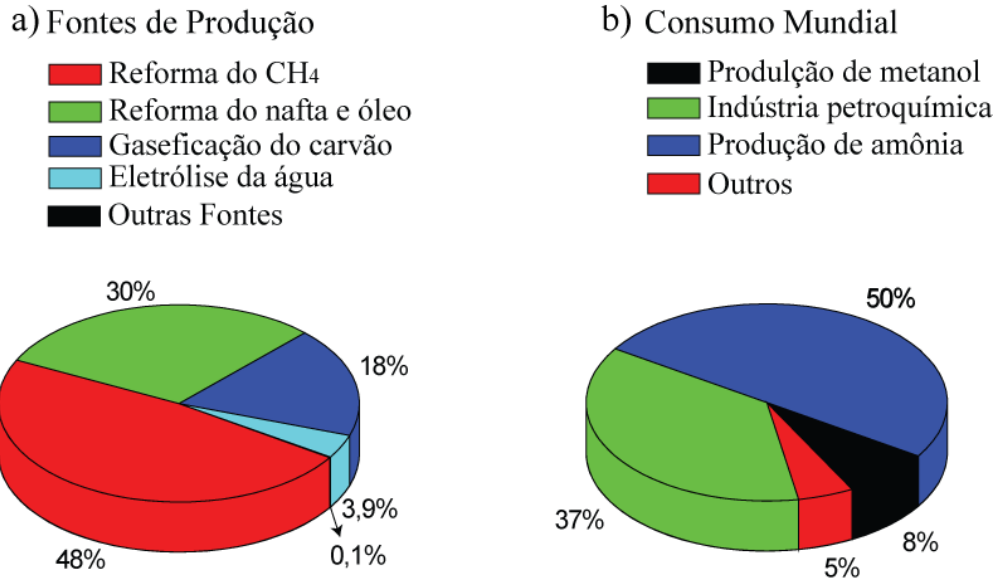


Figura 2. Gráfico da distribuição mundial: a) fontes de produção de hidrôgenio; b) consumo de hidrôgenio, [13, 23].

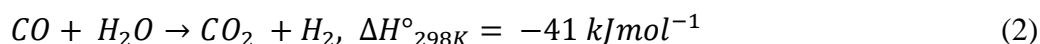
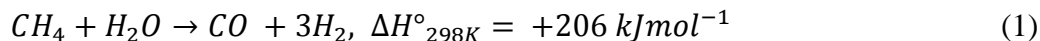
Desde o início dos anos 1900s, o gás hidrogênio tem sido produzido em escala industrial por diversas tecnologias. A produção anual mundial é aproximadamente 2 % da demanda de energia primária [24, 25]. Grande parte do hidrogênio produzido no mundo é obtido a partir da reforma do gás natural, que é principalmente constituída por metano (CH₄) e gaseificação do carvão [25]. Porém, o gás hidrogênio pode ser produzido pelos processos de eletrólise da água, catálise térmica e fotocatalise, usando fontes renováveis como, solar, eólica e geotérmica [26, 27].

1.2 Produção de Hidrogênio por Combustíveis Fósseis

Hidrogênio é produzido em larga escala mundialmente a partir da reforma do gás natural (CH₄) e gaseificação do carvão. Abaixo apresentaremos uma breve descrição da produção de H₂ a partir desses dois processos.

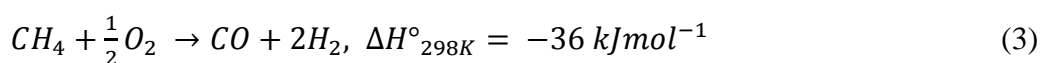
1.2.1 Reforma a Vapor do Metano (CH₄)

A reforma do vapor envolve uma reação química entre metano (CH₄) e vapor de água (H₂O), resultando em hidrogênio (H₂) e monóxido de carbono (CO). Típicamente, as temperaturas e pressões para esse processo são de 700 a 850 °C e 3 a 25 bar. O gás de produto contém aproximadamente 12 % de CO, o qual pode ser ainda convertido em CO₂ e H₂ através da reação com vapor de água [25, 28].



1.2.2 Oxidação Parcial

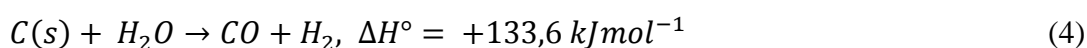
A oxidação parcial do gás natural é um processo onde o hidrogênio é produzido através de uma combustão parcial dos gases metano e oxigênio, resultando em monóxido de carbono e hidrogênio:



O CO produzido nessa reação pode ser convertido de maneira semelhante a equação 2, em CO₂ e H₂.

1.2.3 Gaseificação do Carvão

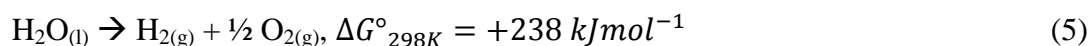
A gaseificação do carvão é uma escolha tecnológica para produzir hidrogênio em larga escala. O processo de gaseificação do carvão para produção de hidrogênio ocorre em temperaturas elevadas (900 a 1200 °C) e moderada pressão (5 a 10 bar) evitando a formação de quantidades significativas de alcatrão e fenóis [29]. Uma reação típica para o processo é dado na equação 4:



A reação 4 mostra que o carvão é convertido para o monóxido de carbono e hidrogênio. O monóxido de carbono formado nessa reação é convertido em CO₂ e H₂ semelhantemente ao caso visto para a reação da reforma do vapor de CH₄. Apesar da gaseificação do carvão ser industrialmente utilizada, a produção de hidrogênio por essa tecnologia não é ambientalmente amigável, pois a grande quantidade de CO₂ produzida juntamente com H₂ é um fator negativo para um sistema sustentável e renovável, pois sua fonte primária é um combustível fóssil.

1.3 Produção de Hidrogênio via *Water Splitting*

O termo em inglês “*water splitting*” é utilizado para a reação química em que a água (H₂O) é separada em oxigênio (O₂) e hidrogênio (H₂). Diversas técnicas e metodologias são utilizadas para a geração de H₂ e O₂ como eletrólise, fotoeletrolise e fotólise. Em todos os casos, hidrogênio e oxigênio podem ser gerados estequiometricamente de acordo com a seguinte reação [30].



1.3.1 Eletrólise da Água

A eletrólise da água é um processo onde a molécula da água é separada em hidrogênio e oxigênio através de um potencial externo aplicado de 1,23 V. Neste processo, a energia elétrica é a força motriz da reação química de separação de H₂O em H₂ e O₂. Industrialmente, a eletrólise da água ainda é o meio mais utilizado para produzir hidrogênio sem qualquer tipo de poluição com resíduo a base de carbono como CO e CO₂. No entanto, essa técnica ainda tem muitas limitações devido à corrosão dos eletrodos e o alto custo tecnológico [31].

1.3.2 Fotoeletrolise da Água

Em 1972, a utilização de luz solar ganhou novas perspectivas quando Fujishima e Honda relataram pela primeira vez que é possível separar a água em H₂ e O₂ através de um semicondutor e luz solar, e converter o H₂ em eletricidade [2]. Desde então, a produção de hidrogênio pela fotocatalise emergiu como um processo alternativo e de baixo custo na produção de combustível limpo e renovável. Assim, muitos esforços têm sido dedicados na busca de um semicondutor ideal para a geração de H₂ utilizando água e luz solar, reação conhecida como *water splitting*.

A energia livre de Gibbs necessária para a conversão de uma molécula de H₂O em H₂ e ½ O₂ sob condições padrão é $\Delta G = +238 \text{ kJmol}^{-1}$, o que, de acordo com a equação de Nernst, corresponde a $\Delta E^0 = 1,23 \text{ V}$ por elétron transferido. Para utilizar um semicondutor e luz solar como propulsores para essa reação, o semicondutor deve absorver a luz solar com energias de fótons $> 1,23 \text{ eV}$ (igual ao comprimentos de onda de $\sim 1000 \text{ nm}$).

Na fotoeletrolise a reação de *water splitting* usando um semicondutor como eletrodo e um metal, tipo platina, como contra eletrodo, funcionam para converter luz solar em energia elétrica. Teoricamente, a água pode ser separada em hidrogênio e oxigênio, iluminando um fotoeletrodo semicondutor em uma célula fotoeletroquímica. Neste caso a decomposição eletroquímica da água é possível quando uma força eletromotriz é igual ou maior do que 1,23 V. Neste processo existem perdas de energia tais como recombinação dos pares elétrons-lacunas fotogeradas, resistência elétrica das conexões e perdas de tensão nos contatos, entre outras. Assim, faz-se necessário a aplicação de energia externa de aproximadamente $\sim 0,8$ eV.

1.3.3 Fotólise da Água

A reação de *water splitting* pode ocorrer pela fotólise da água sem a necessidade de um potencial elétrico externa. A diferença entre a fotoeletrolise e a fotólise consiste na localização dos sítios de reação. No processo de fotoeletrolise, as reações de *water splitting* ocorrem no foto-ânodo e cátodo, necessitando de um potencial externo. No entanto, no processo de fotólise, as reações tanto de oxidação e redução da água para a formação de O₂ e H₂ respectivamente, ocorrem na superfície do fotocatalisador, o qual exhibe as funções de ânodo e cátodo.

1.4 Princípios Básicos da Fotólise da Água

A estrutura eletrônica de um semicondutor desempenha um papel fundamental na fotocatalise. Ao contrário de um condutor, semicondutores tem uma estrutura de bandas no qual a banda de condução (BC) é separada da banda de valência (BV) por um intervalo de energia adequado para cada semicondutor. A diferença entre as energias das bandas de valência e condução é denominada de *band gap* (E_g).

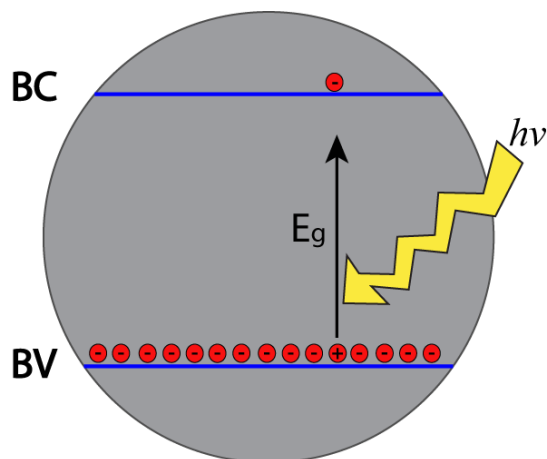


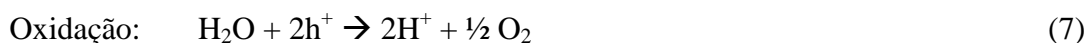
Figura 3. Ilustração da estrutura de bandas de um semicondutor [32].

O princípio da fotogeração de elétrons e lacunas num semicondutor, por exemplo, Ta_2O_5 que tem *band gap* de aproximadamente 4,0 eV esta expresso pela equação 6:



Em condições ideais, quando o Ta_2O_5 absorve fótons com energia ($h\nu$) igual ou superior ao seu nível de energia do *band gap*, elétrons são excitados na banda de valência e promovidos para a banda de condução, como mostrado na Figura 3.

De forma semelhante à fotoeletrolise da água, se um semicondutor tem bandas de energia adequadas e *band gap* superior a 1,23 eV, a fotólise da água (*water splitting*) pode ocorrer sem a necessidade de qualquer tipo de potencial externo aplicado. As lacunas fotogeradas na banda de valência oxidam as moléculas de água em $2H^+$ e $\frac{1}{2} O_2$ como mostrado na equação 7. Simultaneamente, os elétrons fotogerados na banda de condução reduzem $2H^+$ em H_2 , equação 8.



A Figura 4 ilustra os princípios básicos da fotólise da água (*water splitting*) sobre a superfície de um fotocatalisador irradiado com energia $h\nu$. Se a energia irradiada é superior ao *band gap* (E_g) do fotocatalisador, os elétrons (e^-) da banda de valência são excitados para a banda de condução, fotogerando lacunas (h^+) na banda de valência. Os elétrons e lacunas fotogeradas que não sofrem recombinação, migram em direção à superfície do semicondutor onde respectivamente reduzem e oxidam moléculas de água adsorvidas na superfície.

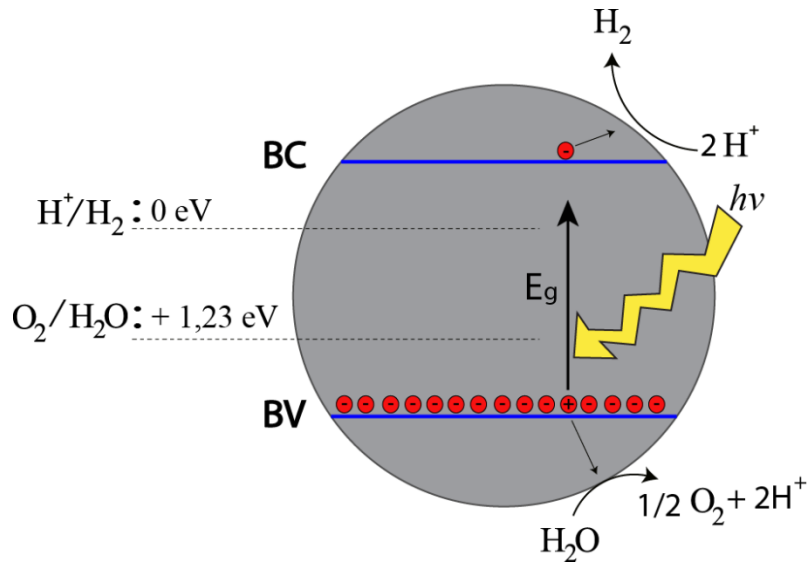


Figura 4. Ilustração da reação *water splitting* na superfície de um semicondutor [33].

Para que ocorra a separação de H_2O em H_2 e $\frac{1}{2} \text{O}_2$ pela fotólise através de um semicondutor e luz solar, é necessário que o semicondutor tenha bandas de energia localizadas adequadamente. A banda de condução (BC) deve estar localizada a um potencial mais negativo do que o potencial de redução de H^+/H_2 (0 eV vs NHE a $\text{pH} = 0$), enquanto que a banda de valência (BV) deve estar posicionada mais positivamente do que o potencial de oxidação da $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ (+1,23 eV vs NHE) ($1 \text{ eV} = 96,1 \text{ kJ mol}^{-1}$) [32]. Então, se o semicondutor tem bandas de energia adequadamente posicionadas, o *band gap* teórico mínimo para que ocorra a reação *water splitting*, separando H_2O em H_2 e $\frac{1}{2} \text{O}_2$ tem que ser de 1,23 eV [34].

A Figura 5 mostra um gráfico esquemático das estruturas de banda de diferentes fotocatalisadores.

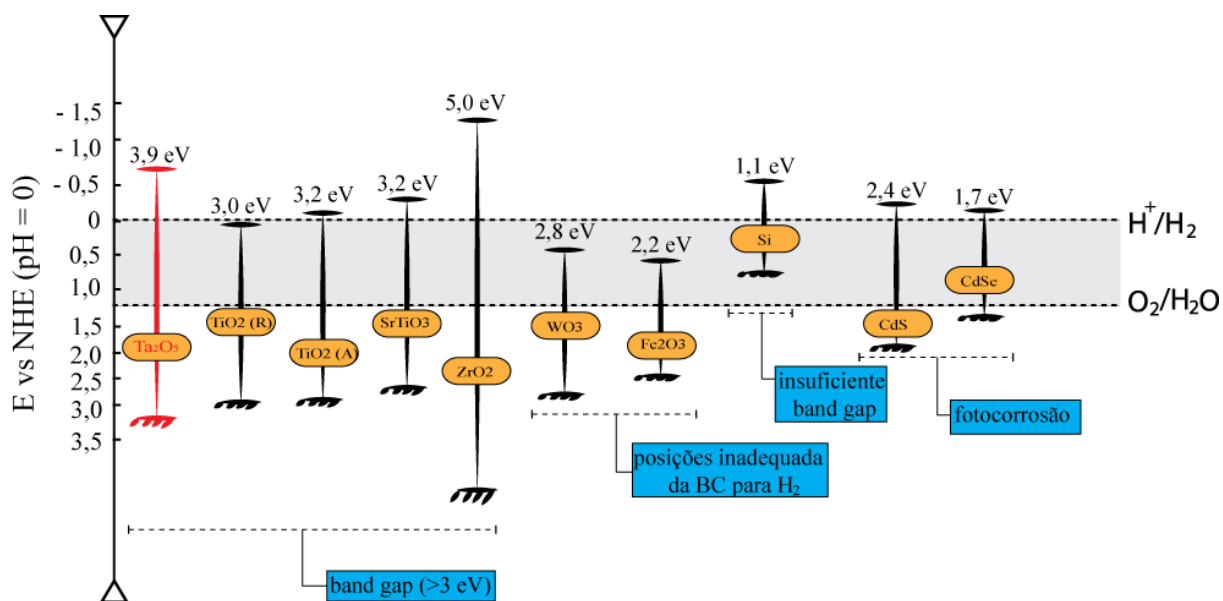


Figura 5. Energias do band gap e posições relativas das bandas de diferentes semicondutores, relacionado ao potencial de oxidação/redução (E vs NHE) [35].

Como pode ser visto na Figura 5, diferentes semicondutores como, Ta_2O_5 , TiO_2 (A), $SrTiO_3$, ZrO_2 e ZnO possuem estruturas de banda adequadas para a separação da água pela reação de *water splitting*. Estes materiais são ativos para a reação de *water splitting* somente para comprimento de onda na faixa do ultravioleta, pois apresentam band gap superiores a 3,0 eV. Especificamente o pentóxido de tântalo (Ta_2O_5) apresenta excelente estabilidade química em meios aquosos e posicionamento adequado das bandas de valência e condução, o que o torna um fotocatalisador promissor para a fotólise da água (*water splitting*).

Os óxidos de tungstênio (WO_3) e ferro (Fe_2O_3) têm band gap 2,8 e 2,3 eV respectivamente, ou seja, absorvem energia solar na faixa visível do espectro eletromagnético. Apesar disso, o WO_3 e Fe_2O_3 não têm as bandas de energia adequadamente posicionadas, pois a banda de condução esta localizada mais positivamente em relação ao potencial de redução de H^+/H_2 (0 eV vs NHE a pH = 0), sendo assim, não apresentam atividade fotocatalítica para fotogeração de hidrogênio pela fotólise e sim apenas para fotogeração de oxigênio na banda de valência [30].

A Figura 5 também mostra o band gap e as bandas de energia do semiconductor silício. O Si é o semiconductor mais utilizado para fabricação de células solares com eficiência de até 40 % [36]. Porém, para a fotólise o Si não apresenta nenhuma atividade fotocatalítica pois o seu band gap é menor que o mínimo teórico para reduzir e oxidar a água (1,23 eV). CdS e CdSe são dois semicondutores fascinantes para a fotogeração de hidrogênio, pois apresentam

band gap favorável para a absorção da luz solar (2,4 e 1,7 eV) e adequado posicionamento nas bandas de valência e condução para a reação de *water splitting* [37], Figura 5. No entanto, CdS e CdSe são muito instáveis em meios aquosos, pois apresentam fotocorrosão durante a reação de *water splitting* [38-40].

Tendo em vista os processos envolvidos na dissociação da água pela reação de *water splitting* sob irradiação de luz, os materiais usados como fotocatalisadores devem preencher três principais requisitos com relação ao *band gap* de energia e propriedades eletroquímicas:

- (i) Capacidade adequada de absorção da luz (band gap superior a 1,23 eV);
- (ii) Minimização das perdas de energia relacionada ao transporte e recombinação de cargas fotoexcitadas;
- (iii) Estabilidade química em ambientes aquosos.

Dentre esses requisitos, a rápida recombinação dos elétrons e lacunas fotogerados (ii) tem sido um limitante para muitos semicondutores. Pois, a rápida recombinação nas BC e BV reduzem a eficiência do sistema fotocatalítico. A adição de doadores de elétrons (agentes de sacrifício) para reagir irreversivelmente com as lacunas fotogeradas na BV, é uma estratégia para aumentar o tempo de existência do par elétron/lacuna (exciton) fotogerados, resultando em maior eficiência do sistema.

1.4.1 Agentes de Sacrifício

Reagentes de sacrifício geralmente são utilizados para aumentar a eficiência na atividade fotocatalítica. Quando uma reação fotocatalítica é realizada numa solução aquosa contendo um agente de redução, quer dizer, doadores de elétrons para a banda de valência, tais como o etanol e íons de sulfeto, as lacunas fotogeradas oxidam irreversivelmente o agente redutor ao invés da água, facilitando assim a redução da água pelos elétrons na banda de condução como mostrado na Figura 6. Ao fotooxidar o agente de sacrifício na banda de valência, elétrons são doados para a banda de valência, não permitindo a recombinação entre os elétrons das bandas de valência e condução, aumentando significativamente a fotoprodução de hidrogênio. Por outro lado, na presença de um receptor de elétrons tal como cátions de prata (Ag^+), os elétrons fotoexcitados na banda de condução irreversivelmente reduzem os receptores de elétrons ao invés de H^+ , promovendo assim a oxidação da água pelas lacunas fotogeradas na banda de valência [34, 41].

Os compostos orgânicos (hidrocarbonetos) mais amplamente utilizados como doadores de elétrons para a produção de H_2 na fotocatalise são EDTA, metanol, etanol, CN^- , ácido láctico, ácido acético e formaldeído [42-48].

O princípio básico da reação fotocatalítica utilizando agentes de sacrifício está representado esquematicamente na Figura 6. Quando a reação fotocatalítica é conduzida na presença de um doador de elétrons tal como etanol, as lacunas foto geradas na banda de valência do semiconductor oxidam o etanol e não a água, ou seja, a doação de um elétron pelo agente de sacrifício para a banda de valência do semiconductor, permite aumentar o tempo de vida do elétron foto gerado na banda de condução, ou seja, reduz a recombinação elétron/lacuna, permitindo que a água seja reduzida em H_2 na superfície do semiconductor [41]. Neste processo, a presença do agente de sacrifício inibe a formação de oxigênio na banda de valência do semiconductor.

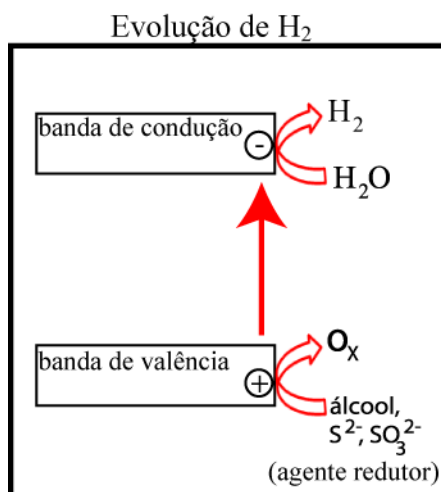


Figura 6. Reação de water splitting na presença de agentes sacrifício [41].

Entre os diferentes agentes de sacrifício, o etanol apresenta várias vantagens em relação à disponibilidade de produção, armazenagem e manuseamento com segurança. O etanol ou álcool etílico são usados em vários produtos e processos, como solventes em perfumes e artigos de higiene pessoal, desinfetantes, vernizes, combustível, fabricação de plásticos, borracha e medicamentos, sendo intermediários na síntese de outras substâncias [49].

1.4.2 Fotooxidação do Etanol

A molécula de etanol (C₂H₅OH) tem seis átomos de hidrogênio (H), dois de carbono (C) e um de oxigênio (O), é um líquido com baixa toxicidade comparado por exemplo ao metanol, à temperatura ambiente é quimicamente estável, pode ser produzido de maneira renovável a partir de fontes de biomassa, resíduos de agroindústrias ou materiais de resíduos florestais e resíduos sólidos urbanos. Além disso, etanol é produzido em usinas de açúcar e álcool, onde o Brasil é um dos países de maior investimento tecnológico na produção e consumo. Cerca de 80 % da produção de etanol tem como destino o uso carburante, 5 % são destinados ao uso alimentar, perfumaria e alcoolquímica e 15 % para exportação [49]. Em resumo, dentre os álcoois o etanol é o agente de sacrifício mais atraente para a produção de hidrogênio no Brasil e no mundo.

A produção de hidrogênio pela fotocatalise usando um semicondutor e luz solar para fotooxidar uma solução aquosa de etanol tem sido estudada por muitos pesquisadores nos últimos 30 anos [45-47, 50-55]. Muitos trabalhos tem proposto diferentes caminhos para a fotooxidação do etanol com diferentes produtos na fase líquida e gasosa [46, 50, 53, 56]. No entanto, muitos trabalhos mostram que a mineralização do etanol na presença de água é resumidamente, convertido em CO₂ e H₂ como mostra a equação abaixo:



A Figura 7 mostra um possível caminho para a fotooxidação do etanol proposto por Lioanos e coautores [52].

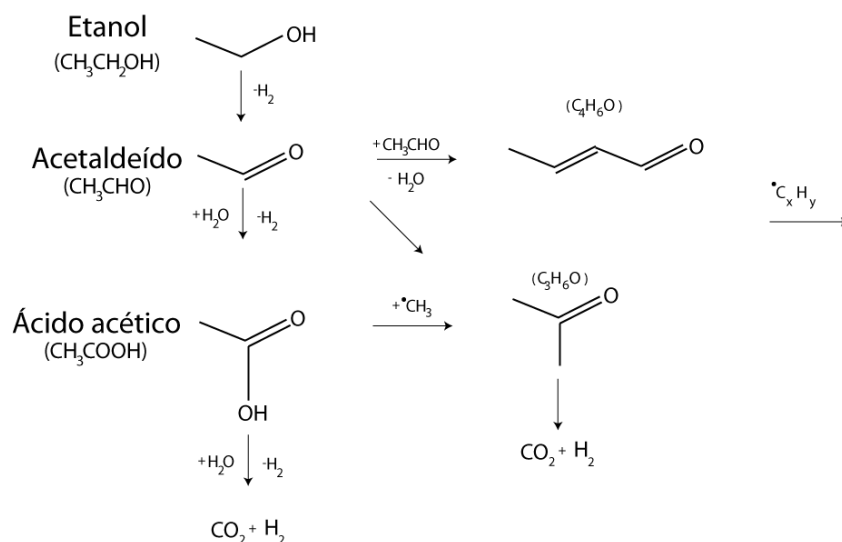


Figura 7. Modelo proposto para fotooxidação do etanol [52].

De acordo com esse modelo, acetaldeído na fase líquida é produzido pela desidrogenação do etanol, seguida de doação de elétrons para a banda de valência do semiconductor. Acetaldeído também pode ser fotoreformado para CO_2 e H_2 . Neste trabalho os autores não detectaram ácido acético como proposto por outros trabalhos, no entanto, os autores sugerem que a não detecção do ácido acético é devida a presença de NaOH no experimento, o que converteu ácido acético em acetato de sódio[52].

Sakata e Kawai no início da década de 1980 investigaram a fotooxidação do etanol numa suspensão contendo $\text{TiO}_2\text{-Pt}$ [44, 50]. Nestes trabalhos, foi mostrado que como produto intermediário da reação de fotooxidação do etanol há a formação de ácido acético na fase líquida e H_2 , CH_4 e CO_2 na fase gasosa. Além disso, Sakata e Kawai mostraram que a maior fração de H_2 produzido vem da fotoredução da água. Eles usaram água deuterada (D_2O) no lugar de água H_2O . Foi observado que 88 % detectado era de D_2 , enquanto apenas 2 % era de H_2 e 10 % DH , mostrando que preferencialmente a formação de H_2 provém da água, enquanto apenas 2 % do H_2 é referente a fotooxidação do etanol.

Zhu e coautores propuseram que é possível controlar a cinética de oxidação do etanol como agente de sacrifício na reação de *water splitting* utilizando TiO_2 como fotocatalizador [57]. Foi mostrado que a superfície do fotocatalisador pode acelerar a difusão, adsorção e dessorção de radicais intermediários para a reação de acoplamento de etanol. Eles sugerem que a oxidação do etanol em um sistema fotocatalítico procede via uma reação em cadeia. As moléculas de etanol adsorvidos na superfície do fotocatalisador são primeiramente oxidadas em radicais α -hidroxietil sobre a superfície do catalisador. Os radicais α -hidroxietil são

subsequentemente oxidados em acetaldeído, ácido acético e CO_2 pelas lacunas da banda de valência, como mostra a Figura 8.

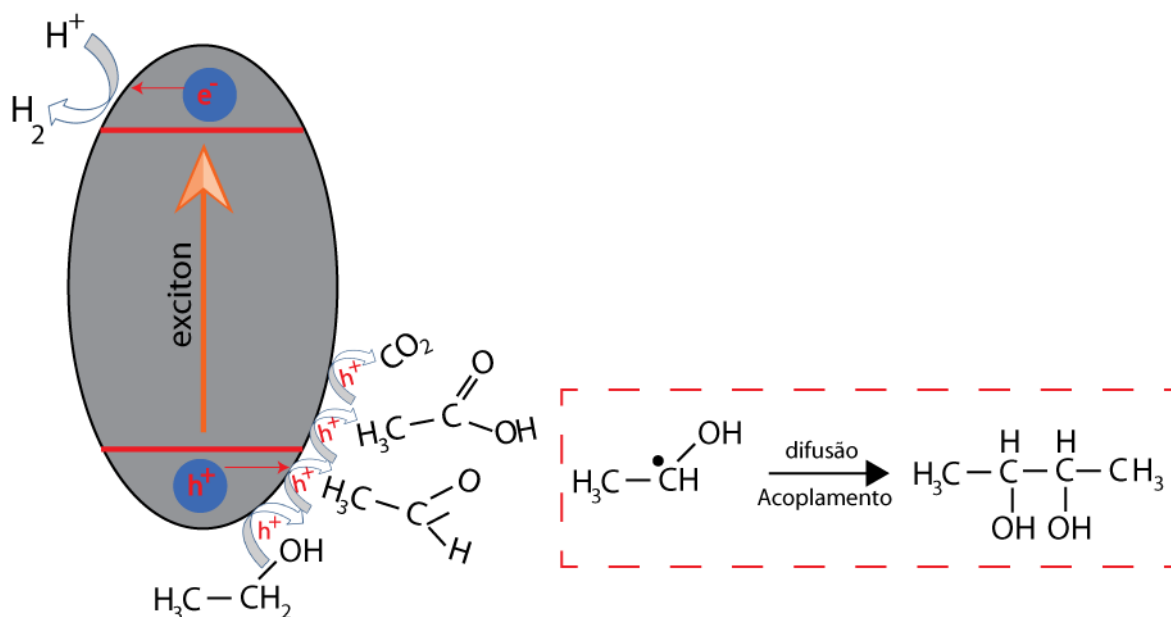


Figura 8. Esquema ilustrativo de um possível caminho da oxidação do etanol na superfície de um fotocatalisador [57].

Outros trabalhos ainda têm estudado a fotoprodução de hidrogênio a partir de ácido acético, que é um dos subprodutos da fotooxidação do etanol [58-60]. Em 1970 Kraeutler e Bard publicaram uma série de trabalhos relatando a descarboxilação fotocatalítica de ácido acético [61, 62]. Os principais subprodutos encontrados da fotooxidação do ácido acético (CH_3COOH) foram metano (CH_4), dióxido de carbono (CO_2) e etano (C_2H_6) na fase gasosa.

A formação de CH_4 durante a decomposição fotocatalítica de CH_3COOH segue a reação foto-Kolbe. Os principais produtos desta reação são CH_4 e CO_2 :



Reação (11) representa a descarboxilação fotocatalítica de CH_3COOH iniciada pelas lacunas fotogeradas no semicondutor.

1.5 Eficiência Quântica Aparente

Num sistema de fotogeração de hidrogênio (H_2), o conhecimento da eficiência quântica é central para a compreensão da eficiência fotocatalítica do sistema utilizado, ou seja, tipo de fotocatalisador, reator fotoquímico e fonte de iluminação. A eficiência ou

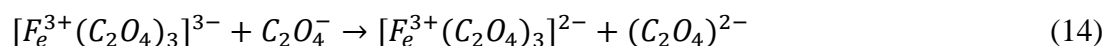
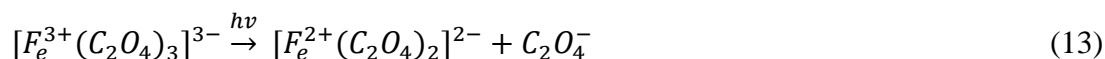
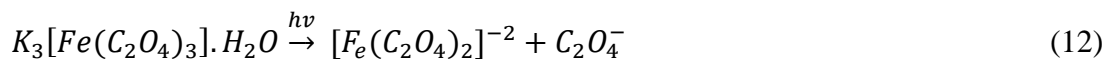
rendimento quântico de um sistema fotocatalítico para a fotogeração de H₂ é avaliada pela razão entre o número de moléculas de H₂ fotogeradas pelo número de fótons absorvidos pelo fotocatalisador, como apresentado na equação 11.

$$\Phi = \frac{N_{mols} (mols \times s^{-1})}{N_{fótons} (einstein \times s^{-1})} = \frac{\text{número de moléculas de H}_2 \text{ fotogeradas por unidade de tempo (s)}}{\text{número de fótons absorvidos por unidade de tempo (s)}} \quad (11)$$

Para determinar a eficiência quântica de um sistema fotocatalítico é necessário conhecer a intensidade do número de fótons por unidade de tempo emitidos pelo sistema de iluminação. Geralmente para avaliar a intensidade do fluxo de fótons utiliza-se um espectrofotômetro ou pela técnica de actinometria.

1.5.1 Actinometria

Hatchard e Parker em 1956 propuseram um eficiente método conhecido como actinometria para quantificar a intensidade do fluxo de fótons num determinado sistema de iluminação. O método actinométrico consiste na fotodecomposição do ferrioxalato de potássio, onde Fe³⁺ é fotoreduzido em Fe²⁺ conforme as reações abaixo. [63, 64]:



Neste método, uma solução de ferrioxalato de potássio é irradiada com luz ultravioleta, onde íons de Fe³⁺ são reduzidos para Fe²⁺. O ferro (II) produzido é quantificado através de uma solução contendo 1-10 fenantrolina, mediante a formação de um complexo de fenantrolina ferrosa Fe(phen)₃²⁺ que absorve luz no comprimento de onda 510 nm. O complexo de Fe(phen)₃²⁺ é determinado por espectroscopia UV/Vis. A intensidade do fluxo de fótons de uma lâmpada pode ser calculada pela seguinte equação:

$$N_{fótons} (quanta \text{ cm}^{-3} \text{ S}^{-1}) = \frac{d[Fe^{2+}]}{\phi \cdot dt} \quad (16)$$

Onde Φ representa o rendimento quântico da fotodecomposição de Fe^{3+} para Fe^{2+} (moléculas de Fe^{2+} /quanta) e $d[\text{Fe}^{2+}]/dt$ é a quantidade de íons fotoreduzidos usualmente calculados pela lei de Beer-Lambert's [63].

1.6 Cocatalisadores na Fotogeração de H_2

Muitos metais de transição, especialmente os metais nobres como Au e Pt, são amplamente utilizados como cocatalisadores eficazes para aumentar a atividade fotocatalítica na produção de H_2 . Quando a superfície de um semiconductor é carregada com um cocatalisador, os elétrons fotogerados na superfície do fotocatalisador migram para a superfície do cocatalisador ficando “aprisionados”. Esse fato ocorre devido ao nível de energia de Fermi do cocatalisador estar mais abaixo que a do fotocatalisador semiconductor como ilustrado na Figura 9 [65].

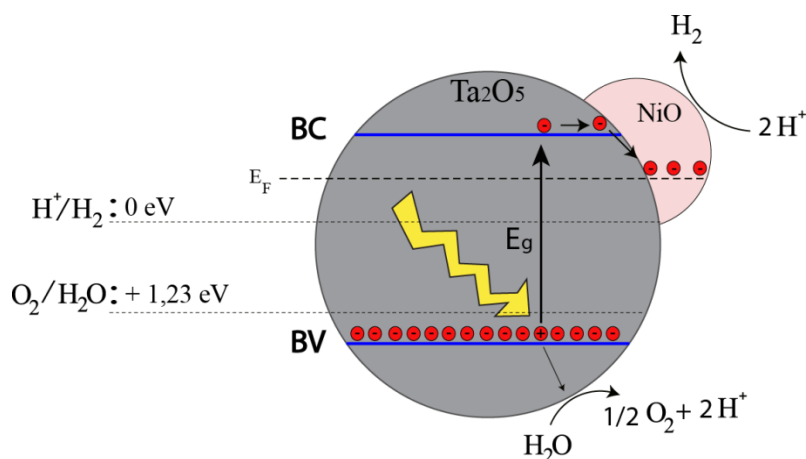


Figura 9. Transferência de carga entre fotocatalisador e cocatalisador, adaptado de [65]

A presença de um cocatalisador na superfície de um fotocatalisador resulta numa eficiente separação e transporte de cargas fotogeradas, aumentando o tempo de vida do par elétron/lacuna. Ou seja, o papel desempenhado pelos cocatalisadores depositados sobre a superfície dos fotocatalisadores é extremamente importante para o aumento de eficiência de um sistema fotocatalítico.

Domen e coautores em 1980 utilizaram óxido de níquel (NiO) como cocatalisador sobre a superfície de um fotocatalisador o qual obtiveram grande sucesso na fotogeração de H_2 [66]. A utilização de NiO como cocatalisador tem muitas vantagens comparadas com metais nobres como Au e Pt. Uma das vantagens é a abundância do Ni e seu menor custo, o

que o torna um cocatalisador promissor para uma aplicação em larga escala. Além disso, a fotogeração de H₂ utilizando NiO como cocatalisador têm se mostrado altamente eficiente semelhante aos cocatalisadores de metais nobres. Diferentes trabalhos tem reportado o uso de NiO como cocatalisador em diversos fotocatalisadores, Ta₂O₅ [67], SrTiO₃ [68], NaTaO₃ [69], InTaO₄ [70] para fotogeração de H₂.

Óxido de níquel (NiO) é mais ativo para a fotoprodução de H₂ quando está combinado com níquel metálico, formando uma espécie de camada dupla (Core-Shell) NiO/Ni. O NiO tem seu nível de Fermi mais baixo do que o nível de Fermi do Ni metálico. Essa estrutura Core Shell facilita a transferência de elétrons a partir do fotocatalisador à camada do Ni e, em seguida, para a camada de NiO, onde ocorrerá a evolução de H₂.

Nos últimos anos, muitos trabalhos têm relatado vários métodos para a preparação de nanopartículas (NPs) metálicas como Au, Pt, Pd e Ni. Dentre os diversos métodos, os mais utilizados são reação do estado sólido, deposição fotoquímica, técnicas de impregnação convencionais e métodos coloidais. No entanto, em todos os casos, existem deficiências para decorar e carregar uniformemente nanopartículas na estrutura interna e externa de um fotocatalisador. Dentre esses, a deposição fotoquímica *in situ*, que foi originalmente desenvolvida por Kraeutler e Bard, tem se mostrado eficiente para decorar a superfícies de um fotocatalisador [71]. Porém, o método de deposição fotoquímica não consegue uma boa homogeneidade em nanorelevos como nanoporos e nanotubos devido ao curto poder de penetração da luz UV nesses tipos de estrutura. Outro problema é que esses métodos químicos citados acima podem deixar impurezas do seu reagente precursor, que afeta a atividade fotocatalítica do sistema.

Um método de deposição física de vapor (PVD) utilizado recentemente pelo nosso grupo de pesquisa L₃Fnano para a formação de nanopartículas de Au em óleos vegetais [72] e líquidos iônicos [73, 74] despertou bastante o interesse para a formação de nanopartículas de NiO, Pt, Au, entre outros, sobre a superfície de NTs como cocatalisadores. Este método conhecido como *sputtering* foi usado recentemente para depositar nanopartículas metálicas muito pequenas (0,5 - 5 nm) sobre a superfície de um fotocatalisador com muito sucesso [75]. Através do controle dos parâmetros físicos de *sputtering* é possível obter NPs de diferentes formas, tamanho e distribuições de tamanhos sem a necessidade do uso de quaisquer agentes externos de estabilização ou redução. Este método é muito promissor devido não deixar

nenhum tipo de resíduo químico sobre o fotocatalisador e cocatalisador, evitando assim a contaminação de sítios ativos para a fotogeração de H₂.

CAPÍTULO 2. ÓXIDO DE TÂNTALO: PROPRIEDADES, SÍNTESES E APLICAÇÕES.

2.1 O Elemento Químico Tântalo

O elemento químico tântalo foi descoberto em 1802 por Anders Gustaf Ekenberg [76]. Muitos cientistas acreditavam que Ekenberg tinha apenas descoberto um alótropo de nióbio, um elemento que é quimicamente similar ao tântalo. Essa questão foi resolvida em 1866 quando, Jean Charles de Galissard Marignac, um químico suíço, provou que o tântalo e o nióbio são dois elementos distintos. Tântalo não é encontrado livre na natureza, é obtido a partir da columbita ((Fe, Mn, Mg)(Nb, Ta)₂O₆), tantalita ((Fe, Mn)(Ta, Nb)₂O₆) e euxenita ((Y, Ca, Er, La, Ce, U, Th)(Nb, Ta, Ti)₂O₆). Sua abundância na crosta terrestre é estimada em 2 mg/kg [77-80].

2.2 Propriedades Físicas e Químicas

2.2.1 Propriedades Físicas

O tântalo é um metal duro, maleável e dúctil, apresentando uma cor prateada brilhante. Tem ponto de fusão de 2996 °C e ponto de ebulição de 5429 °C. É o terceiro metal com mais alto ponto de fusão, depois de tungstênio e rênio. Foi utilizado como filamento de lâmpadas incandescentes de bulbo antes do tungstênio. Densidade do tântalo metálico a 20 °C é 16,65 g/cm³ e resistividade elétrica a 25 °C é 13,1 μ Ω cm⁻¹. Apresenta excelente resistência a ataques químicos, sendo insolúvel em água, álcool e praticamente em todos os tipos de ácidos, exceto por ácido fluorídrico (HF). A temperatura acima de 600 °C em atmosfera ambiente reage com oxigênio formando pentóxido de tântalo (Ta₂O₅) [76].

O Ta₂O₅ é um pó branco com estrutura cristalina ortorrômbica, densidade 8,20 g/cm³, funde a 1785 °C; assim como o tântalo metálico, o pentóxido de tântalo é insolúvel em água, etanol e praticamente todos os ácidos, sendo atacado quimicamente somente em ácido fluorídrico e/ou clorídrico.

O óxido de tântalo é um material que atrai a atenção para muitas investigações científicas devido à sua alta constante dielétrica e alto índice de refração [81]. O Ta₂O₅ é usado em guias de ondas óticas [82], revestimento anti-reflexo [9], dispositivos MOS [83],

revestimento para sensores [84], propriedades piezoelétricas [85, 86] e aplicações na fotocatalise [87-89]. No sistema (Ta + O), embora várias outras fases intermediárias existam como Ta₆O, Ta₄O e Ta₂O [79, 90], Ta₂O₅ é a fase mais estável entre os óxidos [91, 92].

2.2.2 Propriedades Químicas

O elemento químico tântalo é um metal de transição do grupo (5) V da tabela periódica que tem símbolo atômico Ta, número atômico 73 e massa atômica 180,94, com configuração eletrônica [Xe]4f¹⁴5d³6s², raio atômico 1,46 Å e raio iônico do Ta⁵⁺ 0,64 Å [76].

O Ta₂O₅ tem uma estrutura cristalina ortorrômbica que inclui 22 átomos de Ta e 55 átomos de O. A estrutura do cristal consiste em octaedros de TaO₆ e bi-pirâmides pentagonais de TaO₇. O octaedro e as bi-pirâmides pentagonais apresentam distorções fazendo com que apareçam muitas vezes vacâncias de oxigênio. A Figura 10 mostra uma representação estrutura cristalina do Ta₂O₅. As linhas verticais e horizontais em destaque, em preto, são os eixos a, b e c da célula unitária, com os parâmetros de rede de a = 40,293, b = 3,888 e c = 6,198 Å [93].

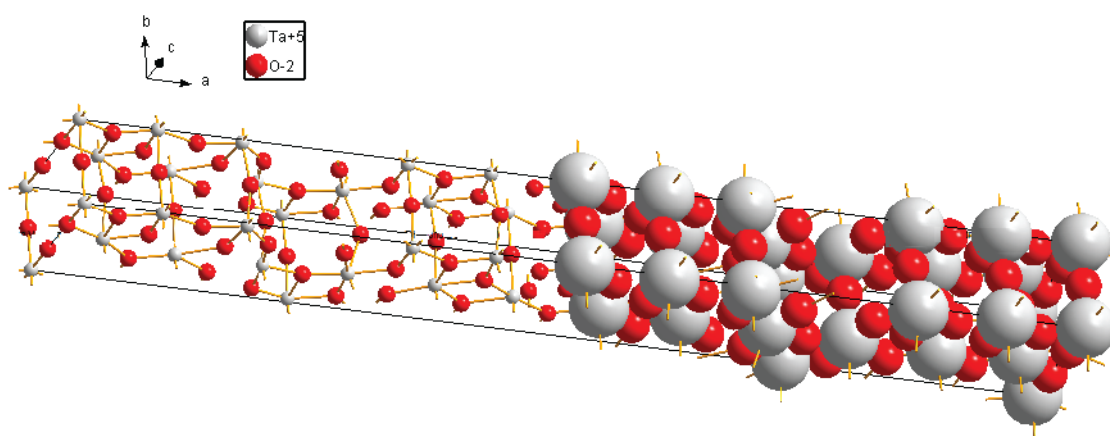


Figura 10. Estrutura cristalina ortorrômbica do Ta₂O₅ [93].

2.3 Métodos de Síntese de Nanoestruturas de Ta₂O₅

O Ta₂O₅ nanoestruturado poder ser obtido por uma variedade de técnicas como sol gel [94], sputtering [95], processo hidrotérmico [89], reação do estado sólido [67], templates [96] e anodização [97-105]. Dentre esses, o método mais utilizado para fabricar nanoporos e nanotubos com elevado controle na geometria como diâmetro e comprimento é a técnica de anodização.

2.3.1 Anodização

Anodização é um processo eletroquímico capaz de criar uma camada de óxido protetor ou decorativo sobre a superfície de um metal. Desde a década de 1920 essa técnica vem sendo aplicada a muitos metais, por exemplo, alumínio (Al), titânio (Ti), ferro (Fe), nióbio (Nb), vanádio (V), háfnio (Hf), tungstênio (W), tântalo (Ta), entre outros. O processo de oxidação anódica, ou anodização, é realizado num sistema com dois eletrodos submersos numa solução eletrolítica na presença de um potencial elétrico. Nesse sistema, existem duas reações simultâneas, oxidação no ânodo e redução no cátodo. Devido ao potencial elétrico, existe um intenso campo elétrico entre os eletrodos fazendo com que íons de oxigênio do eletrólito migrem para a superfície do ânodo, levando conseqüentemente ao crescimento de um óxido. Este processo de condução iônica em sólidos tem sido estudado por muitos anos, e especialmente tem se intensificado nos últimos 20 anos com o advento da nanociência e nanotecnologia.

2.4 Aplicação – Ta₂O₅ como Fotocatalisador

Óxido de tântalo (Ta₂O₅) tem sido usado em muitos sistemas fotocatalíticos por ser um semicondutor com uma boa estabilidade química e amplo *band gap* ($E_g = 4,0$ eV), sendo ativo somente na faixa do espectro UV. Kudo e coautores no final da década de 1990 relataram pela primeira vez uma série de materiais alcalinos à base de Ta₂O₅, com aplicações na reação de *water splitting*. Alguns trabalhos têm sugerido que a boa atividade fotocatalítica de Ta₂O₅ ou material base, é devido as bandas de valência (BV) e condução (BC), constituídas de orbitais Ta_{5d} e O_{2p}, respectivamente. Foi mostrado que quando Ta₂O₅ é dopado com Na⁺ leva a uma estrutura tipo perovskita na estrutura do NaTaO₃, aumentando significativamente a atividade fotocatalítica para fotoprodução de H₂ [34, 69, 106-108].

CAPÍTULO 3. ANODIZAÇÃO, ESTADO DA ARTE

Muitos metais como ferro, titânio, alumínio, nióbio, zircônio, cobre e tântalo quando expostos ao ar atmosférico apresentam uma forte propensão a formar uma camada de óxido metálico na superfície. Esta camada é um óxido passivo que protege o metal impedindo que o oxigênio atmosférico reaja com o metal abaixo dela. Esta camada passiva protetora é conhecida como “óxido nativo” que apresenta espessura numa escala de alguns poucos nanômetros.

Tipicamente, o crescimento de um óxido anódico na superfície de um metal esta diretamente ligada aos parâmetros de anodização como: composição e concentração do eletrólito, tipo de metal, pH do eletrólito, temperatura, tensão aplicada, etc. Esse crescimento se dá essencialmente por duas etapas:

i) A formação de um óxido anódico, que é representada pela reação abaixo;



Nessa primeira etapa, há um crescimento de uma camada compacta de óxido na superfície do metal (M). Esse processo se dá pela reação entre o metal e os íons de oxigênio O^{2-} fornecidos pela água da solução ou meio (orgânico ou ácido) do eletrólito. A formação dessa camada de óxido é controlada pelo campo elétrico aplicado (\vec{E}) ao sistema. O campo elétrico (\vec{E}) é o direcionador de íons (O^{2-} e M^{4+}) para a interface óxido/eletrólito.

ii) Dissolução do óxido anódico;

Sob condições eletroquímicas adequadas, ou seja, num eletrólito que contenha íons que dissolvam o óxido formado (por exemplo, F^- ou Cl^-), existe uma competição entre dissolução química e a formação de óxido metálico de acordo com as reações (18) e (19).



Na presença de íons de flúor, complexos metálicos $[MF_6]^{2-}$ são ejetados para o eletrólito, como mostra a equação 18. A formação desse complexo esta associada à tensão

aplicada entre os eletrodos, gerando um alto campo elétrico, que é responsável por impulsionar os íons de (F^-) para o metal e M^{4+} para o eletrólito, equação 19.

3.1 Anodização de Alumínio

Em 1923, Bengough e Stuart depositaram a primeira patente utilizando o processo de anodização para fabricar uma superfície protetora contra a corrosão para alumínio e suas ligas [109]. A partir desse primeiro trabalho, iniciam-se estudos com alumínio metálico para a formação artificial e controlada de óxido, com a finalidade de obter superfícies com diferentes colorações e proteção. Em 1936, Caboni descobriu um método de coloração de superfícies que consistia de dois processos subseqüentes: Primeiramente anodiza-se o alumínio metálico em ácido sulfúrico, e posteriormente a essa etapa, utiliza-se a técnica de eletroforese na mesma superfície anodizada, agora com uma solução contendo sais de metais como cobre, níquel, prata, arsênio, antimônio, bismuto, telúrio, selênio ou chumbo, que dará a cor desejada à superfície. Desta maneira foi possível impregnar íons na superfície do metal fazendo alterar as propriedades óticas, dando uma coloração diferente, bem como alterando suas propriedades mecânicas [110].

No entanto, até os anos de 1950 ainda não se conhecia a geometria e estrutura desse óxido formado. A partir do advento dos microscópios eletrônicos foi possível observar e compreender melhor a formação da estrutura da alumina porosa. Em 1953, Keller e coautores descreveram um modelo para a formação de alumina porosa pela anodização [111].

3.2 Anodização de Titânio

Semelhantemente ao alumínio, a anodização de titânio metálico está normalmente associada com o processo de criar uma camada protetora a ataques químicos e a corrosão pela oxidação natural em condições atmosféricas.

Dióxido de titânio (TiO_2) é um dos materiais mais estudados nos últimos 50 anos. Isso se deve às suas excelentes propriedades no campo da ótica, eletrônica, fotoquímica e biologia, bem como em aplicações em células fotovoltaicas, fotocatalise e sensores de gases.

Em 1999, motivados com a extraordinária estrutura e aplicações dos nanoporos de alumina, Zwilling e coautores fizeram pela primeira vez nanoporos altamente organizados e

ordenados pela anodização de uma liga de titânio metálico em um eletrólito contendo flúor [112, 113].

Em 2001, Grimes e coautores reportaram pela primeira vez a síntese de nanotubos de TiO_2 (NTs de TiO_2) altamente organizados pela anodização de titânio metálico num eletrólito aquoso contendo ácido fluorídrico (HF) diluído [114]. Nesta primeira síntese, o titânio metálico foi anodizado numa solução aquosa contendo HF num intervalo de concentração variando de 0,5-3,5 % em massa e tensão variando de 3 a 20 V. Esses NTs formados nessa primeira síntese são conhecidos como “primeira geração”. Na primeira geração, o comprimento máximo dos NTs foi de 500 nm com o diâmetro variando entre 25 a 65 nm [114]. Em trabalhos subsequentes, “segunda geração”, os NTs alcançaram um comprimento de $\sim 7 \mu\text{m}$ pelo controle do pH do eletrólito, reduzindo a dissolução química do TiO_2 . Em trabalhos recentes, NTs de TiO_2 de “terceira geração” com comprimentos superiores a 250 μm foram fabricados usando eletrólitos orgânicos polares como dimetil sulfóxido (DMSO), etileno glicol (EG), dietileno glicol (DEG) e dimetil formamida (DMF) [115-118].

De forma geral, a anodização de metais é conduzida num sistema com dois eletrodos (semelhante ao sistema ilustrado na Figura 11), platina no cátodo e titânio no ânodo num intervalo de potencial de 5 a 80 V, na presença de um eletrólito contendo F^- ou Cl^- ($\text{pH} \leq 5$).

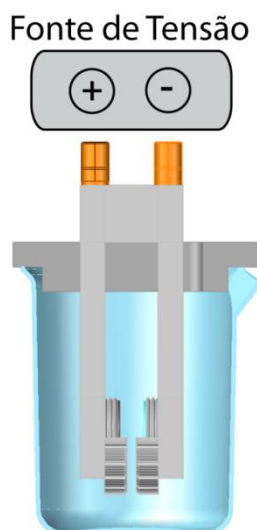


Figura 11. Ilustração de um sistema de anodização.

A formação de NTs de TiO_2 por anodização serviu de motivação para a investigação da formação de NTs de outros óxidos metálicos como Ta_2O_5 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , V_2O_5 , Fe_2O_3 , WO_2 , entre outros.

3.3 Mecanismo de Formação de Nanotubos de Óxidos Metálicos

A formação de NTs de óxidos metálicos por anodização geralmente ocorre em eletrólitos contendo ácido fluorídrico ou clorídrico. Nesses eletrólitos a formação de NTs se dá pelos processos de transporte de espécies de íons M^{x+} , F^- , O^{2-} ou OH^- na interface entre metal/óxido e óxido/eletrólito. Para entender o processo de formação de NTs a partir do titânio metálico, Grimes e colaboradores em 2003 mostraram várias imagens de FE-SEM de uma amostra de titânio anodizado a 20 V em diferentes tempos de anodização e idealizaram um modelo teórico para a formação dos NTs [119].

De uma forma geral, a formação de NTs de óxidos metálicos é o resultado da competição entre a oxidação e a dissolução do óxido anódico. A presença de íons de flúor no eletrólito leva a formação de complexos fluorados (MF_y^{x-}) pela interação com óxido anódico inicialmente formado. Os íons de F^- promovem a dissolução assistida do óxido pela presença do campo elétrico (\vec{E}). Os estágios de oxidação e dissolução estão representados pelas equações abaixo:



A Figura 12 mostra um modelo para formação dos NTs de óxidos metálicos [119, 120]. No estágio inicial, a Figura 12a mostra a formação de uma camada compacta de óxido metálico sobre superfície do metal [114, 116, 119, 121]. Pequenos poros desuniformes (*pits*) se originam nessa camada de óxido devido à dissolução localizada do óxido pela presença de F^- , de acordo com a equação 20, (Figura 12b). Nos *pits*, o campo elétrico é intensificado resultando numa maior dissolução do óxido tornando-os nanoporos, (Figura 12c). O diâmetro dos nanoporos não é afetado pela dissolução química assistida pelo campo elétrico, mantendo-se relativamente constante. Assim, a distribuição do campo elétrico na superfície inferior curva dos nanoporos causam apenas um aprofundamento dos nanoporos [122].

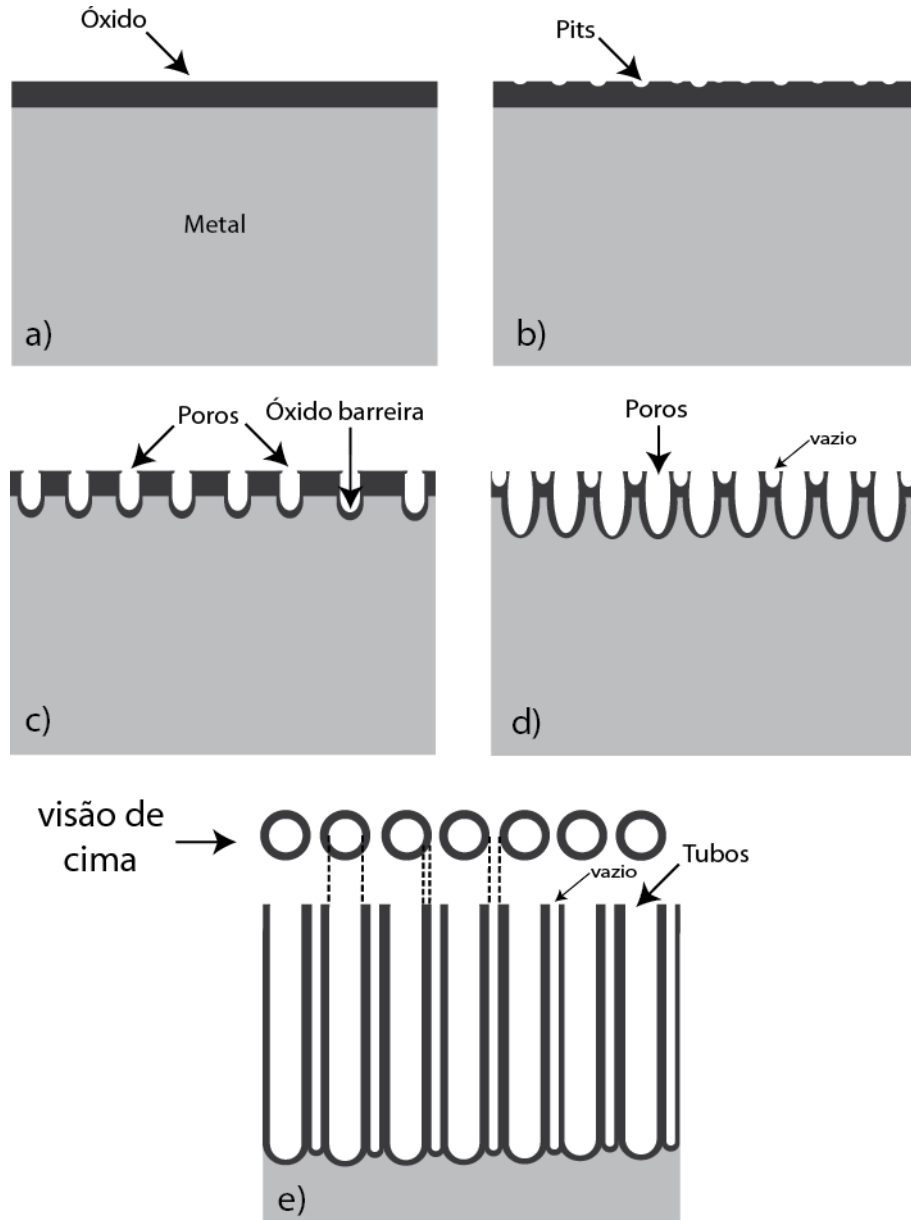


Figura 12. Diagrama esquemático da formação de NTs: (a) formação de uma camada de óxido compacta, (b) formação de buracos (*pits*) na camada de óxido, (c) crescimento dos *pits* em forma de nanoporos, (d) formação de vazios entre os nanoporos pela dissolução assistida do campo elétrico (E), (e) NTs totalmente formados, visão do topo e lateral [120].

Como os nanoporos se tornam mais profundos, o campo elétrico nessas regiões é intensificado, resultando num aumento da dissolução, levando a criação de NTs juntamente com a formação de espaços vazios entre o topo dos nanoporos, (Figura 12d). Depois disso, ambos os espaços vazios e os NTs crescem em equilíbrio. O comprimento dos NTs aumenta até que a oxidação eletroquímica seja igual à taxa de dissolução química na superfície do topo dos NTs, (Figura 12e). Após esta etapa, o comprimento dos nanotubos será independente do tempo de duração da anodização. A dissolução química é o um fator muito importante para a formação de NTs altamente organizados, pois ela reduz a espessura da camada de óxido

(camada barreira), mantendo o processo eletroquímico ativo (oxidação e dissolução assistida por um campo elétrico). Evidentemente se a dissolução química for demasiadamente alta ou baixa, não é possível ter a formação dos nanotubos. É necessário ter um equilíbrio entre as condições de anodização, pois a dissolução química é essencialmente controlada pela concentração de íons de F^- e potencial elétrico aplicado.

3.4 Transporte de Íons no Processo de Anodização

No crescimento de uma camada de óxido anódico está envolvido à migração de espécies de íons do eletrólito (F^- , O^{2-} e OH^-) para o metal e espécies de íons Me^{z+} do metal para o eletrólito. A migração desses íons sugere que o óxido formado pela anodização cresce em três interfaces: nas interfaces entre metal/óxido (óxido “puro”), entre duas espécies de óxido “puro”/óxido “contaminado” e na interface entre óxido “contaminado” com ânions do eletrólito e o eletrólito.

Quando a camada de óxido anódico é formada, os ânions do eletrólito são incorporados à estrutura do material pela interface óxido/eletrólito. Como resultado, para um caso geral, a camada de óxido transforma-se em duas camadas distintas: uma camada de óxido livre de ânions eletrolíticos (óxido 1 "puro"), que é adjacente ao metal, e uma camada de óxido contendo íons do eletrólito (óxido 2 "contaminado"), que é adjacente ao eletrólito (Figura 13). Estas camadas de óxidos diferem em suas propriedades e características físicas como: densidade, índice de refração, constante dielétrica, etc [99, 123-133].

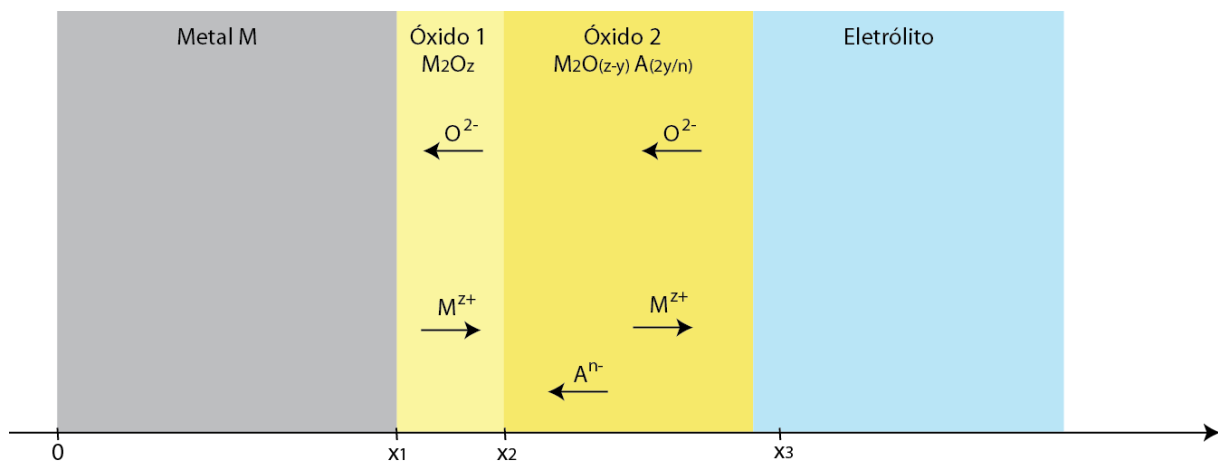


Figura 13. Representação esquemática do movimento de íons no óxido anódico [125].

No primeiro estágio, óxido 1, é iniciado pela passagem de uma corrente iônica (densidade de corrente) gerada por uma fonte externa. Nessa etapa ocorrem duas reações que são representadas pelas equações 20 e 21.



Onde e_M^- são os elétrons que permanecem no metal e são removidos através de um circuito externo.

A primeira reação, equação 22, corresponde à conversão de metal em íons metálicos. A segunda equação 22, mostra a formação do óxido 1 "puro" com o consumo de íons de oxigênio provenientes da água do eletrólito. No entanto, pelo movimento de ânions, o óxido 1 "puro" é convertido num óxido 2 "contaminado" na interface. Esse processo é acompanhado por uma mudança brusca no volume do óxido "puro" causando um forte estresse na interface metal/óxido, resultando num desprendimento do óxido formado [134]. Desta forma, o controle do eletrólito pode ser uma estratégia para minimizar os efeitos da incorporação de espécies de íons do eletrólito em filmes de óxido durante a oxidação anódica.

3.5 Anodização de Tântalo

Durante os últimos 50 anos, o crescimento de filmes de Ta_2O_5 pelo processo de anodização tem despertado considerável interesse. Isso é devido ao fato de que filmes de Ta_2O_5 tem propriedades específicas, tais como alta rigidez dielétrica e comportamento bio-inerte que o torna útil em diversas aplicações, tais como capacitores e resistores na indústria elétrica ou como revestimento protetor para instrumentos cirúrgicos e equipamentos químicos [135-138]. A anodização de tântalo tem sido amplamente investigada em sistemas de eletrólitos contendo ácidos minerais tais como H_2SO_4 [139-143], H_3PO_4 [140, 142, 144] e $HClO_4$ [145]; ácidos orgânicos, tais como fórmico [146], butírico [146], oxálico [144] e cítrico [147]; soluções salinas tais como Na_2SO_4 [141]; e agentes oxidantes, tais como H_2O_2 [148] em tensões de anodização entre 100 e 200 V [105, 149].

3.5.1 Crescimento de Nanoporos de Ta₂O₅

A anodização de Ta em soluções puramente ácidas usando ácidos sulfúrico ou fosfórico, ou em ácidos orgânicos como cítrico ou oxálico, são soluções tipicamente usadas para formar nanoporos de óxidos de metais de transição como Al e Ti. Estas soluções foram empregadas na anodização de Ta para crescimento de uma camada Ta₂O₅, como mostra a equação 24.



No entanto, nessas espécies de eletrólitos não foi obtida nenhuma estrutura nanoporosa sobre a superfície do Ta₂O₅ [99, 101-105, 139-143]. A ausência da formação de nanoporos foi atribuída ao fato de que o Ta₂O₅ não é solúvel nesses ácidos. Assim, o óxido não sofre dissolução, ou seja, não é simultaneamente dissolvido com a camada de óxido formada, não existindo uma competição entre a taxa de dissolução e a oxidação.

Em 2005, Patrick Schmuki e colaboradores reportaram pela primeira vez a formação de nanoporos de Ta₂O₅ pelo processo de anodização numa solução 1 M H₂SO₄ com concentração de HF variando entre 0,1 – 2 % em massa. Nesse primeiro trabalho, foi mostrado que nanoporos uniformemente simétricos podem ser formados pela otimização das condições eletroquímicas como, concentração de HF e tempo de anodização [150]. Os diâmetros dos nanoporos nessas condições variaram entre 5 e 35nm como mostrado na Figura 14.

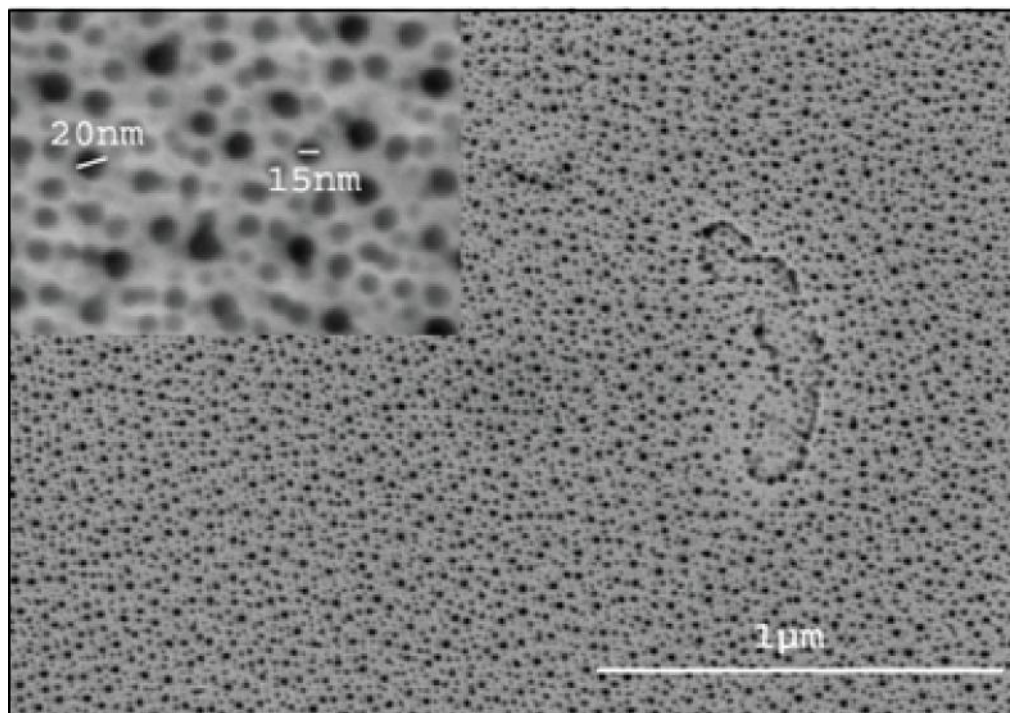
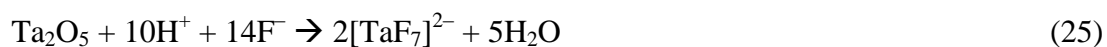


Figura 14. Formação de nanoporos de Ta₂O₅ por anodização [150].

A morfologia dos nanoporos de Ta₂O₅ fabricados pela anodização é fortemente dependente da concentração de HF, tempo de oxidação, potencial de anodização e o efeito da rampa de potencial no início da anodização [97, 151, 152]. Desde a década de 1950 é conhecido que o crescimento de um filme de óxido anódico esta associado com a migração íons de Ta e O²⁻ [101-104, 140, 141]. No entanto, ao adicionar-se íons de F⁻ no eletrólito de anodização numa concentração adequada [150, 151], é possível encontrar uma relação adequada entre a taxa de oxidação e dissolução do Ta₂O₅ como mostrado na equação 25, proporcionando a formação da estrutura nanoporosa.



Sob essas condições otimizadas de anodização [150-152], a espessura máxima do óxido nanoporoso formado é limitada em apenas poucas centenas de nanômetros, o que pode ser um limitante para muitas aplicações. Além disso, os nanoporos não tem um grau de organização como no caso do Al₂O₃ [12]. A fim de ultrapassar estas limitações, esforços têm sido feitos para melhorar o controle da morfologia dos nanoporos de Ta₂O₅. Uma das estratégias foi buscar um eletrólito de anodização semelhante ao caso do Ti. Nanoporos de TiO₂ altamente organizados são fabricados pela anodização de Ti em eletrólitos não-aquosos, tal como glicerol ou etileno glicol, contendo pequenas quantidades de flúor [122]. No caso de Ti, foram produzidas NTs de TiO₂ altamente ordenados com paredes extremamente lisas e

homogêneas em uma solução contendo glicerol e 0,5 % em massa de NH_4F . No entanto, quando Ta foi inicialmente anodizado nesta mesma solução não-aquosa (glicerol com pequenas adições de NH_4F), apenas uma camada desordenada de Ta_2O_5 com espessura de 16 μm foi formada [153]. Mais recentemente, Ta foi anodizado num eletrólito contendo glicerol e K_2HPO_4 produzindo uma estrutura nanoporosa com diâmetro de poros aproximadamente 25 nm e espessura com muitos μm de comprimento [97].

3.5.2 Crescimento de Nanotubos de Ta_2O_5

Nanotubos, nanofios, nanobastões e nanofitas são materiais com geometria unidimensional (1D). Esses materiais apresentam características físicas superiores como mobilidade eletrônica, confinamento quântico, área superficial e boa resistência mecânica comparados com outras geometrias [154-157]. Apesar de nanotubos de carbono ainda serem os materiais mais explorados na última década, um considerável número de trabalhos com outros materiais vem sendo desenvolvidos na tentativa de obter nanoestrutura 1D. Óxidos de metais de transição e sulfetos, têm sido sintetizados em geometria 1D descrita acima.

Como foi visto na seção 3.5.1, muitos esforços têm-se focado na tentativa de formação de nanoestrutura de Ta_2O_5 pela anodização. No caso do Ti, a anodização em eletrólitos viscosos, tais como glicerol ou EG contendo pequenas quantidades de flúor, levou à formação de NTs de TiO_2 com morfologia significativamente melhor quando comparados com aqueles preparados em eletrólitos aquosos [158]. Ao tentar obter NTs de Ta_2O_5 nesses eletrólitos semelhantemente aos NTs de TiO_2 , apenas uma camada de nanoporos desorganizada foi obtida.

A síntese de NTs de Ta_2O_5 pela anodização foi reportada pela primeira vez por Grimes e colaboradores [98]. NTs com comprimento de até 20 μm e diâmetro de 50 nm foram obtidos num eletrólito de 2,7 M HF + 15 M H_2SO_4 (1:9 razão em volume), contendo baixa concentração (5 – 10 %) de EG ou DMSO com potencial anódico de 20 V em 10 min de anodização. O elevado crescimento no comprimento dos NTs foi atribuído à presença dos aditivos orgânicos no eletrólito. A Figura 15 mostra um modelo para a formação de uma membrana de NTs de Ta_2O_5 . O desprendimento dessas placas de NTs, Figura 15b, foi relacionado ao tempo e o potencial anódico, juntamente com o agitação do eletrólito durante o processo de anodização.

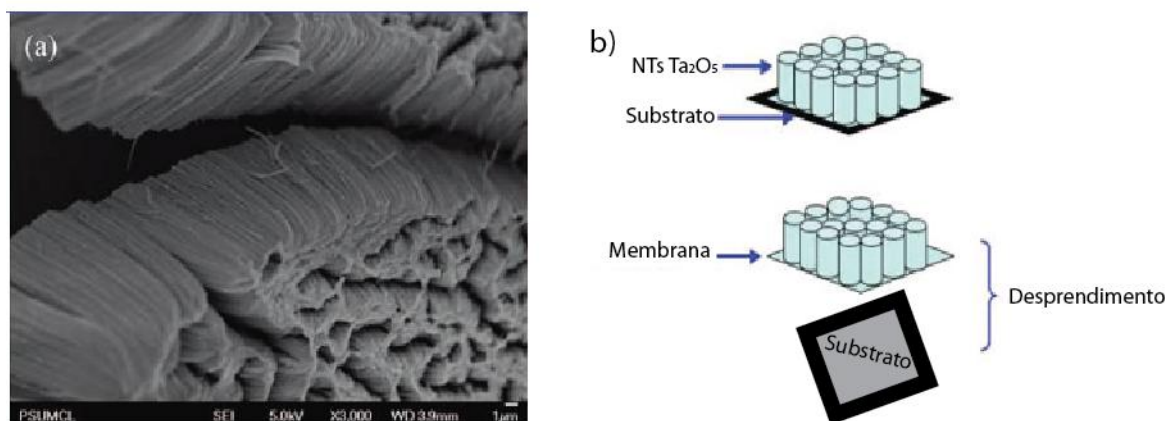


Figura 15. Formação de membrana de NTs de Ta₂O₅ num eletrólito de 2,7M HF + 15M H₂SO₄ (1:9 razão em volume) com 5-10 % vol. de EG ou DMSO (a) imagem de MEV dos NTs e (b) modelo da formação de membrana de NTs de Ta₂O₅ [98].

Em 2009 Birss e colaboradores reportaram a formação de NTs de Ta₂O₅ altamente organizados num eletrólito aquoso de H₂SO₄ + HF sem nenhum aditivo orgânico como EG e DMSO, em contraste ao que foi reportado por Grimes [98, 159]. Nesse trabalho, NTs de ~3 µm foram rapidamente formados em 1,5 min, num potencial anódico de 14.5 V em H₂SO₄ + 3 M HF. Foi verificado que após 2 min de anodização os NTs formados são completamente desprendidos do substrato de Ta. Para melhor entender o mecanismo de formação dos NTs, foi realizada uma série de amostras em diferentes tempos de anodização, 5 - 120 s em 15 V. A evolução da formação dos NTs foi acompanhada por FE-SEM como mostra a Figura 16.

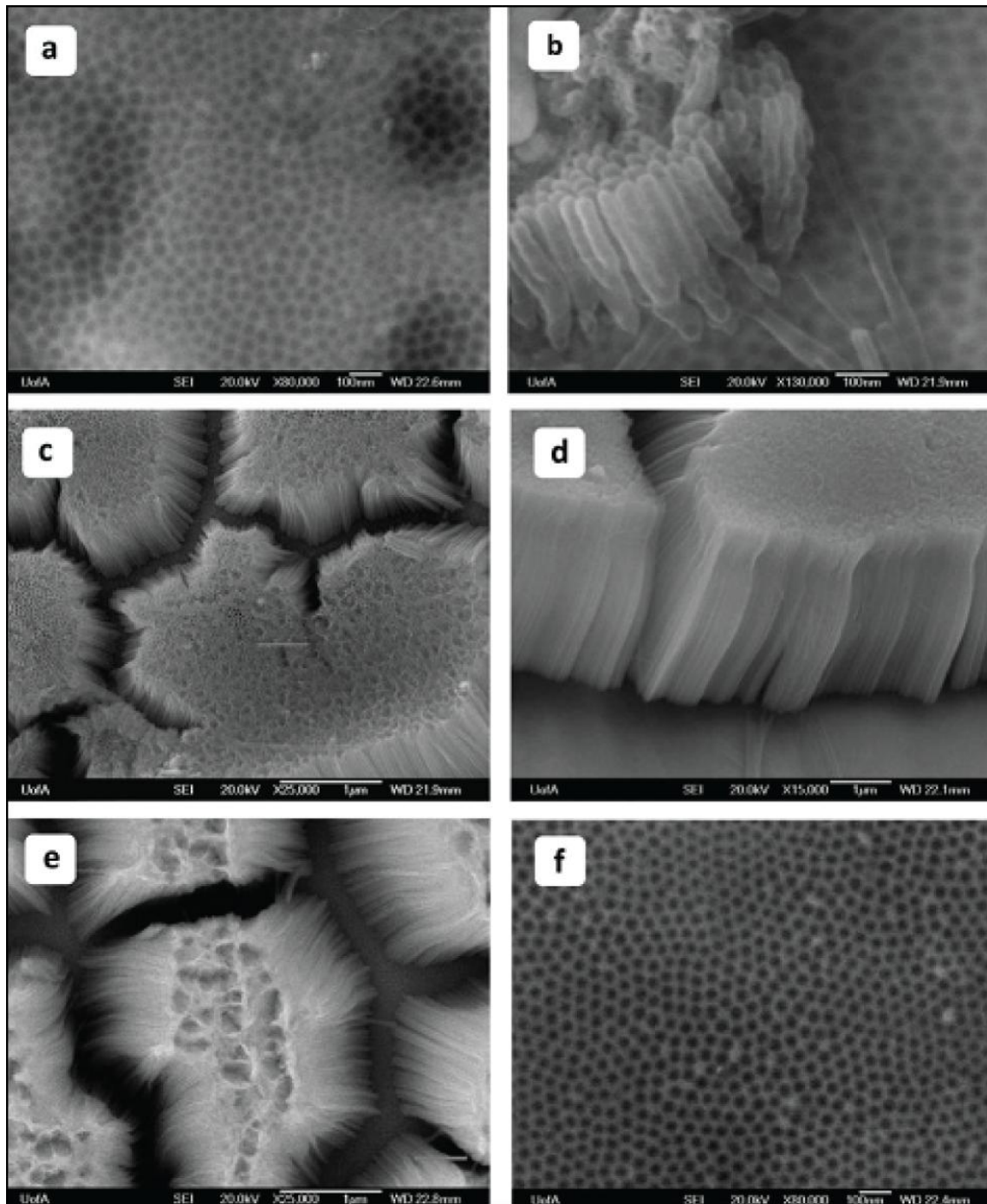


Figura 16. Imagens FE-SEM após anodização do Ta em diferentes tempos (a) 5 (b) 10 (c) 20 (d) 60 (e) 90 e (f) 120 s. [159].

A Figura 16a mostra a formação de nanoporos no substrato do Ta nos primeiros 5s. Após 10 s de anodização, Figura 16b, mostra a formação de NTs não aderidos ao substrato de Ta. No entanto, após 20 s, Figura 16c, revelou que os NTs formados são verticalmente alinhados sobre o substrato de Ta com comprimento de 1,5 μm e diâmetros de poros de aproximadamente de 25 nm. Curiosamente, Figura 16c, os NTs após 60 s de anodização estão aglomerados em espécies de ilhas, Figura 16e. Esse efeito foi atribuído ao sentido da agitação

mecânica do eletrólito na hora da anodização e/ou pela secagem da amostra com nitrogênio ultraseco após a anodização. Com 90 s de anodização, os NTs surpreendentemente alcançaram um comprimento de 2,5 μm . Após completar 2 min de anodização, Figura 16f, observou-se uma superfície completamente tomada por “poros” do inglês “dimples”. Esses resultados mostraram que num eletrólito aquoso contendo H_2SO_4 e HF é possível formar NTs de Ta_2O_5 em poucos segundos de anodização. Os surgimento dos “dimples” foram atribuídos ao desprendimento dos NTs do substrato de Ta. Cada NT que se soltou do substrato deixou sua impressão no óxido barreira, formando os dimples.

Num outro trabalho, Birss e colaboradores sugeriram que a anodização de Ta metálico na presença de concentrações elevadas de HF pode resultar na formação de NTs de Ta_2O_5 livres do substrato [160]. A causa do desprendimento dos NTs do substrato foi atribuída à acumulação gradual de uma fina camada de TaF_5 na interface entre os NTs e o substrato, como sugerido num trabalho anterior [159].

A formação de NTs ou dimples de Ta_2O_5 pode ser monitorada pela resposta da curva de densidade de corrente durante anodização. As características da densidade da curva de corrente num potencial anódico de 14,5 V num eletrólito de 16,4 M H_2SO_4 a temperatura ambiente contendo concentrações de HF entre 0,51 - 2,87 M foi determinante para prever sem microscopia o que estava sendo formado.

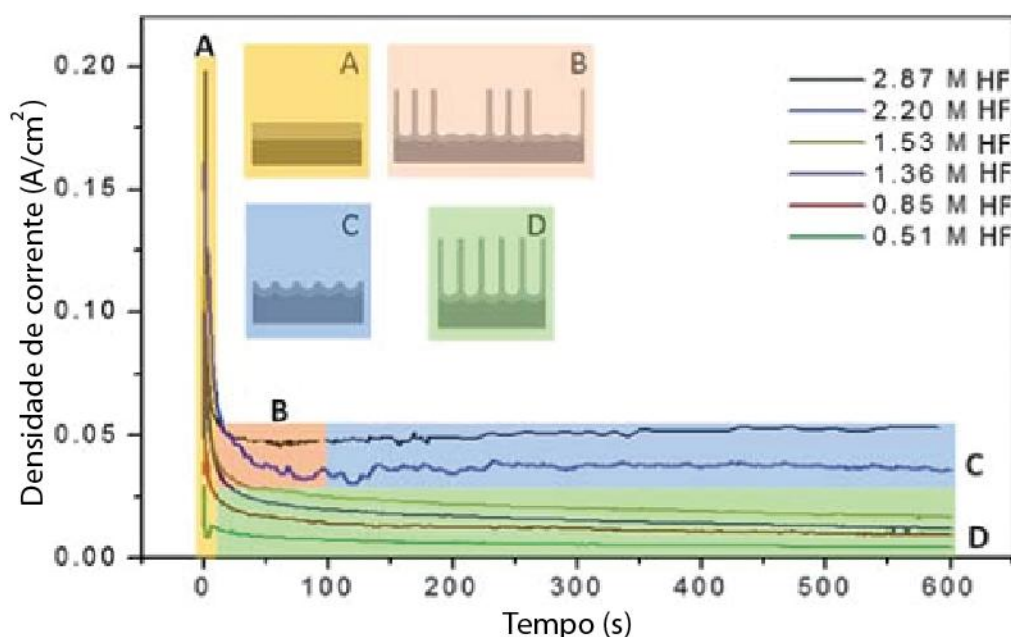


Figura 17 Curvas de densidade de corrente em relação a concentração de HF em H_2SO_4 na anodização de Ta [160].

A Figura 17 mostra uma rápida queda na curva de densidade de corrente na região A, representando a formação de um óxido barreira em todas as concentrações de HF. Na região B, em concentrações de HF maiores que 2,2 M, apenas uma formação de NTs desordenados, seguido por seu desprendimento na região C. Em concentrações inferiores a 1,5 M de HF, os NTs permanecem estáveis ao longo do tempo de anodização como mostrado na região D, resultando em uma lenta diminuição na densidade de corrente.

Os NTs formados na região D podem ser removidos do substrato de Ta produzindo membranas com espessuras aumentando com o tempo de anodização [160]. Para os casos de concentrações de HF maiores que 2,2 M, o aumento e a estabilização das curvas de densidade de corrente em ~50 mA, foram atribuídas ao aumento da condutividade do eletrólito, uma vez que a temperatura da solução também aumentou com o tempo de anodização (22,5 - 25,5 °C em 10 min). Com isso, os autores sugerem que é possível distinguir *in situ* a formação de NTs Ta₂O₅ ou apenas “dimples” variando a concentração de HF do eletrólito. Ainda mais, a análise cuidadosa da resposta da densidade de corrente em função tempo, é suficiente para saber o tipo de estrutura formada, sem necessidade de microscopia eletrônica.

3.6 Cristalização de Nanotubos de Ta₂O₅

O grau de cristalinidade e o tipo de estrutura cristalina dos materiais são muito importantes em aplicações como, por exemplo, na fotocatalise, pois a cristalinidade do material afeta a habilidade de separação e transporte de cargas, afetando a eficiência do sistema.

Nanotubos fabricados por anodização tipicamente são amorfos [120], necessitando de tratamento térmico para obter uma fase policristalina. No entanto, a cristalização de NTs em geral ainda é um tópico a ser discutido.

A primeira tentativa de cristalizar NTs de Ta₂O₅ foi realizada numa atmosfera rica em oxigênio numa temperatura de 300 °C por 1 h de tratamento térmico [98]. No entanto outros trabalhos mostraram que é possível obter a fase cristalina mais estável do Ta₂O₅ (ortorrômbica) em atmosfera de argônio em 750 °C [161] ou em 550 °C [162].

Para diferentes semicondutores a transformação de um óxido amorfo (por exemplo, NTs como anodizados) numa fase policristalina ainda esta em discussão [163-166]. Existem dois mecanismos que descrevem a transição da fase amorfa para cristalina em NTs:

(i) A cristalização do NTs ocorre na interface entre os NTs e o substrato metálico;

(ii) Dopantes ou impurezas do eletrólito ocupam vacâncias na estrutura NTs, mudando a transição termodinâmica das fases amorfo-cristalina.

Assim, um estudo específico, a fim de avaliar e melhor compreender os fenômenos envolvidos na cristalização de nanotubos de Ta_2O_5 é ainda necessário.

CAPÍTULO 4. OBJETIVOS

4.1 Objetivos Gerais

O objetivo dessa tese de doutorado é a síntese de nanotubos de óxido de tântalo fabricados pelo processo de anodização e sua aplicação na fotogeração de hidrogênio pela fotólise da água.

4.2 Objetivos Específicos

- Síntese de nanotubos de óxido de tântalo pelo processo de anodização em uma solução eletrolítica composta por ácido sulfúrico e fluorídrico.
- Investigar o efeito da temperatura da solução eletrolítica na morfologia dos nanotubos de óxido de tântalo.
- Estudo da aderência dos nanotubos de óxido de tântalo sobre o substrato de tântalo metálico.
- Estudo do processo de cristalização por tratamento térmico dos nanotubos de óxido de tântalo aderidos ao substrato metálico e soltos em forma de pó.
- Investigar o efeito do tratamento térmico sobre a morfologia dos nanotubos de óxido de tântalo em altas temperaturas e por tempos prolongados.
- Estudo da atividade fotocatalítica na fotogeração de hidrogênio pela fotólise da água.
- Otimização das condições de fotólise como: concentração de catalizador e concentração de etanol na solução fotocatalítica.
- Quantificação e qualificação dos produtos minoritários na fase gasosa decorrentes da reação fotocatalítica na fotogeração de hidrogênio na presença de etanol como agente de sacrifício.
- Estudo da estabilidade temporal da atividade fotocatalítica para fotogeração de hidrogênio dos nanotubos de óxido de tântalo.

- Carregamento de nanopartículas de Ni na superfície dos nanotubos de óxido de tântalo pela técnica de sputtering, objetivando o aumento da atividade fotocatalítica para fotogeração de hidrogênio.

- Otimização da concentração de nanopartículas de Ni/NiO sobre a superfície dos nanotubos de óxido de tântalo, objetivando o aumento da fotogeração de hidrogênio pela fotólise da água.

CAPÍTULO 5. MÉTODOS EXPERIMENTAIS

5.1 Considerações Gerais

Foram adquiridas da empresa Googfellow duas placas de tântalo metálico com dimensões de 10 x 10 cm e espessura de 0,25 mm, com grau de pureza 99,99 %. Essas placas foram cortadas em discos de 30 mm de diâmetro. Antes do processo de anodização, os discos foram limpos numa solução de acetona e álcool isopropanol (1:1) em ultrassom por 1 hora. Após essa etapa os discos foram lavados em água destilada e secos em um fluxo de nitrogênio ultraseco.

Ácido sulfúrico (H_2SO_4 , 98 %), acetona (98 %) e ácido fluorídrico (HF, 40 %) foram adquiridos da empresa Synth e Nuclear, respectivamente. Água destilada para todas as reações foi produzida num destilador da marca Bio Par. Todos os solventes e reagentes são de grau analítico e foram usados como recebidos sem nenhum tipo de purificação. O argônio utilizado no sistema vácuo/argônio é 5.0 analítico adquirido da empresa *White Martins*. O sistema de anodização composto por fontes de tensão e reatores eletroquímicos de anodização foram desenvolvidos pelo professor Dr. Sergio Ribeiro Teixeira e Dr. Adriano F. Feil [167] e construídos no IF-UFRGS. O controlador das fontes de tensão e o software de aquisição de dados foram desenvolvidos em parceria com a empresa Idéia1. O simulador solar e o reator de fotólise foram projetados e desenvolvidos durante a execução dessa tese de doutorado pelo grupo de pesquisadores do laboratório L3Fnano em parceria com o Laboratório de Eletrônica e Oficina Mecânica do IF-UFRGS.

5.2 Síntese de NTs de Ta_2O_5

A síntese dos nanotubos de Ta_2O_5 foi realizada numa célula eletroquímica de Teflon, como mostrado na Figura 18. Como ânodo (A), um disco de Ta e no cátodo (B) um disco de Cu, com relação de área 1:1.



Figura 18. Célula eletroquímica de anodização, A corresponde ao ânodo (Ta) e B cátodo (Cu).

A anodização foi realizada num sistema composto por reatores eletroquímicos, fonte de tensão, controlador de fonte de tensão, computador e um software para controlar a tensão aplicada e armazenar os dados durante o processo de anodização (Figura 19). O software permitiu monitorar em tempo real a curva corrente *vs* tempo, bem como controlar uma rampa de tensão aplicada quando necessário.

Os NTs de Ta₂O₅ foram formados sob uma tensão constante de 50 V por 30 min em diferentes temperaturas 0, 10, 20, 30, 40 e 50 °C, usando um refrigerador Thermo-Noslab RTE7 para controlar a temperatura. A distância entre os eletrodos foi mantida em 1,0 cm em todos os experimentos. Como eletrólito de anodização foi usado uma solução contendo 95 % em volume de H₂SO₄, 1 % HF e 4 % de água destilada. Durante todo o processo de anodização o eletrólito foi mantido num banho de ultrassom para homogeneizar a solução. Imediatamente após anodização, os NTs de Ta₂O₅ foram cuidadosamente imersos em água destilada para remover o excesso de HF e H₂SO₄.



Figura 19. Sistema de anodização composto por fontes de tensão e controlador.

5.3 Aderência dos NTs

A aderência dos NTs Ta₂O₅ foi qualitativamente estimada usando uma fita adesiva transparente da marca Adelbras de 12 mm de largura, anexando-a na superfície da amostra e lentamente retirada (Scotch Tape Test - STT).

5.4 Tratamentos Térmicos

Para investigar o efeito do tratamento térmico nos NTs de Ta₂O₅, como morfologia, cristalinidade e tamanho de cristal, uma série de amostras foi tratada termicamente em um forno da marca Lavoisier. As temperaturas de tratamento térmico foram 550, 750, 800, 900 e 1000 °C, com uma taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹ em atmosfera ambiente.

5.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

A caracterização morfológica dos NTs foi primeiramente realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando um equipamento da marca JEOL e modelo 6060 operando em 20 KV, disponível no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFRGS e um microscópio FEI Inspect F50 (SEM-HR) do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) por meio das propostas de números 13251 e 13057.

A preparação das amostras foi realizada de acordo com o tipo de amostra, algumas em pó e outras NTs aderidos ao substrato: Para o caso de NTs em pó, pouca quantidade de material (~3 mg) foi disperso numa fita carbono e fixado sobre o porta amostra do microscópio. No caso dos NTs aderidos ao substrato metálico, a amostra foi diretamente fixada no porta amostra com uma fita carbono.

5.6 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X

A espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX) é uma técnica de microanálise química utilizada para caracterizar a superfície química de matérias. Esta técnica é usada em conjunto com a microscopia eletrônica de varredura (MEV) ou de transmissão (MET). Muitos modelos de MEV e MET possuem detectores de energia dispersiva de raios X permitindo a determinação da composição qualitativa e semiquantitativa das amostras, a partir da emissão de raios X característicos.

A caracterização da composição química de uma amostra pela técnica de EDX baseia-se na detecção de raios X emitidos a partir do bombardeamento de um feixe de elétrons sobre uma área ou volume de uma amostra. Quando um material é bombardeado por um feixe de elétrons, os elétrons mais externos dos átomos são ejetados para níveis mais energéticos. Ao retornarem aos seus estados iniciais, emitem energia no comprimento de onda de raios X. Como a energia dos raios X são características entre os dois estados energéticos da estrutura atômica do elemento, isto permite que a composição elementar do material seja determinada, pelo menos qualitativamente. Neste trabalho, a composição química das amostras foi avaliada por EDX em conjunto com um microscópio eletrônico de varredura modelo JEOL 5800, no Centro de Microscopia da UFRGS, CME-UFRGS.

5.7 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A caracterização morfológica nanoestrutural das amostras foram realizadas pela técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET). As imagens de TEM foram registradas em um microscópio JEOL modelo JEM1200 EXII, operado em 120 KV, disponível no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFRGS e um microscópio JEOL 3010 (TEM-HR) do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) por meio da proposta de número 13233.

Para a análise de MET as amostras foram preparadas por dispersão de poucos miligramas de NTs em acetona à temperatura ambiente. Essa solução foi homogeneizada em ultrassom por 30 min. Duas gotas dessa solução foram depositadas sobre uma tela de Cu (400 *mesh*) revestida com um filme de carbono. A distribuição estatística do comprimento, diâmetro interno e externo, espessura da parede e tamanho dos cristais de Ta₂O₅ e o diâmetro das nanopartículas de NiO foram realizados com o software SigmaScan (versão livre).

5.8 Difração de Raios X

A difração de raios X (DRX) é uma técnica analítica não destrutiva que permite obter informações sobre a estrutura cristalina de sólidos. O fenômeno de difração de raios X consiste basicamente na interação de um feixe de raios X com os átomos de uma célula cristalina, o feixe é refletido sem uma considerável modificação de seu comprimento de onda, mais sim com uma diferença de fase associada ao espaçamento dos átomos. Em 1913 W. H. Bragg e W. L. Bragg

conseguiram desenvolver uma descrição muito simples do fenômeno de difração de raios X, assumindo que logo após da interação do feixe de raios X com os átomos eles interferem construtivamente formando assim o padrão de difração. Esta condição de interferência construtiva é chamada de "lei de Bragg" $n\lambda = 2d \sin\theta$.

A difração de raios X dos NTs foi registada usando um difratometro Philips X'Pert, radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) com $2\theta = 5 - 100^\circ$ com um tamanho de passo de $0,02^\circ$ num intervalo de tempo de 5 s. Medidas de difração de raios X a baixo ângulo (GAXRD) foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), utilizando a linha de feixe XRD2 com $\lambda = 1,50 \text{ \AA}$ (proposta n° 10835). Para a identificação das fases presentes foi utilizado o software Crystallographica Search Match em conjunto com o banco de dados ICSD- PDF2 – International Centre for Diffraction Data.

5.9 Refinamento Rietveld

O refinamento Rietveld é um método utilizado para análise de estruturas cristalinas a partir de dados de difração de nêutrons ou raios X. O método de Rietveld permite realizar refinamento de célula unitária, refinamento de estrutura cristalina, análise de microestrutura, análise quantitativa de fases e determinação de orientação preferencial.

Este método foi desenvolvido por Hugo M. Rietveld durante a década de 60 para caracterização de materiais cristalinos. O método de Rietveld utiliza uma abordagem de mínimos quadrados para refinar um difratograma de raios X teórico até que se enquadre no difratograma experimental.

Para o refinamento Rietveld da estrutura cristalina dos NTs de Ta_2O_5 após o tratamento térmico foi utilizado o software FullProf [168]. Simultaneamente ao refinamento Rietveld, o software FullProf permite determinar o tamanho de cristais através da equação de Scherrer [169, 170].

O grau de cristalinidade (X_C) dos NTs tratados termicamente em diferentes temperaturas foi determinado a partir da razão entre a intensidade da contribuição cristalina e o total da intensidade [171-173].

$$X_C = \frac{\int_0^\infty I_C(s) ds}{\int_0^\infty (I_C(s) + I_A(s)) ds} \quad (26)$$

Onde I_c é a intensidade do padrão de difração de raios X da região cristalina e I_A a região da contribuição amorfa da amostra.

5.10 Área Superficial Específica

As técnicas de adsorção de gás são amplamente utilizadas para determinar a área superficial e a distribuição de tamanho de poro de uma variedade de materiais sólidos. A área superficial específica de um sólido é determinada pela adsorção de uma espécie molecular gasosa à sua superfície. A área ocupada por cada molécula de gás em condições de formação de uma monocamada está diretamente relacionada à área total do sólido.

A classificação dos poros de sólidos é de acordo com o tamanho de seus diâmetros:

- (i) macroporos ($d_p > 50\text{nm}$)
- (ii) mesoporos ($2 \leq d_p \leq 50\text{nm}$)
- (iii) microporos ($d_p < 2\text{nm}$)

Uma isotérmica de adsorção representa a relação, a temperatura constante, entre a pressão parcial de adsorbato e a quantidade adsorvida, no equilíbrio. Esta varia entre zero para $P/P_0 = 0$ e uma quantidade infinita para $P/P_0 = 1$. De acordo com a IUPAC as formas das isotérmicas de adsorção são classificadas em seis grupos [174].

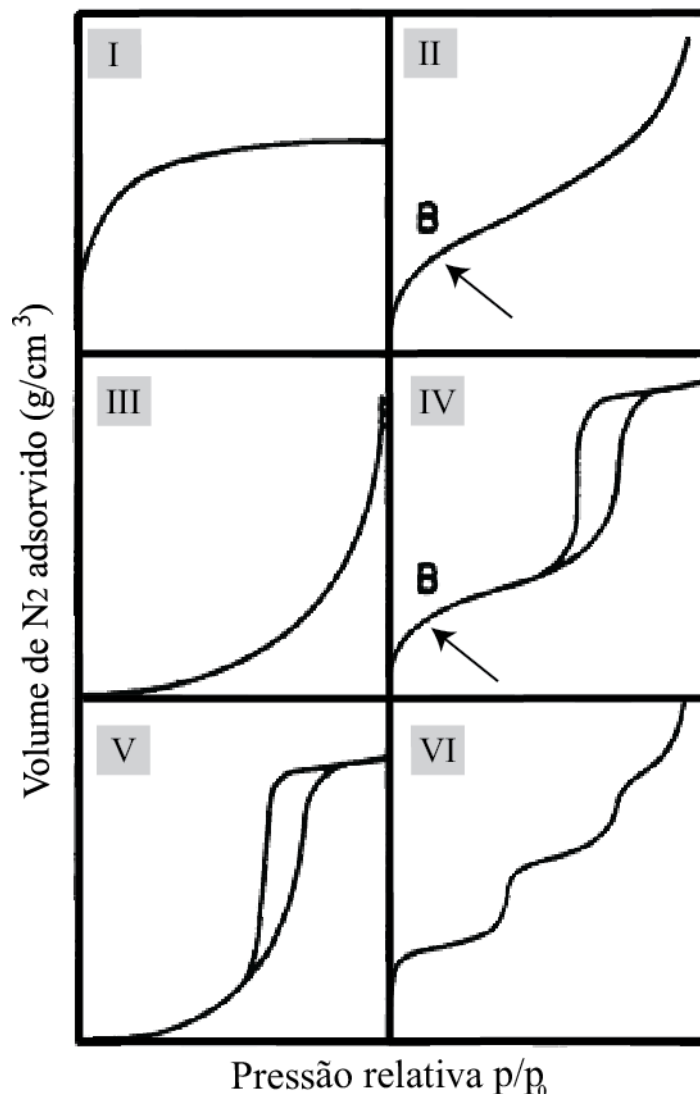


Figura 20. Classificação da IUPAC para isoterma [175].

Grupo I – conhecida também como isotérmica de Langmuir. É uma típica adsorção em sólidos microporosos ($d_p < 2\text{nm}$).

Grupo II – O formato dessa isotérmica é normalmente encontrado em estruturas constituídas por macroporos ($d_p > 50\text{ nm}$).

Grupo III – Isotérmicas desse grupo não são comuns, é típico de um sistema em que as forças de adsorção são relativamente fracas.

Grupo IV – é encontrada em grande parte dos materiais porosos. Para baixos valores de P/P_0 a isotérmica é similar à do grupo II, mas a adsorção aumenta significativamente para valores mais elevados de P/P_0 , onde a condensação capilar ocorre (interior dos poros). A parte inicial dessa isotérmica (IV) é atribuída a uma monocamada-multicamada de adsorção, uma vez que segue o mesmo caminho como a parte correspondente de uma do grupo II.

Grupo V – A isotérmica do grupo V é semelhante à do grupo III, mas ocorre condensação nos poros para valores elevados de P/P_0 .

Grupo VI – Isotermas do tipo VI representam a adsorção gradual da multicamada e estão associadas à adsorção sobre superfícies não porosas uniformes. Estas isotermas são uma variante do tipo II. A altura do degrau representa a formação de uma monocamada completa e para casos mais simples, permanece constante para duas ou três camadas adsorvidas. [174, 175]

Em 1938, Brunauer, Emmett e Teller estenderam o conceito de adsorção de monocamada da isotérmica de Langmuir para a adsorção de multicamadas. Eles descobriram que quando a pressão do gás aumenta, ocorre a formação de camadas sobrepostas às zonas já recobertas, antes de ocorrer à formação de uma monocamada correspondente ao recobrimento total da área superficial [176]. A técnica de adsorção de N_2 , BET, tem sido o método mais usado nos últimos anos como procedimento padrão para o cálculo de tamanho do diâmetro de poros e área superficial. O conceito da teoria de adsorção de multicamadas segue as seguintes hipóteses:

- (a) moléculas de gás fisicamente podem se adsorver sobre um sólido em camadas infinitamente;
- (b) não há interações entre cada camada de adsorção;
- (c) a teoria de Langmuir pode ser aplicada a cada camada.

A equação BET é expressa pela equação 25:

$$\frac{p}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1)P}{V_m C P_0} \quad (27)$$

Onde

V – volume do gás adsorvido a pressão P;

V_m – volume do gás adsorvido na monocamada;

P_0 – pressão de saturação do adsorbato gasoso;

C – constante relacionada exponencialmente com os calores de adsorção e de liquefação do gás.

As medidas de área superficial específica, S_{BET} , dos NTs de Ta_2O_5 foram realizadas de acordo com o método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), utilizando isotérmicas de adsorção-desadsorção de N_2 com um equipamento II TriStar Micromeritics 3020. Para cada medida foi

utilizado 300 mg de amostra. As amostras foram tratadas numa linha de vácuo a 150 °C durante uma noite antes de iniciar as medidas.

5.11 Espectroscopia de Fotoelétrons Induzidos por Raios X

A espectroscopia de fotoelétrons induzida por raios X (XPS) é uma técnica amplamente usada no estudo de superfícies de sólidos e líquidos, permitindo determinar a composição química da superfície. Em essência, esta técnica consiste em iluminar uma amostra com raios X e coletar os fotoelétrons por ela emitidos em um analisador de elétrons, dispositivo esse capaz de resolvê-los em função das respectivas velocidades (energias cinéticas) e de, então, contá-los. Um gráfico de contagem de elétrons *vs* velocidade (corrente *vs* energia cinética) é estabelecido por varredura, geralmente através de um mecanismo de coleta de dados automatizado, e um espectro de XPS é obtido.

Os espectros XPS permitem identificar quantitativamente, em profundidades da ordem de nanômetros e com incerteza de fração centesimal de uma camada atômica, todos os elementos químicos na superfície da amostra (exceto H e He), concentrações relativas e estados de oxidação.

A técnica de XPS está baseada no efeito fotoelétrico descrito por Albert Einstein em 1905.

$$h\nu = E_b + E_c + \phi_a \quad (28)$$

onde $h\nu$ é a energia dos fótons, E_b a energia de ligação de um estado quântico eletrônico, E_c é a energia cinética dos elétrons ejetados e ϕ_a é a diferença entre a energia de vácuo (E_v) e o nível de Fermi na amostra (E_F).

Os diferentes ambientes químicos dos átomos nas amostras induzem uma forte redistribuição das densidades eletrônicas dos elétrons de valência. Essa redistribuição também altera as energias de ligação dos níveis eletrônicos mais internos. Esses desvios nas energias de ligação são denominados deslocamentos químicos, e a partir deles é possível obter informações sobre o ambiente químico dos átomos nas amostras.

As análises de XPS foram obtidas em um equipamento convencional equipado com um analisador hemisférico de alto desempenho de energia SPECSLAB II (Phoibos-Hs 3500 150 analisador, SPECS, 9 canais) e uma radiação não-monocromática de Al K α ($h\nu = 1486,6$ eV) como fonte de excitação, equipamento pertencente ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). Em primeiro lugar, a pressão foi reduzida abaixo de 10^{-8} Torr em uma

pré-câmara, a fim de evitar contaminações no interior da câmara principal. As medidas foram realizadas com pressões inferiores a 10^{-9} Torr através da aplicação de um feixe de raios X de 100 W de potência. Os espectros foram registrados com uma energia de passo de 50 eV, enquanto que os sinais atômicos selecionados foram adquiridos com 20 eV de energia de passo. Nos espectros, as posições dos picos foram corrigidos em relação à energia de ligação do carbono, C1s, fixado em 285,0 eV. Para o tratamento dos espectros adquiridos foram utilizados os pacotes de software CasaXPS.

5.12 Espectroscopia UV-Vis

A espectroscopia na região UV-Vis do espectro eletromagnético foi utilizada para caracterizar as bandas de absorção e espalhamento de luz das amostras. Com esta técnica foi possível avaliar o *band gap* dos NTs em diferentes temperaturas e tempos de tratamento térmico. Os espectros foram registrados em um espectrofotômetro Varian Cary 5000 UV-Vis utilizando uma esfera integradora para o modo reflectância difusa, equipamento pertencente ao laboratório de *Óptica e Laser* do IF-UFRGS.

5.13 Fotogeração de Hidrogênio

5.13.1 Considerações Gerais

A atividade fotocatalítica dos nanotubos de Ta₂O₅ foi avaliada pela fotogeração de hidrogênio a partir da fotólise da água pura ou numa solução aquosa de etanol quando necessário. O etanol utilizado foi adquirido da empresa Synth com grau de pureza de 95 %.

A reação fotocatalítica foi conduzida num reator de quartzo de parede dupla (maiores detalhes seção 5.13.3). Uma solução contendo NTs de Ta₂O₅ e água foi inserida no reator e homogeneizada em ultrassom por 30 min antes das reações. Após essa etapa, a solução foi borbulhada com argônio analítico 5.0 por 10 min com o objetivo de remover qualquer tipo de gás dissolvido na solução. Em seguida o reator com a solução foi desairado numa linha de vácuo/Ar para remover oxigênio e CO₂ presente da atmosfera.

5.13.2 Simulador Solar

O simulador solar utilizado nesse trabalho foi desenvolvido durante a realização dessa tese de doutorado pelo laboratório L₃Fnano. A Figura 21 mostra uma foto do sistema composto por simulador solar, reator fotoquímico, agitador magnético e mangueiras de circulação d' água. Como fonte de iluminação foi utilizada uma lâmpada Xe/Hg de 240 W de potência da marca Cermax, a qual emite também no infravermelho. Assim, para evitar aquecimento do reator utilizou-se circulação de água através das paredes mantendo a solução fotocatalítica constante a 25 °C por um banho termostático da marca Thermo-Noslab RTE7.



Figura 21. Simulador solar equipado com uma lâmpada de Xe/Hg.

5.13.3 Configuração do Reator Fotocatalítico

O reator fotocatalítico foi desenvolvido durante a realização dessa tese de doutorado pelo laboratório L₃Fnano em parceria com o laboratório de vidros do Instituto de Física da UFRGS. A Figura 22 mostra uma foto do reator utilizado nas reações fotocatalíticas. Todo o reator é fabricado com quartzo e tem paredes duplas, por onde circula-se água com finalidade de controlar a temperatura da solução fotocatalítica durante os experimentos. O volume

máximo do reator é de 18 mL. As partes indicadas pelas setas vermelhas A e B são válvula com septo e engate rápido para água, respectivamente.

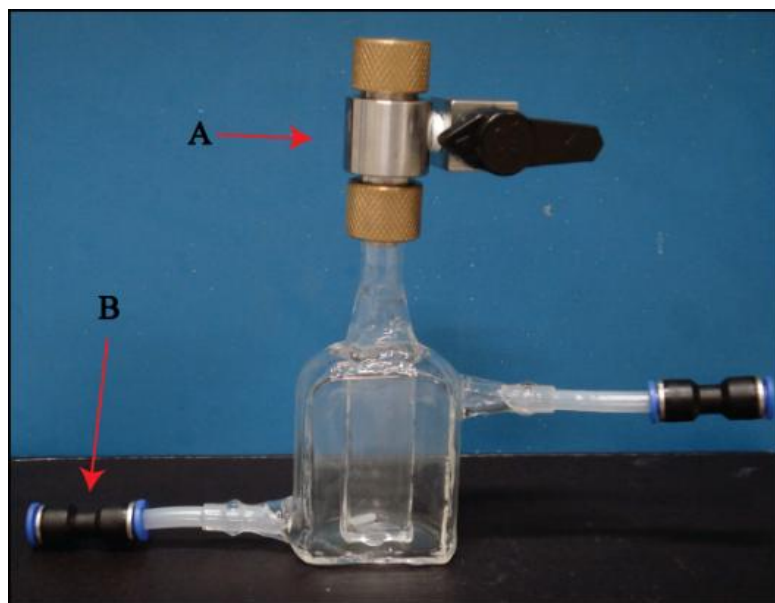


Figura 22. Reator de fotólise desenvolvido para realização dos experimentos de fotogeração de H_2 .

5.13.4 Eficiência Quântica Aparente

A eficiência quântica aparente da reação fotocatalítica para geração de H_2 foi avaliada pela razão entre o número de moléculas fotogeradas de H_2 e o número de fótons absorvidos.

Para quantificar o a intensidade do fluxo de fótons emitido pela lâmpada do sistema de iluminação no comprimento de onda 254 nm, nós utilizamos a técnica de actinometria. A actinometria foi realizada com a seguinte metodologia:

Inicialmente, foram preparadas em três balões volumétricos de 50 mL de volume máximo (balões 1, 2 e 3), soluções contendo 3 mL de acetato de sódio 1 M (CH_3COONa), 3 mL de orto-fenantrolina 0,1 % ($C_{12}H_8N_2$) e 1 mL de fluoreto de amônia 1 M (NH_4F). Cada balão volumétrico contendo essa solução foi recoberto com papel alumínio para evitar interferência luminosa do meio.

Balão volumétrico 1: No balão volumétrico 1 já contendo 3 mL de acetato de sódio 1 M, 3 mL de orto-fenantrolina 0,1% e 1 mL de fluoreto de amônia 1M, foi colocado 10 mL de ferrioxalato de potássio sem exposição a iluminação e guardado para ser o branco da reação.

Balão volumétrico 2: Na etapa seguinte, foram colocados 10 mL de ferrioxalato de potássio no reator de fotólise de quartzo e exposto em frente à lâmpada equipada com um filtro 254 nm de ± 10 nm FWHM (Newport) e irradiada por 60 segundos. Essa etapa foi realizada para que ocorra a fotodecomposição do ferrioxalato de potássio, onde Fe^{3+} é fotoreduzido em Fe^{2+} . Após isso, esses 10 mL foram colocados no balão volumétrico 2 já contendo a solução de 3 mL de acetato de sódio 1 M, 3 mL de orto-fenantrolina 0,1 % e 1 mL de fluoreto de amônia 1M. O ferro (II) produzido pela fotodecomposição do ferrioxalato de potássio é quantificado através da formação de um complexo com a orto-fenantrolina presente, formando fenontrolina ferrosa $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$.

Para determinar a eficiência quântica aparente do nosso sistema, uma solução fotocatalítica foi preparada com NTs de Ta_2O_5 e irradiada por 2,5h com o simulador solar equipado com um filtro de 254 nm. Foi considerado que 100 % dos fótons que atingiram a superfície dos NTs foram absorvidos. Essa aproximação é válida devido aos NTs apresentarem diâmetro de ~ 100 nm e comprimento de $\sim 4,6$ μm [177].

Balão volumétrico 3: Na etapa final, ou seja após 2,5 h de fotólise, repetimos a mesma etapa do balão volumétrico 2, para verificarmos se há alguma variação com o tempo, na emissão de fótons pela lâmpada de Xe/Hg. Após o término dessas etapas, foram realizadas medidas de absorvância de UV/Vis das soluções dos balões volumétricos 1, 2 e 3. Usando a absorvância dessas soluções calculou-se a intensidade do fluxo de fótons emitidos pela lâmpada no comprimento de onda 254 nm, equação 16.

$$N_{hv}(\text{quanta cm}^{-3}\text{S}^{-1}) = \frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{\phi} \quad (16)$$

Onde ϕ representa o rendimento quântico da fotodecomposição de Fe^{3+} para Fe^{2+} que tem valor de 1,21 (moléculas de Fe^{2+} /quanta). A quantidade de íons de $[\text{Fe}^{2+}]$ é determinada pela equação 29.

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{\text{Abs}(510 \text{ nm}) \times V_1 \times V_3}{10^3 \times V_2 \times l \times \epsilon(510 \text{ nm})} \quad (29)$$

onde,

$[\text{Fe}^{2+}]$ = Quantidade de íons Fe^{2+} formados durante a irradiação;

$\text{Abs}_{(510\text{nm})}$ = absorvância (em 510 nm) da solução actinométrica irradiada por 60 s;

V_1 = volume total da solução de ferrioxalato de potássio irradiado por 60 s (10 mL);

V_2 = volume total da solução actinométrica (17 mL);

V_3 = volume da alíquota retirada da solução de ferrioxalato de potássio após a irradiação (10 mL);

l = caminho ótico da cubeta utilizada para a medida de absorbância (1,0 cm);

$\epsilon_{(510\text{ nm})}$ = coeficiente de extinção do complexo de $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ para 510 nm ($11100\text{ Lmol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$);

t = tempo de irradiação.

A eficiência quântica aparente (Φ_{ap}) do sistema fotocatalítico foi calculada de acordo com a seguinte equação:

$$\Phi_{ap} = \frac{2 \times N_{mols} (\text{mols} \times \text{s}^{-1})}{N_{hv} (\text{quanta } \text{cm}^{-3} \text{s}^{-1})} \quad (11)$$

Onde,

Φ_{ap} = eficiência quântica aparente;

N_{mols} = números de mols de H_2 fotogerados por unidade de tempo;

N_{hv} = número de fótons absorvidos por unidade de tempo.

5.13.5 Sputtering de NPs de Ni Como Cocatalisador

Com o objetivo de aumentar a atividade fotocatalítica dos NTs de Ta_2O_5 foram depositadas NPs de Ni sobre a superfície dos NTs de Ta_2O_5 por *sputtering*. A deposição das NPs Ni foi realizada em uma máquina de *sputtering* fabricada no laboratório L3Fnano. Para a deposição das nanopartículas sobre os NTs em pó, foi desenvolvido um sistema de agitação mecânico ressonante *in situ* para homogeneizar o carregamento das NPs sobre os NTs [178].

Inicialmente a câmara de vácuo da máquina de *sputtering* foi evacuada a 4×10^{-6} mbar, para remover qualquer tipo de oxigênio do meio. Utilizou-se um alvo de Ni (99,99 % de pureza) para a deposição. A pressão de trabalho de argônio foi de 4×10^{-4} mbar à temperatura ambiente, com uma corrente elétrica e tensão de 390 mA e 385 V, respectivamente, por

diferentes tempos de deposição. Logo após a deposição os NTs foram colocados num forno para oxidar as NPs de Ni a 380°C por 2h com uma taxa de aquecimento de 5°C/mim.

5.13.6 Quantificação dos Gases Gerados

Os produtos gasosos da reação fotocatalítica foram quantificados por cromatografia em fase gasosa à temperatura ambiente em um cromatógrafo modelo Agilent 6820 GC com uma coluna Porapak Q. 80/100 Mesh. Os gases gerados foram analisados simultaneamente com um detector de condutividade térmica (TCD) e detector de ionização de chama (FID). Argônio foi utilizado como gás de arraste no cromatógrafo. Os gases gerados foram medidos num intervalo de tempo de 30 min. Utilizando uma seringa com válvula modelo Sample Lock Syringe Hamilton, de volume máximo de 100 µL, onde foi injetada a quantidade de 50 µL em intervalos de tempo de reação de 30 min.

Para a calibração dos gases gerados, foram utilizados padrões de H₂, CO, CO₂, CH₄, C₂H₄ e C₂H₆ adquiridos da empresa *White Martins*. A calibração do cromatógrafo foi realizada pela injeção de uma quantidade conhecida de cada gás. Com os resultados da integral da área correspondente ao sinal característico gerado de cada gás, foi construído um gráfico, onde tiramos as informações da calibração.

CAPÍTULO 6. SÍNTESE DE NANOTUBOS DE Ta₂O₅ POR ANODIZAÇÃO

6.1 Introdução

A escolha da metodologia de síntese de um semicondutor é fundamental para um bom desempenho do material numa aplicação fotocatalítica. O controle da forma e geometria de um fotocatalisador nanoestruturado pode favorecer na aplicação pelo aumento da área de superfície, sítios ativos e textura de superfície. A técnica de anodização é uma ferramenta poderosa que permite a síntese de nanoestruturas auto-organizadas de óxido de tântalo a partir do tântalo metálico com geometria nanoporosa ou nanotubular.

A anodização de Ta metálico em eletrólitos concentrados de ácido sulfúrico e fluorídrico, com ou sem aditivos orgânicos, tais como etileno glicol (EG) e dimetil sulfóxido (DMSO), permite a fabricação de nanotubos com uma grande relação de aspecto de nanotubos de Ta₂O₅. Recentes trabalhos têm reportado que a anodização de Ta metálico em uma solução eletrolítica com altas concentrações de flúor em H₂SO₄ resultou na formação de NTs de Ta₂O₅ frestanding, ou seja, NTs fracamente ou parcialmente aderidos ao substrato metálico [98].

Como foi apresentada no capítulo 3 a formação de NTs de Ta₂O₅ preferencialmente tem sido formada por anodização em eletrólitos ácidos a temperatura ambiente. A concentração de flúor e a temperatura do eletrólito são características fundamentais no processo de crescimento de um óxido anódico sobre a superfície de um metal, pois a taxa de oxidação e dissolução eletroquímica são quem ditam a morfologia como comprimento e diâmetros na formação dos nanotubos pela anodização.

Neste sentido, a otimização dos parâmetros de anodização são fundamentais para a formação de uma estrutura desejada, ou seja, controle da morfologia e dimensões da nanoestrutura. Pensando nisso, o controle da taxa de dissolução e oxidação na formação de NTs foi objeto de estudo nesse capítulo. O controle da razão entre a dissolução e oxidação foi através do controle da temperatura do eletrólito no processo de crescimento do óxido anódico pela técnica de anodização.

6.2 Resultados e Discussões

6.2.1 Síntese de Nanotubos de Ta_2O_5 a Temperatura Ambiente

A síntese dos NTs de Ta_2O_5 foi realizada pela anodização de discos de tântalo metálico de 30 mm de diâmetro e 0,25 mm de espessura com 99,99 % de pureza. O eletrólito da solução de anodização foi composto por H_2SO_4 + 1% vol. HF + 4% vol. H_2O a temperatura ambiente ($\sim 25^\circ C$). O potencial anódico aplicado foi de 50 V.

A formação dos NTs de Ta_2O_5 foi monitorada em tempo real pela curva de densidade de corrente (j) em função do tempo de anodização. A Figura 23 mostra a curva j para a anodização de Ta em temperatura ambiente por 1200 s.

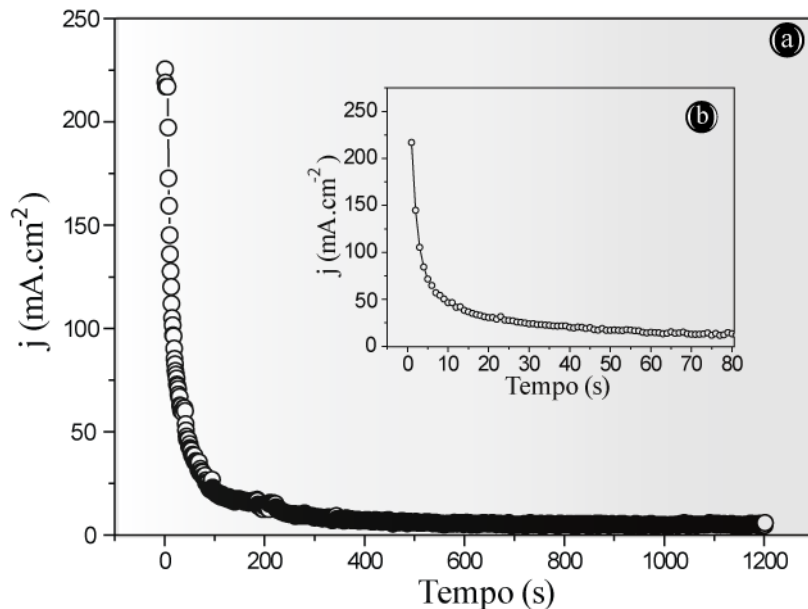


Figura 23. Densidade de corrente (j) em função do tempo de anodização.

Inicialmente ($t < 5$ s), a Figura 23b mostra uma brusca queda na densidade de corrente j , que é atribuída à formação de uma densa camada de óxido barreira de Ta_2O_5 [98, 159, 160]. A formação desse óxido barreira é devido à oxidação do tântalo metálico no início da reação.

A abrupta queda na densidade de corrente (225 mA para 70 mA em ~ 5 s) é consequência da baixa condutividade elétrica do óxido de Ta_2O_5 recém formado. Após essa etapa o Ta_2O_5 formado começa a se dissolver devido à presença de íons de F na solução de acordo com a equação 25, levando a formação de nanoporos no óxido [150, 151].

A fim de manter o processo de oxidação ativo, íons de O²⁻, OH⁻, Ta⁵⁺ e F⁻ se movem através da camada de óxido barreira. Desta forma a densidade de corrente elétrica subsequentemente reduz para um valor mínimo (~7 mA), correspondente à fase inicial da formação de NTs. Em seguida, a densidade de corrente fica constante indicando o equilíbrio entre a formação e a dissolução do óxido anódico.

A morfologia dos NTs de Ta₂O₅ foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As imagens de MEV (Figura 24) mostram que a anodização de Ta metálico por 20 min resultou em NTs com comprimentos de 2,5 µm alinhados verticalmente com o substrato metálico. Além disso, a Figura 24 mostra que em algumas regiões os NTs estão se soltando espontaneamente do substrato de Ta, deixando nanoporos impressos sobre o substrato. Desta forma, os NTs formados sob essas condições são parcialmente aderidos ao substrato de Ta, impossibilitando o uso como NTs aderidos ou soltos (em forma de pó).

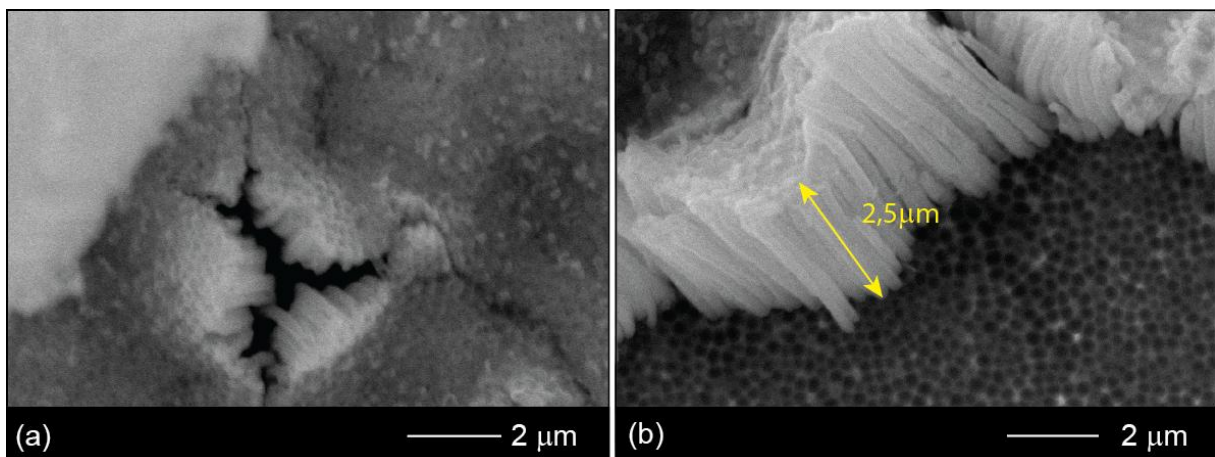


Figura 24. Imagens de MEV de NTs Ta₂O₅ preparados num eletrólito H₂SO₄ + 1%vol. de HF + 4%vol. H₂O a 50V à 25 °C: (a) imagem vista do topo e (b) vista lateral.

Assim, a fim de estudar a aderência dos NTs formados pela anodização, foram realizados experimentos em diferentes temperaturas de eletrólito.

6.2.2 Efeito da Temperatura do Eletrólito na Formação de NTs de Ta₂O₅

A anodização de tântalo metálico pode ser afetada por vários parâmetros, tais como a concentrações de HF [160], H₂O [153], H₂SO₄ [150, 151], tensão aplicada [161], natureza do eletrólito (ácido ou orgânico) [97], tempo de anodização [159] e temperatura do eletrólito [97].

Trabalhos recentes sobre anodização de metais tem sugerido que o comportamento da curva de corrente (j) permite revelar os estágios de formação de NTs [121, 160, 179, 180]. Tipicamente três estágios podem ser identificados pela densidade da curva de corrente na formação de NTs:

- (i) No estágio inicial, uma abrupta queda na intensidade da densidade de corrente corresponde à formação de uma densa camada de óxido barreira. Nessa etapa, para manter o processo de oxidação ativo, uma mobilidade iônica de O^{2-} e OH^- na interface óxido/eletrólito ocorre devido a um intenso campo elétrico externo aplicado. Dentro da camada barreira o campo elétrico rapidamente diminui devido a maior constante dielétrica do óxido.
- (ii) Na região mais baixa da curva j (após poucos segundos de anodização), a camada barreira é suficientemente fina para a migração de íons de F^- na interface eletrólito/óxido, iniciando a dissolução do óxido e levando a formação de uma alta densidade de nanoporos na interface.
- (iii) A intensidade de \vec{E} é intensificada nos nanoporos fazendo que eles cresçam na vertical, dando origem a estrutura nanotubular (isso ocorre quando a curva j fica constante). Ainda mais, a competição entre oxidação e dissolução é a chave para a formação de NTs. A condição “ideal” esta relacionada com os parâmetros de anodização; como natureza do eletrólito e potencial de anodização.

Nosso interesse aqui é estudar o efeito da temperatura do eletrólito na formação dos NTs de Ta_2O_5 . Para isso, foram realizadas anodizações de uma série de amostras num eletrólito contendo $H_2SO_4 + 1\% \text{ vol. HF} + 4\% \text{ vol. H}_2O$ a um potencial sempre constante de 50 V em diferentes temperaturas 0, 10, 20, 30, 40 e 50 °C.

A Figura 25 mostra o comportamento das curvas j em função de t durante a anodização em diferentes temperaturas de eletrólitos. Inicialmente (estágio I), para todas as temperaturas as curvas j mostram uma queda acentuada devido à formação de um denso óxido barreira, semelhante ao que já havíamos observado na anodização em 25 °C (Figura 23).

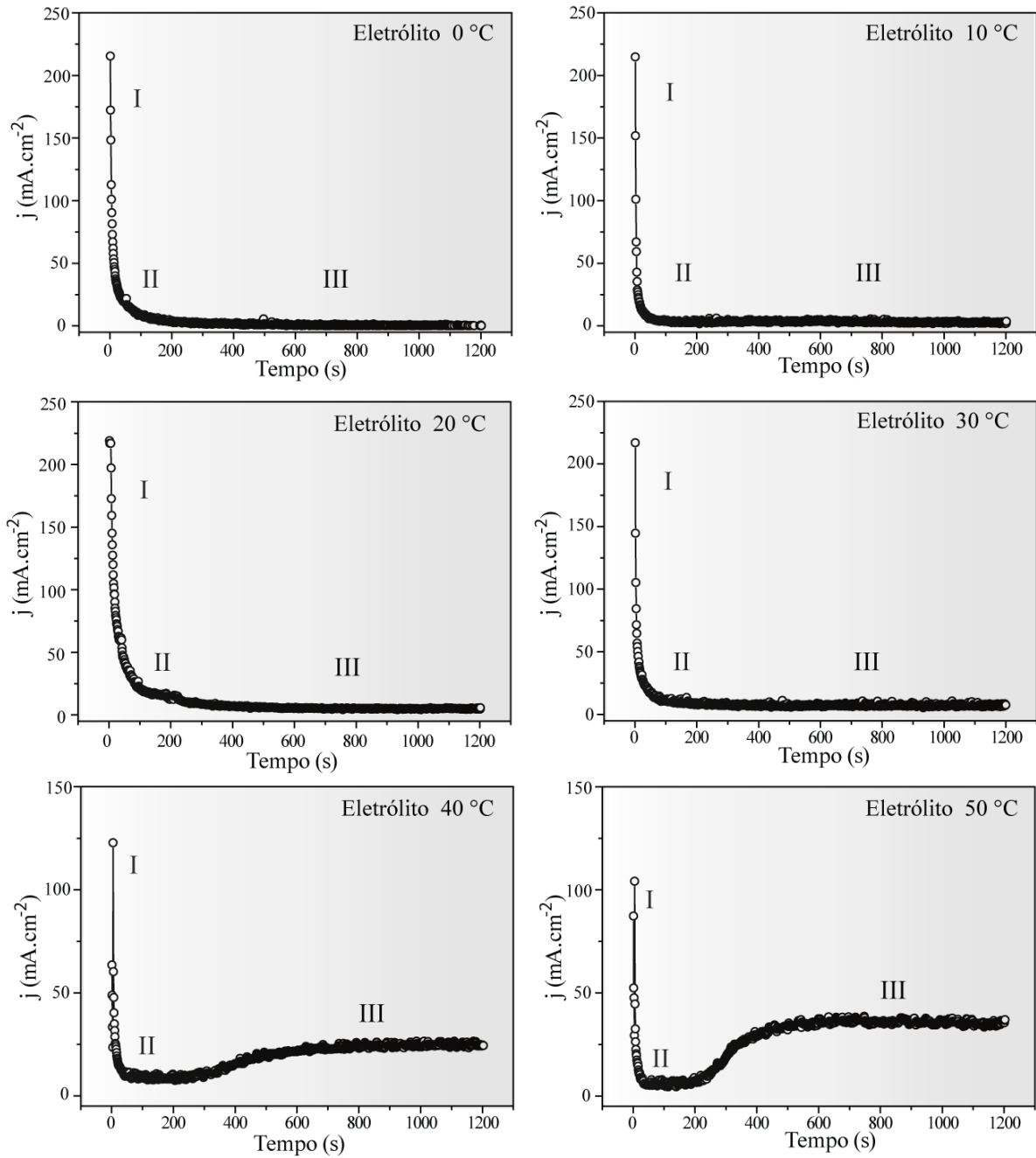


Figura 25. Curvas de densidade de corrente para anodização de Ta a 50 V para temperaturas de eletrólito variando de 0-50 °C por 1200 s.

No estágio subsequente (II), inicia-se a formação de pequenos nanoporos (*pits*) na interface entre o óxido/eletrólito devido à presença de íons de F^- , que permitem a passagem de íons de O^{2-} , OH^- , Ta^{5+} e F^- através do óxido [121, 159, 179]. No estágio III, a j permanece constante, indicando um equilíbrio entre a oxidação e a dissolução. Para os casos de anodização a 0, 10, 20 e 30 °C, as curvas da densidade da corrente mantiveram-se constante a ~ 1, 3, 5 e 7 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, respectivamente. No entanto, para temperaturas do eletrólito de 40 e 50

°C, as curvas j aumentaram com o aumento da temperatura e manteve-se constante em valores elevados da ordem de 30 e 50 mA.cm⁻², respectivamente.

Um trabalho recente mostrou que variando a concentração de HF no eletrólito sob condições isotérmicas, foi possível prever pelo comportamento da curva j a formação de NTs aderidos ou soltos do substrato [160]. Neste trabalho os autores observaram que quando j se tornava constante entre 30 e 50 mA, os NTs se soltavam do substrato, enquanto que se j ficasse constante abaixo de 25 mA os NTs eram mais aderidos ao substrato. O desprendimento dos NTs foi atribuído à utilização da alta concentração de HF, resultando num alto aumento da condutividade iônica na interface eletrólito/óxido e consequentemente numa alta taxa de dissolução e oxidação. O aumento da condutividade iônica resultou na incorporação de espécies de TaF₅ entre o óxido e o substrato de Ta (óxido contaminado). A maior incorporação de TaF₅ na base dos NTs foi responsável pelo desprendimento dos NTs do substrato.

No caso do presente trabalho, nós atribuímos o aumento gradual de j pelo aumento da temperatura do eletrólito. Este efeito sugere que o aumento da temperatura do eletrólito proporciona uma maior condutividade iônica na interface eletrólito/óxido, consequentemente aumentando a concentração de TaF₅ na interface substrato/óxido (contaminado), proporcionando maior estresse entre os NTs e o substrato, levando o desprendimento dos NTs. Além disso, o aumento da temperatura do eletrólito alterou a cinética de formação dos NTs de Ta₂O₅, quer dizer, quanto maior a temperatura do eletrólito, maior foi à taxa de oxidação e dissolução do óxido.

A Figura 26 mostra as imagens de MEV dos NTs de Ta₂O₅ produzidos por anodização nas temperaturas de eletrólitos variando de 0 a 50 °C. Os comprimentos dos NTs gradualmente aumentaram de 1,3 para 4,6 μm quando a temperatura do eletrólito aumentou de 0 para 50 °C, respectivamente. No entanto, o aumento da temperatura do eletrólito de 0 para 50 °C produziu uma diminuição no diâmetro dos NTs de 143 nm a 90 nm.

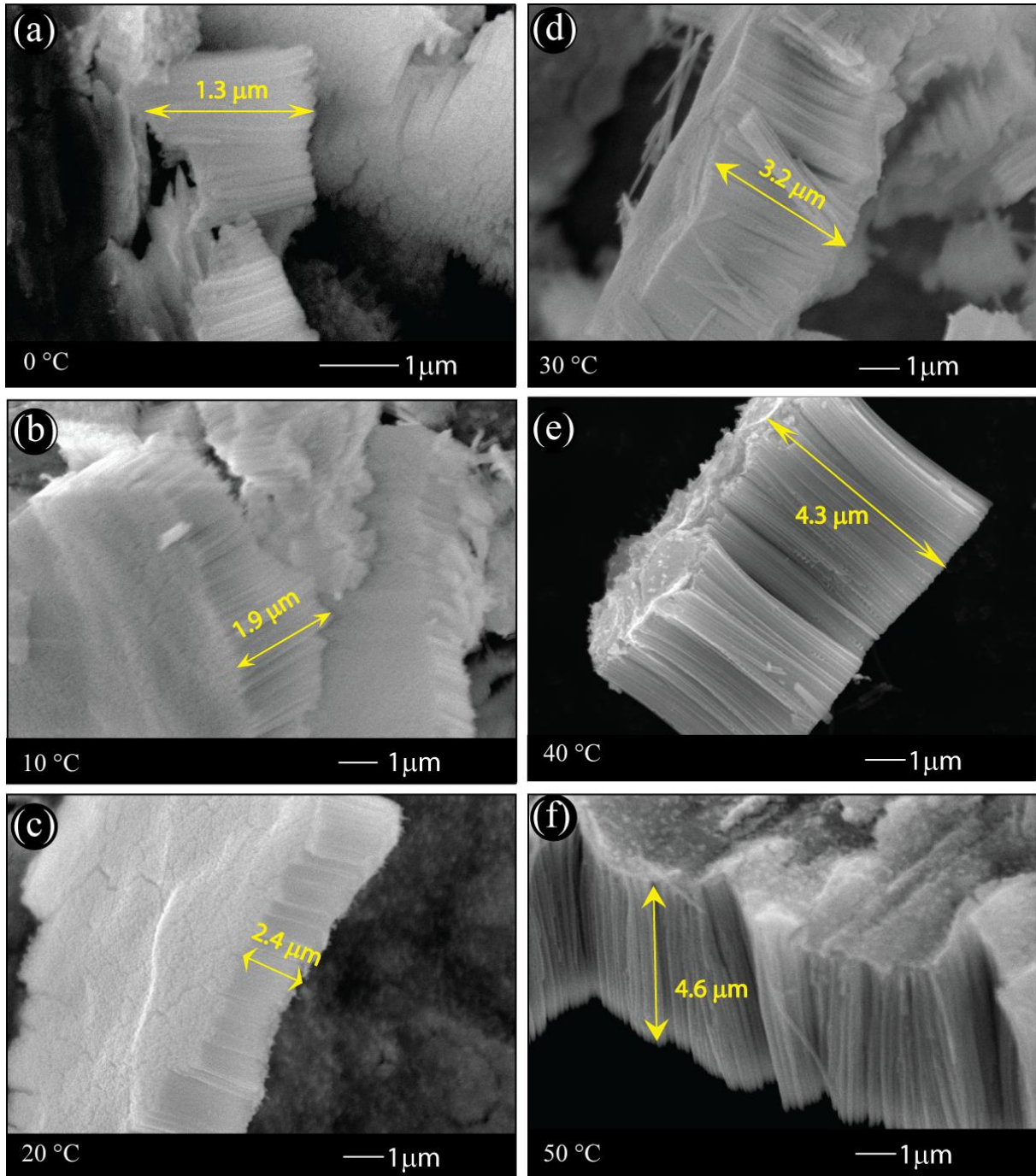


Figura 26. Imagens de MEV dos NTs de Ta_2O_5 preparados por anodização a 50 V em diferentes temperaturas de eletrólitos: (a) 0 °C, (b) 10 °C, (c) 20 °C, (d) 30 °C, (e) 40 °C e (f) 50 °C.

Trabalhos recentes mostram que em eletrólitos orgânicos, por exemplo, EG, DMSO ou glicerol, a formação de NTs de Fe_2O_3 [181] e TiO_2 [182] tem uma relação direta entre a temperatura do eletrólito com o comprimento e o diâmetro dos NTs. Em ambos os casos, o comprimento e o diâmetro dos NTs aumentaram com o aumento da temperatura do eletrólito. Os autores sugerem que o efeito predominante está relacionado com a mobilidade iônica de flúor que pode ser regulada pela característica do eletrólito, por exemplo, condutividade

iônica. No entanto, Xie e coautores observaram que para altas concentrações de F^- e elevada temperatura de eletrólito, os NTs formados tem uma relação oposta para as dimensões do diâmetro e comprimento. Com o aumento da temperatura o diâmetro dos NTs diminuiu enquanto o comprimento aumentou [183].

Os resultados aqui encontrados para o comprimento e diâmetro dos NTs Ta_2O_5 seguiram uma mesma tendência ao que foi observado para a anodização de Ti em temperaturas elevadas [183]. A explicação para a diminuição do diâmetro e o aumento do comprimento dos NTs de Ta_2O_5 a temperaturas de eletrólitos mais elevadas pode estar associada com a cinética de oxidação/dissolução no estágio inicial da formação do óxido de tântalo, pois é esperada uma maior dissolução e oxidação com o aumento da temperatura do eletrólito [183].

A Figura 27 mostra a relação entre o comprimento e o diâmetro dos NTs de Ta_2O_5 com a temperatura do eletrólito.

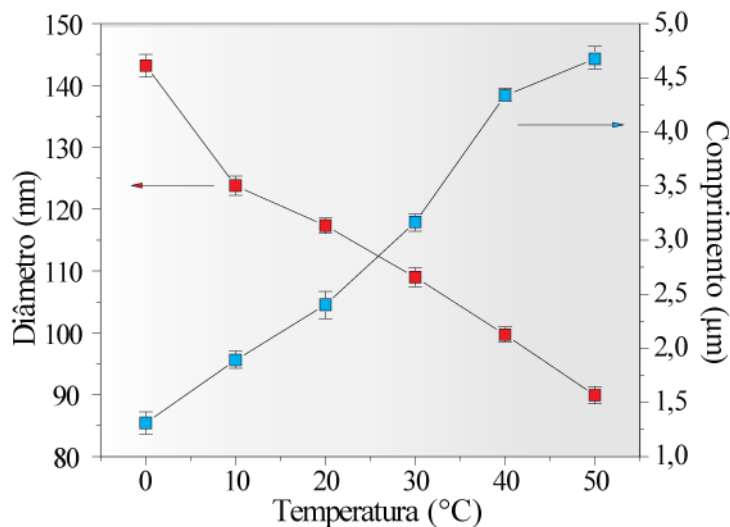


Figura 27. Efeito da temperatura do eletrólito sobre o diâmetro e comprimento dos NTs.

A variação do comprimento e diâmetro dos NTs de Ta_2O_5 com a temperatura do eletrólito esta relacionada com a cinética de dissolução e oxidação na formação dos NTs. No caso apresentado aqui, a velocidade de formação dos NTs aumenta com o aumento da temperatura do eletrólito. Quanto maior a temperatura do eletrólito, maior é a dissolução e oxidação do óxido barreira. Assim, devido a maior cinética de formação, uma elevada densidade de poros é formada na superfície do óxido.

À medida que a ação do campo elétrico nos poros é preferencial, os diâmetros dos poros vão aumentando com o aumento do tempo de anodização, até que o tamanho do diâmetro dos poros vizinhos seja limitado pelas paredes adjacentes, à semelhança do que foi observado para nanoporos de alumina obtidos por anodização [184]. Assim, a mais alta temperatura de eletrólito os diâmetros dos NTs ficam menores devido ao elevado número de poros criados no início do processo. Por outro lado, em mais baixa temperatura de eletrólito, devido ao menor número de poros gerados no início do processo de anodização, os NTs ficam com diâmetro de poro maior. Além disso, como o eletrólito desempenha um papel crucial na cinética de dissolução do óxido na anodização, a natureza ácida do H₂SO₄ pode alterar o comportamento de oxidação/dissolução do processo de anodização realizada neste trabalho. Estes resultados estão de acordo com os apresentados por Xie para o caso dos NTs de TiO₂ em temperatura de eletrólito elevada e com alta concentração de flúor [183].

6.2.3 Aderência dos NTs de Ta₂O₅ ao Substrato

A anodização em temperaturas mais altas de eletrólitos também reduziu a aderência dos NTs Ta₂O₅ com o substrato de Ta. A Figura 28 mostra as imagens de microscopia óptica das amostras anodizadas em diferentes temperaturas de eletrólito 0, 10, 20, 30, 40 e 50 °C. Os testes de aderência foram realizados colando-se uma fita adesiva transparente na superfície da região anodizada. Em seguida, essa fita foi levantada de forma a retirar os NTs do substrato metálico. Esse teste será chamado de teste da fita (TF).

A microscopia óptica mostrou que nas temperaturas de eletrólito de 0, 10 e 20 °C a superfície da região anodizada apresenta-se lisa. O TF mostrou que os NTs formados nessas temperaturas são bem aderidos ao substrato, não grudando na fita adesiva como mostrado na Figura 28. No entanto, quando a temperatura do eletrólito foi elevada para 30 °C, os NTs começaram a se desprender do substrato de Ta espontaneamente, ver setas vermelhas na Figura 28. Além disso, o TF mostrou que os NTs nessa condição de anodização soltaram deixando a fita adesiva levemente opaca. Para os NTs formados a temperaturas de 40 e 50 °C o desprendimento dos NTs foi mais claramente observado. As regiões de coloração branca e opacas indicadas pelas setas vermelhas mostram que os NTs se soltam do substrato espontaneamente sem precisar qualquer tipo de agente externo. Como pode ser visto para o caso do eletrólito a 50 °C, os NTs estão totalmente soltos em forma de placas. Ainda mais, ao

realizar o TF sobre essas amostras, a fita ficou totalmente opaca, indicando que os NTs foram completamente transferidos para a fita adesiva.

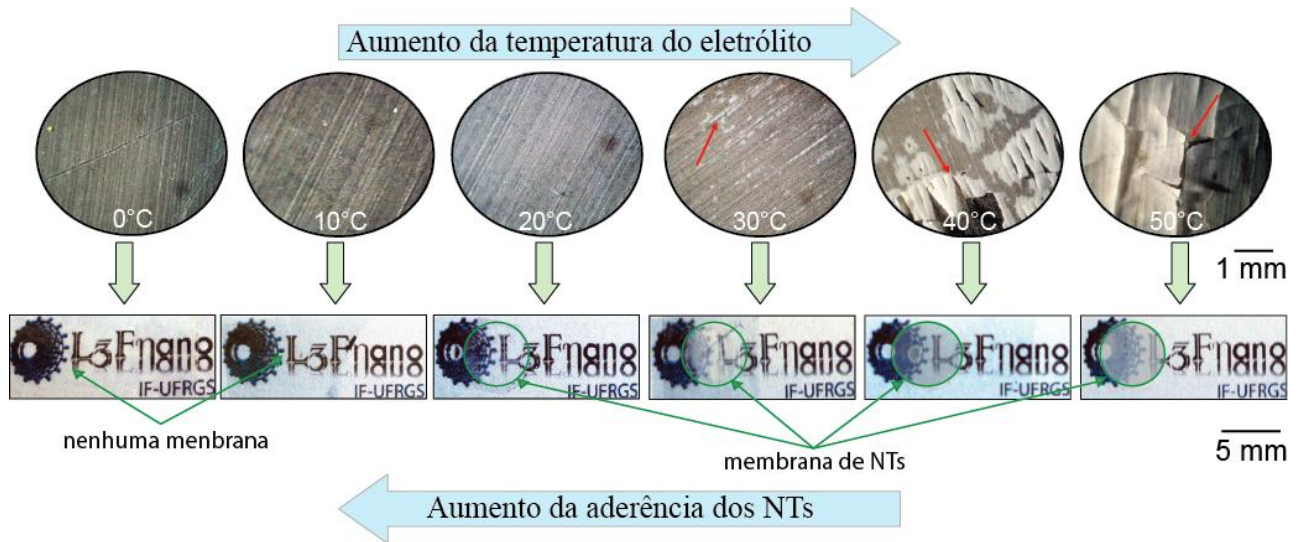


Figura 28. Primeira linha: imagens de microscopia ótica dos NTs de Ta_2O_5 preparados por anodização a 50 V e nas temperaturas de eletrólitos, 0 a 50 °C. Segunda linha: teste da aderência dos NTs pelo teste da fita adesiva.

A otimização das condições de anodização pela temperatura do eletrólito proporcionou a formação de NTs aderidos ou totalmente soltos do substrato Ta. Para o caso da formação de NTs a temperatura de eletrólito de 50 °C, os NTs foram retirados do substrato ainda no reator de anodização apenas com um leve jato de água destilada de uma piceta.

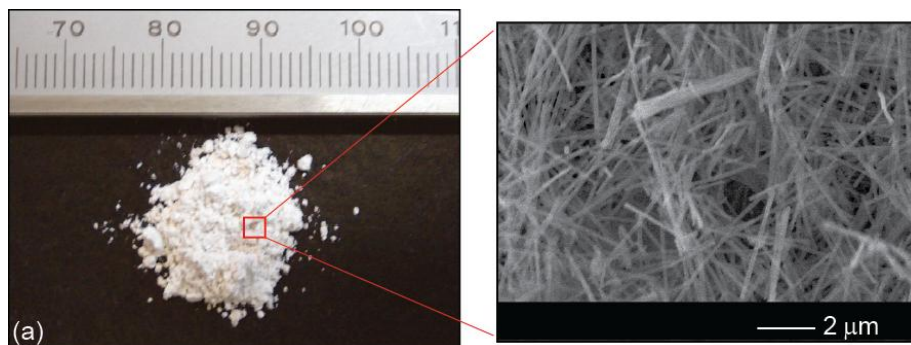


Figura 29. (a) microscopia ótica e (b) MEV dos NTs de Ta_2O_5 soltos, preparados por anodização em 50V em 50 °C.

As Figura 29a,b mostram as imagens de microscopia ótica e eletrônica, respectivamente, dos NTs em forma de um pó branco obtido num eletrólito a 50 °C. Nessa condição de anodização, foi possível obter uma taxa de produção de NTs de $15,8 \text{ mg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$. Para este método de síntese de NTs de Ta_2O_5 pelo controle da temperatura do eletrólito foi requerido um depósito de patente no INPI [185].

Capítulo 6. Síntese de Nanotubos de Ta_2O_5 por Anodização

O processo de produção de nanotubos de óxido de tântalo foi objeto de uma patente depositada no ano de 2011, INPI-0000221109247782 [185]. O nosso invento consiste em um novo método de controle do diâmetro, tamanho e aderência dos nanotubos, e produto obtido a partir do processo de anodização.

A principal vantagem do presente invento consiste em um novo processo de formação e controle da nanoestrutura formada a partir da anodização. Pela primeira vez, através do controle da temperatura do eletrólito, foi possível ajustar os parâmetros das dimensões dos nanotubos de óxido de tântalo como diâmetro e comprimento, possibilitando a formação das nanoestruturas com duas geometrias; aderidos ou livres do substrato metálico, sem aumentar ou diminuir a concentração de ácido do eletrólito, como reportado pela literatura [160]. Ainda mais, essa nova tecnologia permitiu obter nanotubos em pó, o que tornou-o um fotocatalisador de alta eficiência para a fotoprodução de hidrogênio comparado com a mesma espécie de fotocatalisador aderido ao substrato. Além disso, pela primeira vez foi possível utilizar nanotubos em forma de pó para a fotogeração de hidrogênio obtidos pela anodização. Maiores detalhes sobre a eficiência na fotogeração de hidrogênio será discutida no capítulo 8.

6.3 Conclusões

A anodização de tântalo metálico num eletrólito de $H_2SO_4 + 1\% \text{ vol. HF} + 4\% \text{ vol. } H_2O$ a 50 V durante 20 min em temperatura ambiente ($\sim 25^\circ \text{ C}$) levou a formação de NTs parcialmente aderidos ao substrato de tântalo metálico. A síntese dos NTs Ta_2O_5 foi otimizada pelo ajuste da temperatura do eletrólito durante anodização. Os resultados mostraram que quando a temperatura do eletrólito de anodização aumentou de 0 para 50° C a aderência dos NTs torna-se suficientemente baixa facilitando a remoção dos NTs a partir do substrato de Ta. Assim foi possível obter NTs em forma de pó numa taxa de produção de $15,8 \text{ mg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ controlando a temperatura do eletrólito. O desprendimento dos NTs está relacionado com a elevada taxa de crescimento anódica nas temperaturas mais elevadas, devido ao aumento da dissolução química dos óxidos formados e também pela aumento da difusão de espécies de TaF_5 na interface entre os NTs de Ta_2O_5 e o substrato metálico, gerando estresse de alta tensão nesta interface. Além disso, o diâmetro dos NTs diminuíram gradualmente de 145 nm para 90 nm e o comprimento aumentou de 1,3 para $4,6 \mu\text{m}$ pelo aumento da temperatura do eletrólito de 0 para 50° C , respectivamente.

CAPÍTULO 7. CARACTERIZAÇÃO TEXTURAL, MORFOLÓGICA E ESTRUTURAL DOS NANOTUBOS DE Ta₂O₅

7.1 Introdução

Nanotubos fabricados por anodização em geral são amorfos, necessitando de tratamento térmico (TT) para obter uma fase policristalina [98, 153, 163-166, 186]. A fase cristalina e o grau de cristalinidade dos NTs são fatores importantes a serem considerados na otimização de um sistema para muitas aplicações. Estudos recentes têm mostrado que para várias aplicações como células solares, fotólise, fotoeletrolise, fotodegradação de poluentes e fármacos, etc, a fase cristalina, a pureza do material e o tamanho dos cristais são fatores que influenciam a eficiência do sistema, podendo levar a alterações nas bandas de energia, tempo de vida do par elétron-lacuna ou na mobilidade eletrônica (caminho livre médio).

Em 2003 Grimes e coautores mostraram que NTs de TiO₂ são estáveis até a temperatura de 580 °C numa atmosfera ambiente [119]. Acima dessa temperatura a estrutura morfológica dos NTs era colapsada. Ainda os autores observaram que a fase cristalina rutila era proveniente da base do Ti metálico, enquanto os NTs cristalizam somente na fase anatase devido aos cristais da fase rutila serem maiores que a espessura da parede dos NTs.

Para o caso dos NTs de Ta₂O₅ alguns trabalhos têm relatado que é possível obter a fase ortorrômbica numa temperatura de tratamento térmico de 550 °C [98], enquanto outros têm mostrado que a transição de fase amorfa para cristalino ocorre em atmosfera de argônio a 750 °C ou a 300 °C em atmosfera de oxigênio [161].

Um estudo específico a fim de avaliar e melhor compreender os fenômenos envolvidos na cristalização de NTs de Ta₂O₅ é necessário. No presente trabalho a estrutura cristalina dos NTs tratados termicamente em diferentes temperaturas e tempos foram caracterizados por DRX e simuladas pelo método de Rietveld. As alterações morfológicas promovidas pelo tratamento térmico foram monitoradas por microscopia eletrônica de varredura e transmissão.

7.2 Resultados e Discussões

7.2.1 Estrutura Cristalina dos NTs de Ta₂O₅

A fim de avaliar o comportamento da cristalinidade e a morfologia dos NTs de Ta₂O₅ aderidos e livres da base, foram preparadas amostras com eletrólitos nas temperaturas de 20 e 50 °C. Os NTs preparados pela anodização na temperatura de eletrólito de 20 °C ficaram bem aderidos ao substrato de Ta semelhante ao resultado apresentado no capítulo 6. Essa amostra foi levada a um forno para tratamento térmico a 550 °C por 30 min em atmosfera ambiente [162]. A Figura 30a mostra o resultado de DRX da amostra como anodizada. Como pode ser visto, o padrão de difração mostra somente a presença do metal tântalo com estrutura cúbica (JPCDS 4-788). Esse resultado era esperado devido ao fato de que o óxido de Ta₂O₅ como anodizado é amorfo [98].

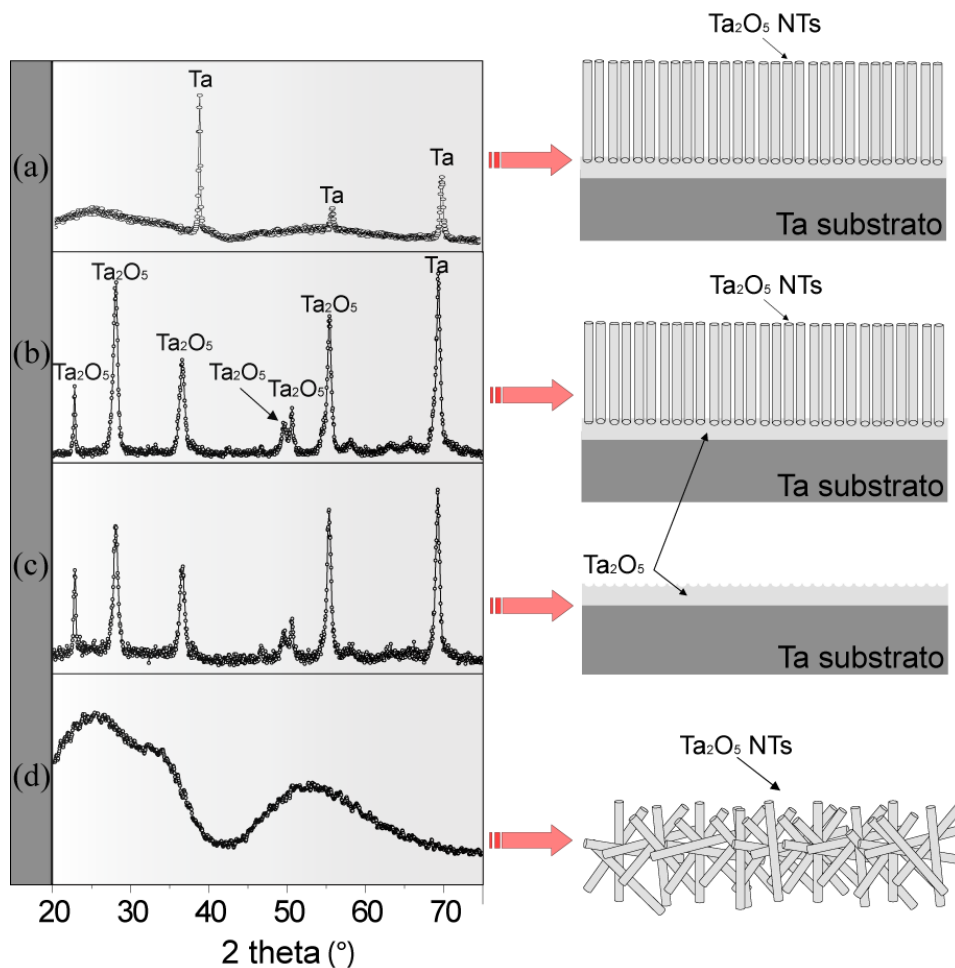


Figura 30. DRX das amostras como anodizada e TT a 550 °C. (a) NTs de Ta₂O₅ como anodizado, (b) NTs de Ta₂O₅ aderidos ao substrato metálico e TT, (c) substrato metálico após a remoção dos NTs TT e (d) NTs de Ta₂O₅ em pó TT.

A Figura 30b mostra o padrão de difração do conjunto NTs aderidos ao substrato após serem tratados termicamente a 550 °C por 30 min em atmosfera ambiente. O resultado revelou que essa amostra apresenta uma fase cristalina ortorrômbica pela coincidência de todos os picos de difração, JPCDS 25-0922. No entanto, não é possível saber se ambos, NTs e substrato estão cristalinos. Assim, os NTs de Ta₂O₅ foram removidos do substrato com um jato de água destilada e uma espátula, para realização de DRX separadamente, tanto do substrato metálico como dos NTs.

A Figura 30c mostra o padrão de difração do substrato metálico sem os NTs. Surpreendentemente, os padrões de difração do substrato metálico e do conjunto (NTs aderidos ao substrato) foram exatamente iguais, Figura 30b, c.

Em contraste, a Figura 30d mostra que os NTs de Ta₂O₅ em pó tratados termicamente nas mesmas condições são amorfos. Assim, é possível inferir que o padrão de difração cristalino observado na Figura 30b é somente referente à cristalização do óxido do metal da base junto ao substrato durante o tratamento térmico e não dos NTs. Os resultados acima mostram que o processo de cristalização por tratamento térmico para NTs de óxidos preparados por anodização sobre substratos metálicos ainda não estão definitivamente estabelecidos como sugerem alguns trabalhos [98, 161, 162].

7.2.2 Evolução da Cristalinidade dos NTs de Ta₂O₅

Como mostrado em 7.2.1, os NTs livres da base tratados termicamente a 550 °C por 30 min são amorfos. Devido ao tântalo metálico ser um metal altamente reativo em atmosfera de oxigênio em temperatura acima de 600 °C [187, 188], vamos estudar o efeito do tratamento térmico em altas temperaturas somente dos NTs de Ta₂O₅ livres da base metálica. Para isso, foram preparadas amostras de NTs Ta₂O₅ por anodização numa temperatura de eletrólito de 50 °C como mostrado no capítulo 6.

Para compreender o processo de cristalização dos NTs de Ta₂O₅, foi realizado um estudo do tratamento térmico em atmosfera ambiente em diferentes temperaturas 550, 750, 800, 900 e 1000 °C por 30 min. A Figura 31 mostra que os NTs tratados termicamente até a temperatura de 750 °C são amorfos igualmente aos NTs como anodizados.

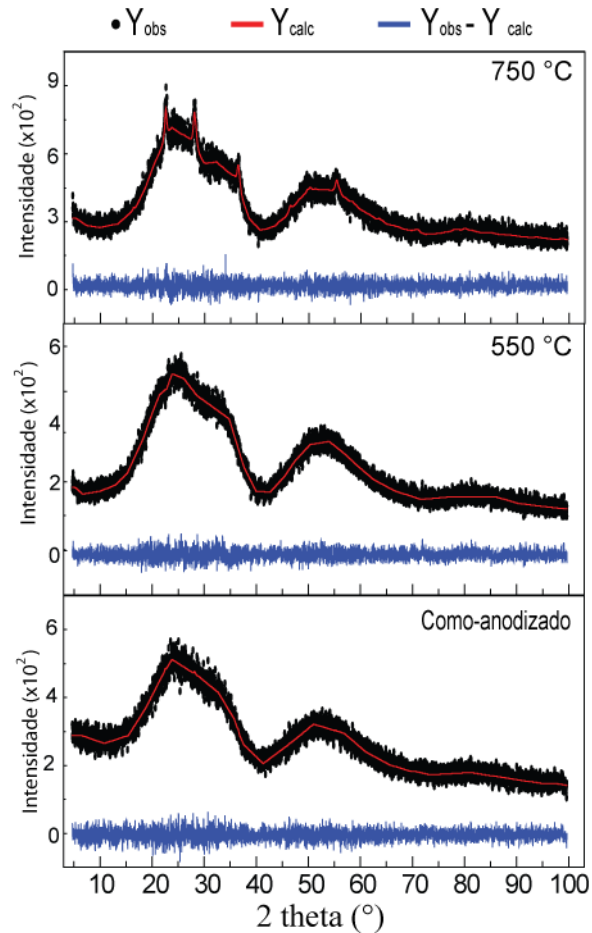


Figura 31. DRX dos NTs como anodizados e TT nas temperaturas de 550 e 750 °C.

Na realidade, em 750 °C por 30 min, três picos começaram a aparecer em 22,94, 28,48 e 36.45 graus, referentes aos planos (0 0 1), (1 11 0), e (1 11 1) indicando que a cristalização da fase ortorrômbica começou a ser formada nessa temperatura (JPCDS 25-0922). Para melhor elucidar nosso sistema, foi adquirida da Sigma Aldrich uma amostra padrão (AP) de óxido de tântalo na fase ortorrômbica como referência.

A Figura 32 mostra os padrões de difração de raios X da amostra padrão e dos NTs tratados termicamente nas temperaturas de 800, 900 e 1000 °C por 30 min. O padrão de difração da amostra tratada termicamente a 800 °C ainda apresenta um alo amorfo, indicando que nessa condição os NTs ainda são parcialmente amorfos. Com o objetivo de aumentar o grau de cristalinidade da amostra, aumentamos a temperatura de tratamento térmico para 900 e 1000 °C. Ao elevar a temperatura para 900 e 1000 °C o alo amorfo diminuiu, indicando que a amostra aumentou a cristalinidade.

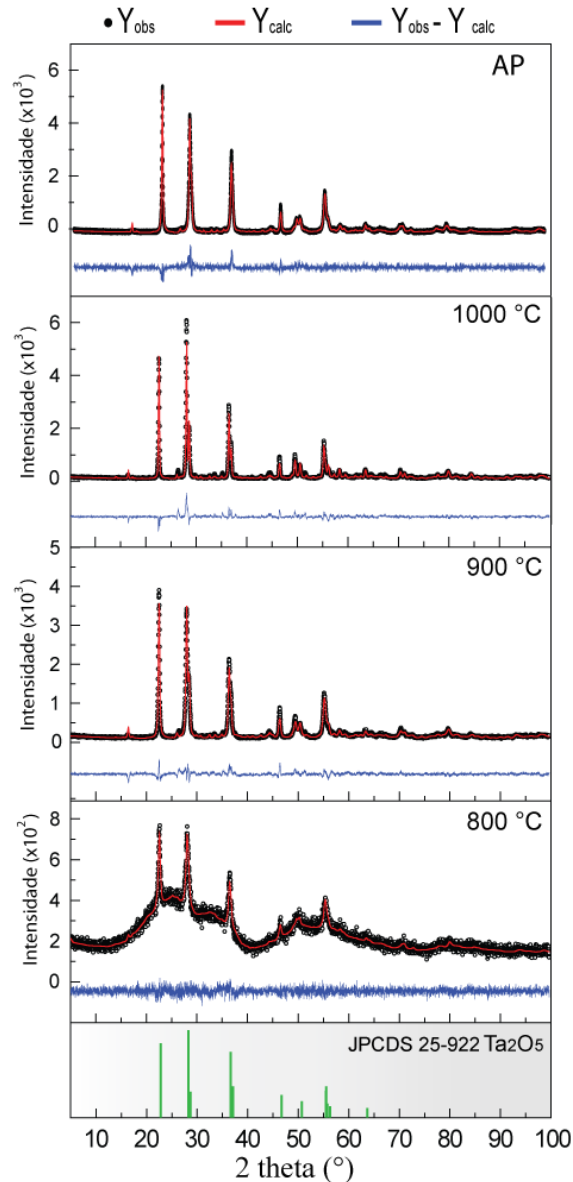


Figura 32. DRX da amostra padrão (AP) e dos NTs TT nas temperaturas de 800, 900 e 1000 °C por 30 min.

A Figura 32 mostra os refinamentos Rietveld dos padrões de difração dos NTs após os tratamentos térmicos. Como pode ser visto, os resultados dos refinamentos Rietveld estão de bom acordo com os dados experimentais. A partir dos refinamentos Rietveld foi possível determinar o tamanho de grão médio dos cristalitos dos NTs Ta₂O₅. A Tabela 2 mostra que o tamanho de cristal dos NTs aumentou com a evolução da temperatura de tratamento térmico. O tamanho de cristal da amostra tratada a 800 °C durante 30 min foi de 15,5 nm, enquanto que as amostras tratadas por 900 e 1000 °C apresentaram tamanho de cristais de 31,9 e 52,4 nm respectivamente. O aumento do tamanho dos cristais era esperado devido ao aumento de energia térmica do sistema. Além disso, como comparação, o mesmo processo de refinamento foi realizado para a amostra padrão, obtendo-se um valor de tamanho de grão igual a 49,5 nm.

A evolução da temperatura de tratamento térmico revelou que os NTs estão parcialmente cristalizados na amostra. Para determinar o grau de cristalinidade das amostras, foi utilizado a relação entre a quantidade cristalina e amorfa pelo método de razão de área (X_c) [171-173, 189]. A equação 26 mostra a razão entre a área da fase cristalina e região amorfa, obtidas pelo difratograma.

$$X_c = \frac{\int_0^\infty I_c(s) ds}{\int_0^\infty [I_c(s) + I_a(s)] ds} \quad (26)$$

Onde X_c é o grau de cristalinidade, $I_c(s)$ é a área das intensidade dos picos dos raios X difratados (região cristalina) e $I_a(s)$ é a área do alo do difratograma correspondente a contribuição amorfa. Esse cálculo pode ser feito integrando pico a pico ou usando um software para realiza-lo. No nosso caso, foi realizo pelo software Fullprof, mesmo software utilizado para fazer o refinamento Rietveld [168].

A Figura 33 mostra um exemplo das regiões cristalina e amorfa de um difratograma de raios X que o software utiliza para calcular o grau de cristalinidade.

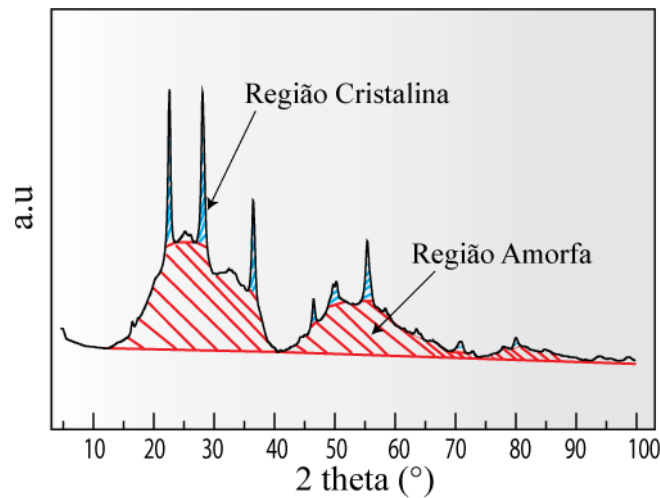


Figura 33. Difratograma de raios X mostrando as regiões cristalina e amorfa de uma amostra de Ta₂O₅ 800 °C, 30min.

A Tabela 2 resume os resultados do refinamento Rietveld e o grau de cristalinidade das amostras. Como pode ser visto, X_c aumentou gradativamente com o aumento da temperatura de tratamento térmico. O aumento da cristalinidade da amostra tratada termicamente a 750 e 1000 °C foi de 31,5 vezes maior. A mesma metodologia foi empregada para calcular a fase cristalina da amostra padrão, que foi de 37 %.

Tabela 2. Grau de cristalinidade e tamanho de cristais dos NTs de Ta₂O₅ tratados termicamente em diferentes temperaturas.

Amostra	Tratamento térmico	X _C (%)	C _S (nm)
AP	-	37	49
NTs Ta ₂ O ₅	Como anodizado	-	-
	550 °C	-	-
	750 °C	2	-
	800 °C	11	15,5
	900 °C	54	31,9
	1000 °C	63	52,4

7.2.3. Efeito do Tratamento Térmico na Morfologia dos NTs de Ta₂O₅

As Figuras abaixo mostram as imagens de microscopia eletrônica de varredura e transmissão da evolução morfológica dos NTs com o aumento da temperatura de tratamento térmico até 1000 °C.

A Figura 34 mostra as imagens de MEV dos NTs como anodizados e tratados termicamente até 800 °C por 30 min. Como foi mostrado no capítulo 6, os NTs anodizados com temperatura do eletrólito de 50 °C são livres da base, ou seja, em forma de um pó. Esse pó de NTs é formado por NTs separados uns dos outros e também por placas e feixes de NTs na ordem de algumas dezenas de μm² de área (Figura 34).

As imagens de MEV e MET revelaram que o processo de anodização é muito eficiente para formar nanotubos abertos na parte superior e fechados na parte inferior.

A difração de raios X mostrou que os NTs são amorfos até a temperatura de 750 °C e parcialmente cristalinos até 800 °C. Com isso, era de se esperar que por não sofrerem uma mudança muito brusca na cristalinidade devido às temperaturas elevadas, por exemplo, aumento no tamanho de cristal, a morfologia dos NTs seria semelhante aos NTs como anodizados.

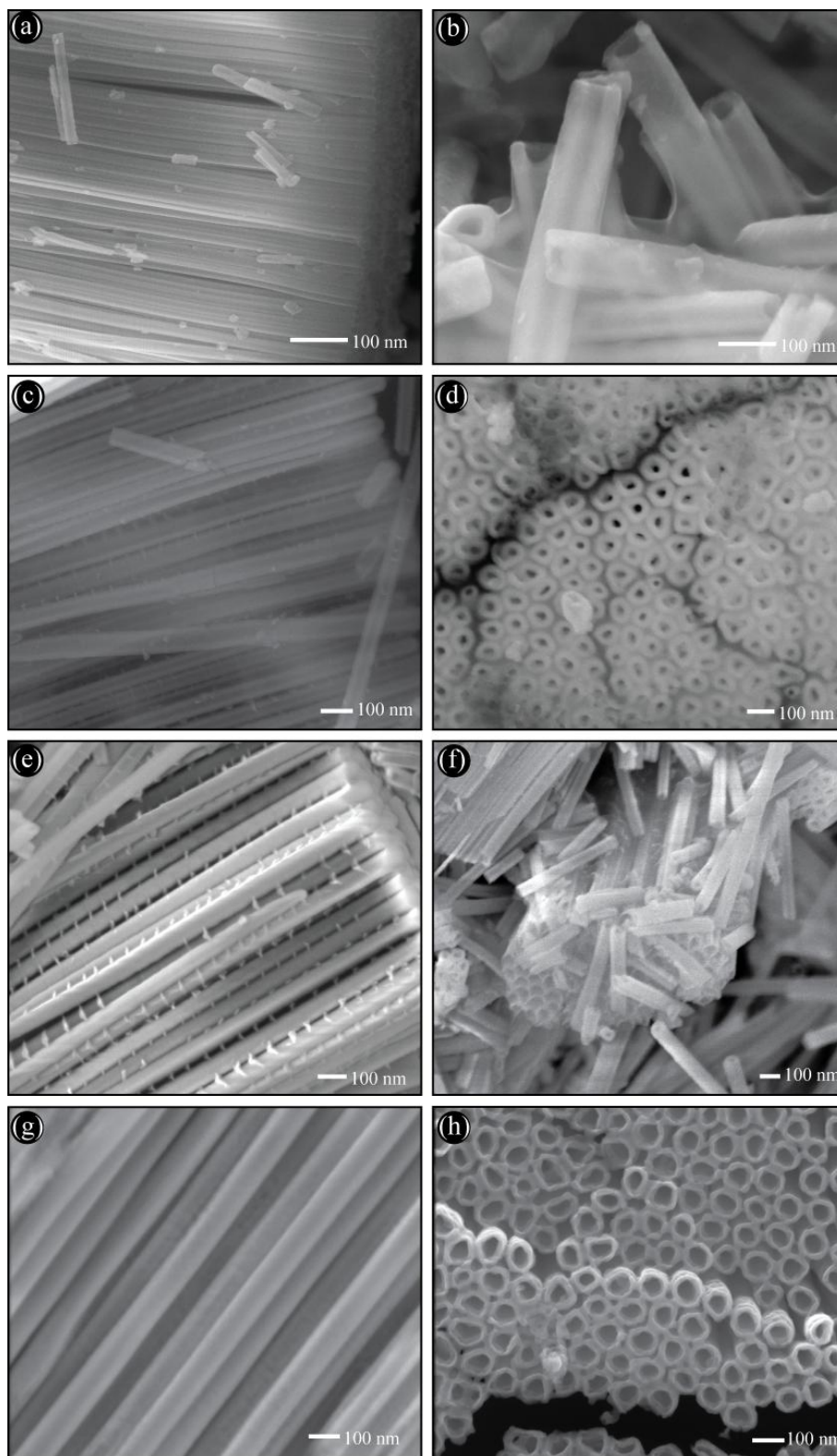


Figura 34. Imagens de MEV dos NTs:(a, b) como anodizados, (c, d) 550 °C, (e, f) 750 °C, (g, h) 800°C por 30 min.

Com mais detalhes, a Figura 35 mostra as imagens de MET dos NTs tratados termicamente até 800 °C. Como pode ser visto, as imagens de MET, com mais magnificação

revelaram que os NTs mantiveram sua estrutura nanotubular sem sofrer qualquer tipo de mudança ou colapso em sua morfologia quando comparados com os NTs como anodizados.

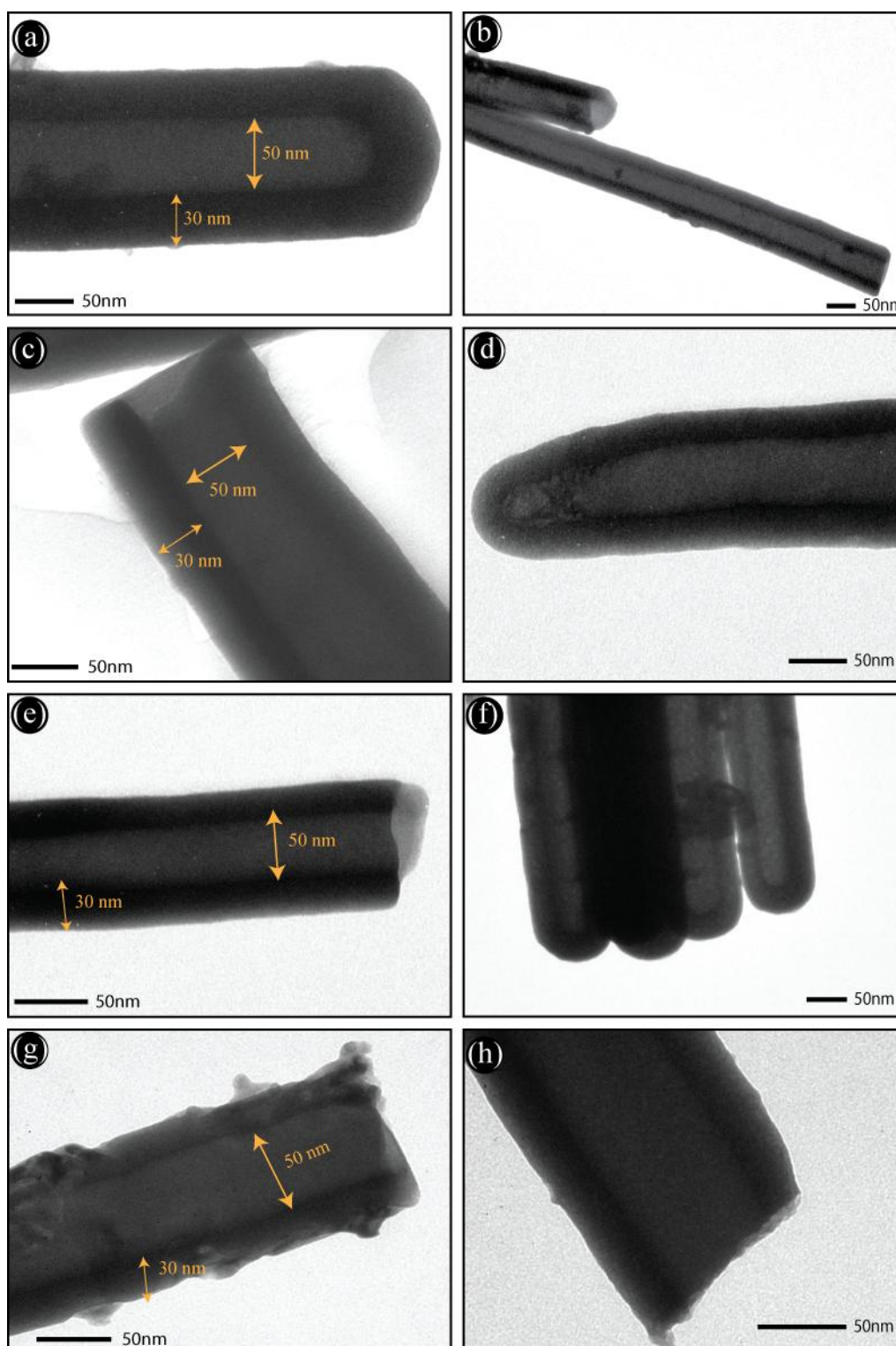


Figura 35. Imagens de MET dos NTs:(a, b) como anodizados, (c, d) 550 °C, (e, f) 750 °C, (g, h) 800°C por 30 min.

Pelas imagens de MET foi possível quantificar com uma boa precisão o diâmetro interno e externo e a espessura das paredes dos nanotubos em 50, 100 e 30 nm

respectivamente. O fato dos NTs não perderem sua morfologia pode ser atribuído à estabilidade do óxido de tântalo a alta temperatura [190].

Ao elevar a temperatura de tratamento térmico para 900 e 1000 °C por 30 min a morfologia nanotubular começou a se descaracterizar. Diferentemente dos casos anteriores, as imagens de MEV, Figura 36, mostram que nas paredes dos NTs apareceram furos, rachaduras e grãos. A Figura 36d mostra que onde antes tínhamos uma parede de NTs lisa e bem característica, agora apresenta uma espécie de grão empilhados um em cima dos outros.

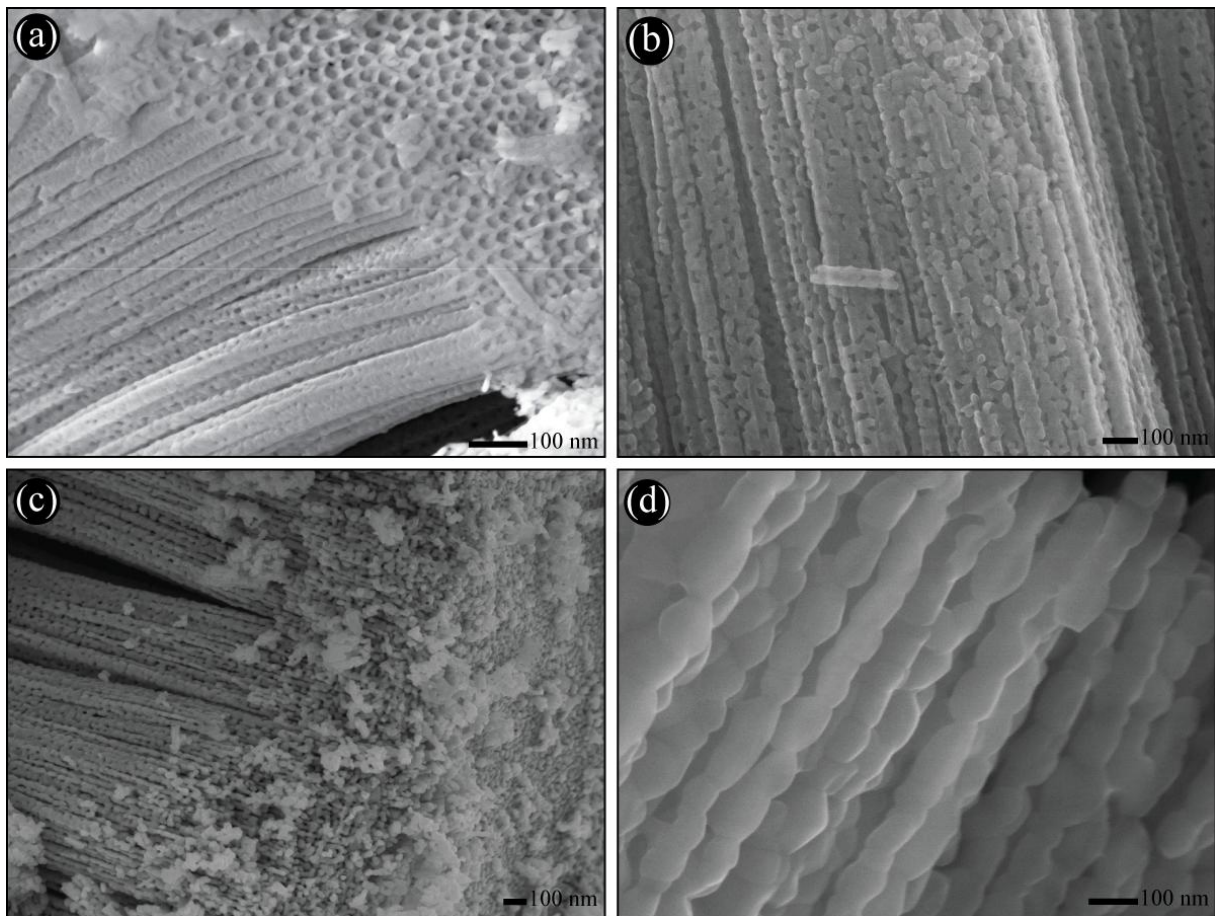


Figura 36. Imagens de MEV dos NTs tratadas: (a, b) 900 e (c, d) 1000 °C por 30 min.

A microscopia eletrônica de transmissão, Figura 37, revelou com mais detalhes que as paredes dos NTs tratados a 900 °C foram convertidas em nanopartículas interligadas com um tamanho médio de ~50 nm. Elevando a temperatura para 1000 °C, os NTs foram completamente destruídos perdendo sua morfologia tubular e sendo convertidos em nanopartículas com um diâmetro médio de ~100 nm, como mostrado na Figura 37. Esse colapso das paredes dos NTs é atribuído ao aumento da energia térmica, que aumentou a cinética de crescimento dos cristalitos (tamanho de grão) dos NTs. Como a parede dos NTs é

limitada pela espessura de ~30 nm, quando o cristalito aumenta de tamanho até ficar mais espesso que a parede dos NTs, essa parede se rompe, surgindo rachaduras, furos e aglomerados de nanopartículas interconectadas.

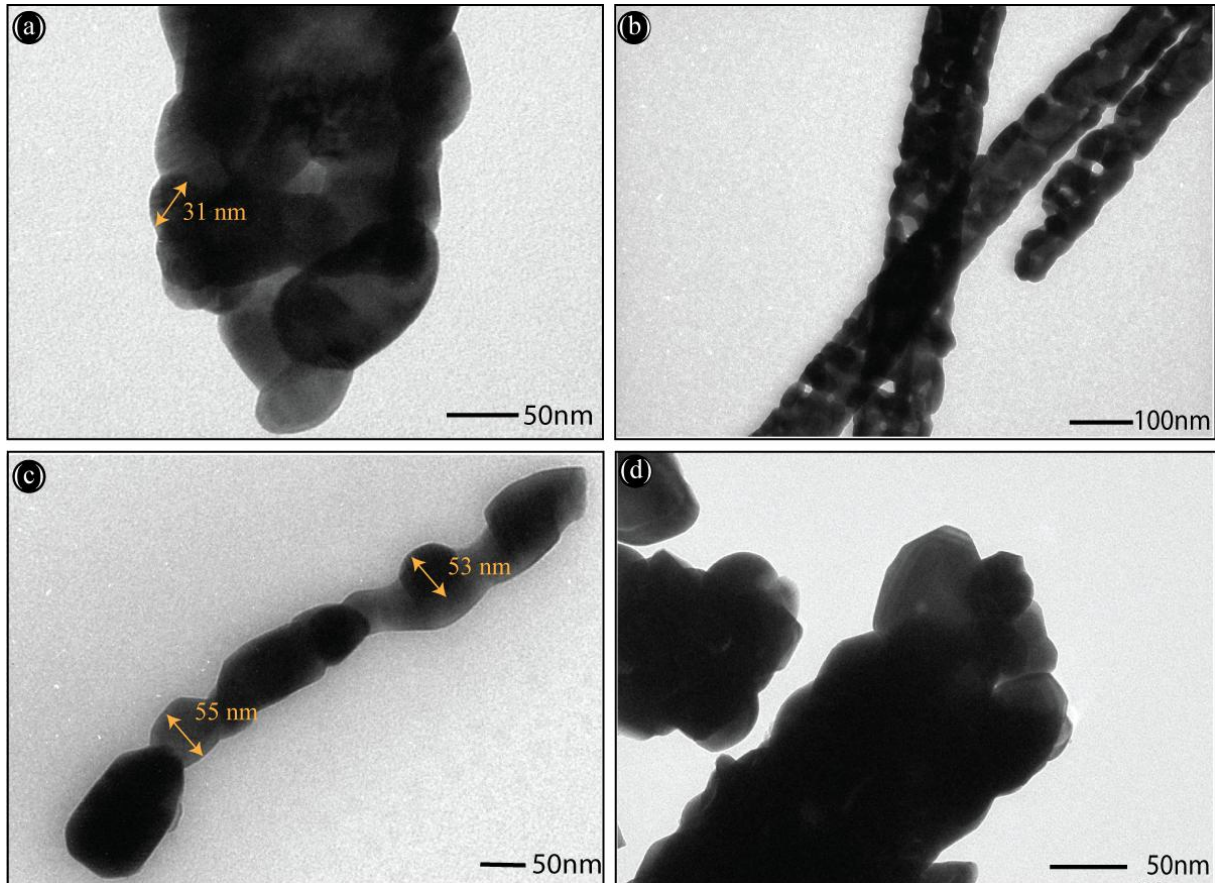


Figura 37. Imagens de MET dos NTs tratadas: (a, b) 900 e (c, d) 1000 °C por 30 min.

Pelos resultados da difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e transmissão foi possível avaliar a morfologia e a cristalinidade dos NTs como anodizados e tratados termicamente em diferentes temperaturas. Para muitas aplicações, como fotocatalise, que é de nosso interesse, a geometria, a estrutura e o grau de cristalinidade (X_c) são fatores relevantes para um melhor desempenho nesta aplicação.

Os NTs tratados termicamente até a temperatura de 750 °C são amorfos, no entanto, ao aumentar a temperatura para 800 °C, o grau de cristalinidade da amostra foi de 11 % na fase ortorrômbica. Nessa condição de tratamento térmico, a geometria tubular da amostra se manteve igual aos NTs como anodizados, sem apresentar qualquer tipo de colapso ou deformidade na estrutura. Porém, ao elevar a temperatura para 900 e 1000 °C, o grau de cristalinidade aumentou para 54 e 63 %, respectivamente. Em contrapartida, nessas temperaturas a estrutura tubular da amostra foi perdida, aparecendo furos e rachaduras nas

paredes dos nanotubos. Para manter a morfologia tubular e aumentar o grau de cristalinidade (X_c) dos NTs, foi realizado um estudo da evolução temporal na temperatura de 800 °C.

7.2.4 Nanotubos Tratados Termicamente a 800 °C por 60 min

A Figura 38 mostra as imagens de MEV e TEM da amostra de NTs de Ta_2O_5 tratadas termicamente a 800 °C por 60 min.

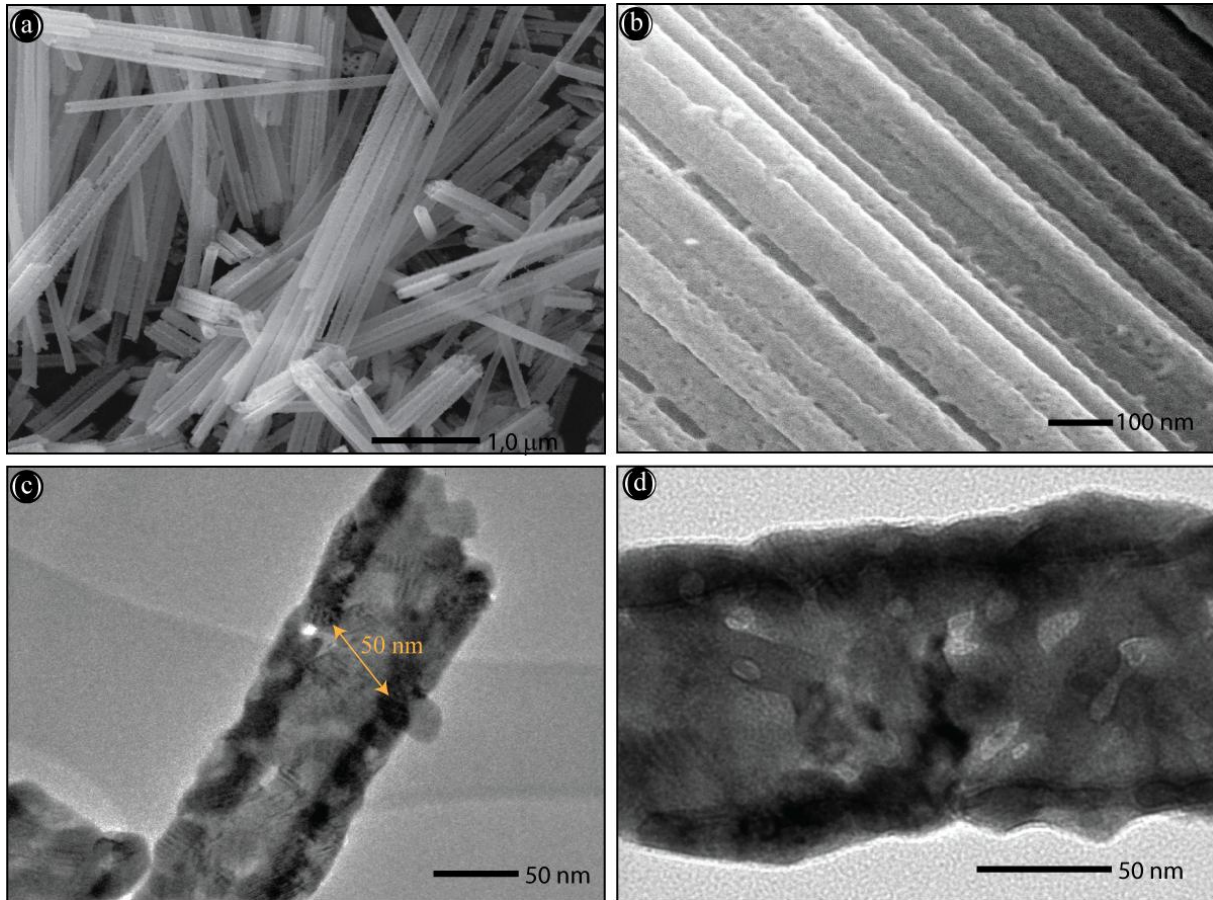


Figura 38. Imagens de (a, b) MEV e (c, d) MET dos NTs tratadas a 800 °C por 60 min.

Semelhantemente à amostra tratada termicamente a 800 °C por 30 min, as imagens de MEV e MET mostraram que os NTs mantiveram sua estrutura tubular após 60 min de tratamento térmico. Sobre a superfície dos NTs apareceram algumas imperfeições, grãos que cristalizaram-se com o aumento do tempo de tratamento térmico, sem comprometer a estrutura nanotubular.

7.2.5 Nanotubos Tratados a 800 °C por 120, 300 e 600 min

Na tentativa de aumentar a cristalinidade e manter a morfologia nanotubular das amostras, realizamos tratamento térmico na temperatura de 800 °C por 120, 300 e 600 min. A Figura 39 mostra as imagens de MEV das amostras nesses tempos de tratamento térmico.

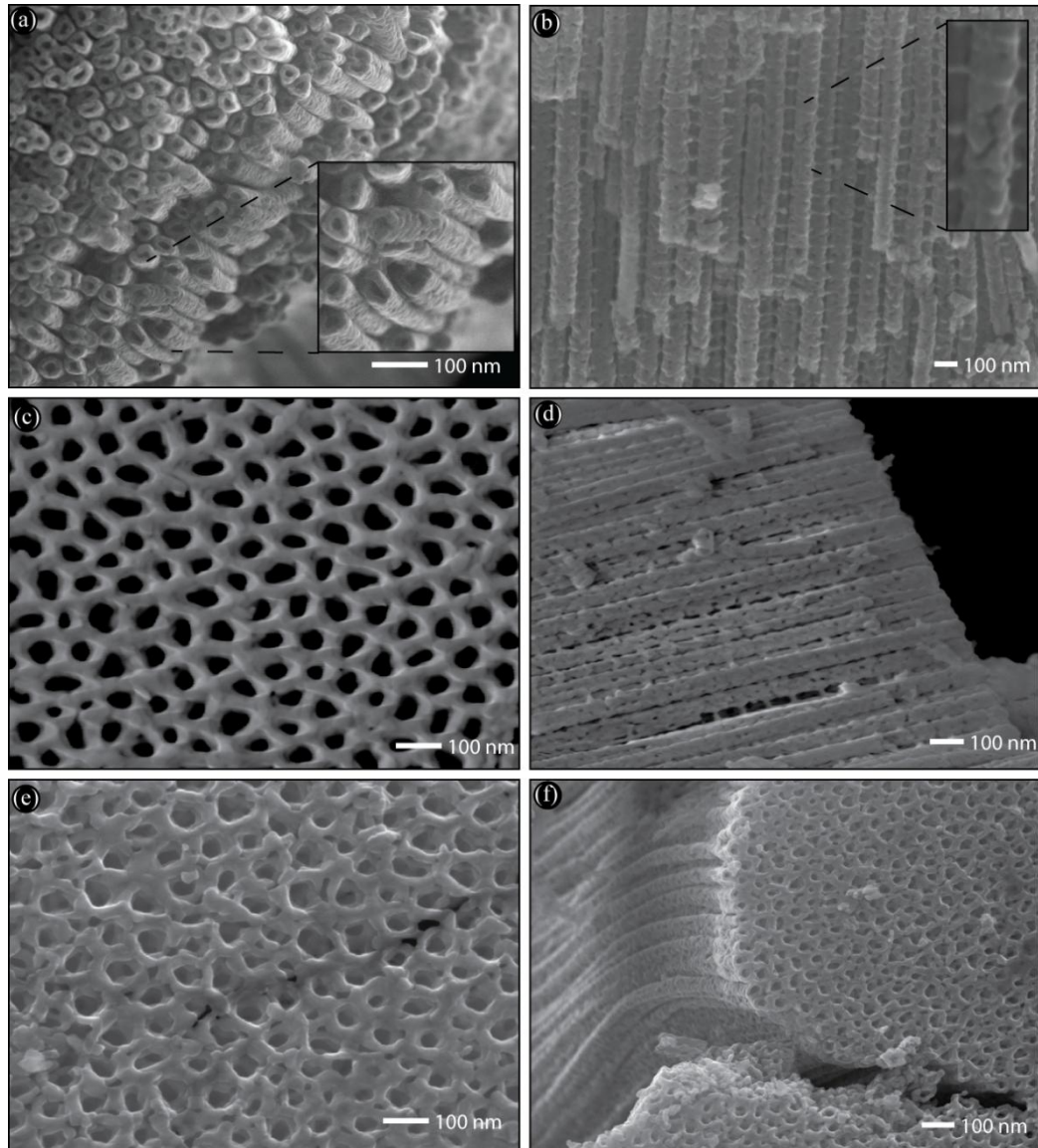


Figura 39. Imagens de MEV dos NTs tratados a 800 °C por: (a, b) 120, (c, d) 300 e (e, f) 600 min.

A Figura 39a,b mostra uma visão de cima e lateral dos NTs tratados a 800 °C por 120 min. Como pode ser visto, ao aumentar o tempo de tratamento térmico os NTs começaram a perder sua característica nanotubular, apresentando sobre a superfície da parede furos e grãos semelhante à amostra tratada a 900 °C. Em destaque podemos ver com mais detalhes essas imperfeições, tanto numa visão de cima como lateral. Pode se notar que mesmo ainda apresentando a forma de tubo, sobre toda a superfície surgiram furos e grão, diferentemente

ao caso da amostra tratada há 60 min. Isso mostra que nesse tempo de tratamento térmico a morfologia nanotubular começa a ser descaracterizada. Mesmo assim, aumentamos mais o tempo de tratamento térmico para 300 e 600 min, Figura 39d,f. Nestas imagens novamente é possível ver que as paredes dos NTs são convertidas em nanopartículas interligadas, resultado semelhante aos NTs tratados termicamente a 900 e 1000 °C. Ainda vale ressaltar um comportamento muito interessante nessas amostras, a Figura 39a,c,e mostram que com o aumento do tempo de tratamento térmico, a superfície vista de cima dos NTs que antes eram separados, agora se unem formando uma espécie de membrana de nanoporous, na realidade as paredes coalescem dando impressão de uma membrana.

A Figura 40 mostra os padrões de difração de raios X da amostra tratada termicamente a 800 °C por 60 min. Comparando esse padrão de difração com o da amostra tratada a 800 °C por 30 min, claramente pode se observar que a amostra tratada por 60 min é mais cristalina que a de 30 min. Além disso, o grau de cristalinidade (X_c) da amostra tratada por 60 min foi de 34 %, três vezes mais comparado com a amostra de 30 min. O refinamento Rietveld mostrou que o tamanho médio dos cristalitos (tamanho de grão) permaneceu constante em 15,4 nm. Esse resultado sugere que os NTs tratados termicamente a 800 °C por 30 min cristalizam parcialmente, necessitando-se de mais tempo de tratamento térmico para obter uma maior homogeneização da cristalização.

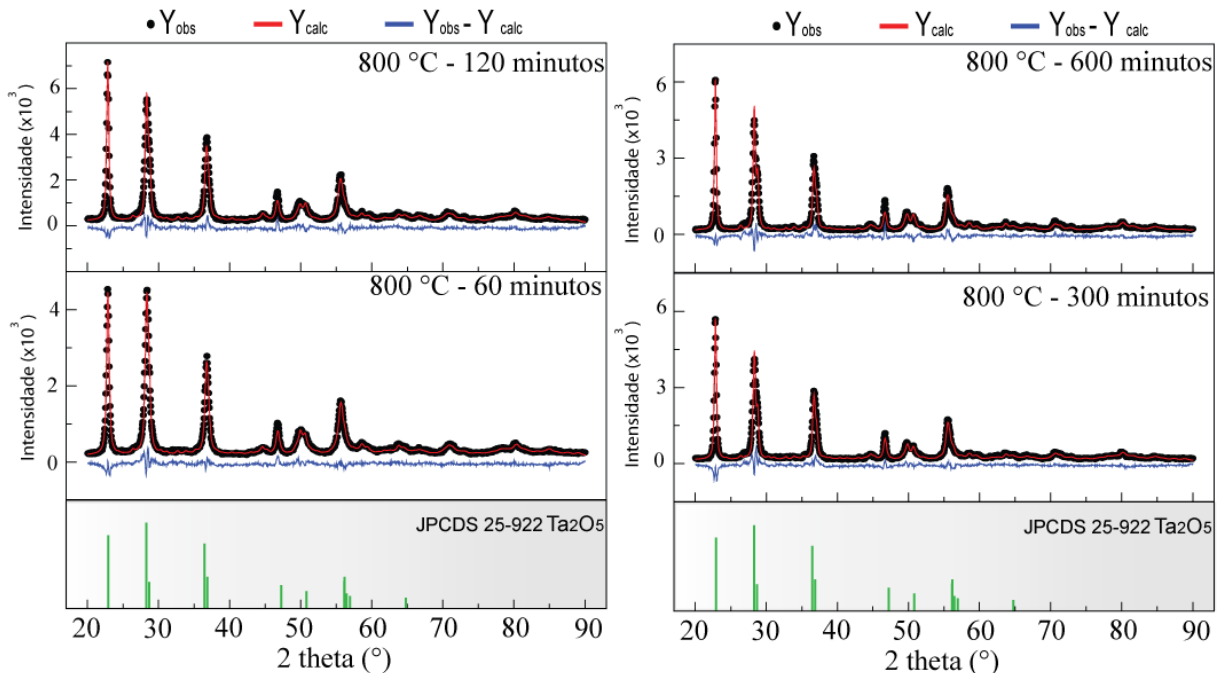


Figura 40. DRX dos NTs tratados na temperatura de 800 °C por diferentes tempos.

Corroborando com os resultados de microscopia, o refinamento Rietveld, Figura 40, mostra que o tamanho médio dos cristalitos aumentou para 25, 26 e 32 nm com o aumento de tempo no tratamento térmico de 120, 300 e 600 min, respectivamente. Além disso, a cristalinidade das amostras aumentou para 40, 53 e 64 %, respectivamente.

A Tabela 3 resume os resultados do refinamento Rietveld e o grau de cristalinidade das amostras tratadas termicamente a 800 °C por diferentes tempos.

Tabela 3. Efeito do tratamento térmico na cristalinidade dos NTs de Ta₂O₅ a 800 °C.

Amostra	Temperatura	Tempo (min)	X _C (%)	C _S (nm)
NTs Ta ₂ O ₅	800 °C	30	11	15,5-
		60	34	15,4
		120	40	25
		300	53	26
		600	64	32

Como referência foi realizado MEV e MET da amostra padrão. A Figura 41 mostra que a AP é composta por nanopartículas com diâmetro de aproximadamente de 100 nm, e o refinamento Rietveld mostrou que o tamanho médio dos cristalitos é de 49,5 nm e que a cristalinidade é de 37%.

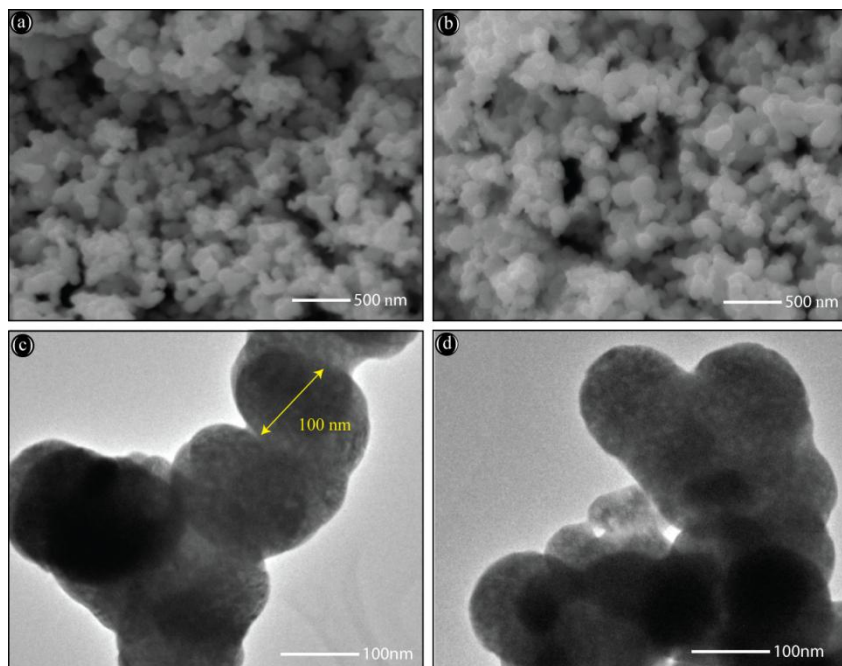


Figura 41. Imagens de MEV e MET da AP como recebida da Sigma Aldrich.

7.3 Caracterização Textural

7.3.1 Superfície Química por XPS

A espectroscopia de fotoelétrons induzida por raios X (XPS) foi utilizada para analisar a superfície química dos NTs como anodizados e tratados termicamente a 550, 750, 800, 900 e 1000 °C, bem como a amostra padrão. Os resultados de XPS são mostrados na Figura 42 (survey) e as quantificações dos elementos químicos presentes estão resumidas na Tabela 4.

A Figura 42 mostra que para todas as temperaturas de tratamento térmico o sinal do carbono C 1s está presente nos espectros de XPS. Nenhum sputtering foi realizado nas amostras antes das medidas de XPS, em consequência disso o sinal C 1s aparece devido a uma contaminação contendo carbono de uma fonte externa, podendo ser carbono do ambiente ou proveniente do eletrólito de anodização.

Dependendo da temperatura de tratamento térmico a razão O/Ta se afasta do valor teórico de 2,5 para Ta₂O₅ em aproximadamente 16 %. Em temperaturas inferiores a 750 °C a contribuição de S 2P (em destaque na Figura 42) aumentou principalmente o sinal da intensidade de O1s. Isso pode ser devido à presença de SO₂ proveniente do eletrólito, pela decomposição do H₂SO₄ durante o processo de anodização. A Tabela 4 mostra que quando a temperatura de tratamento térmico aumenta a quantidade de S 2P diminui em conjunto com o aumento na relação O/Ta, aproximando-se da relação teórica de 2,5. Ou seja, o aumento da temperatura de tratamento térmico pode estar volatilizando espécies do tipo SO₂ da superfície dos NTs. Em temperaturas > 800 °C um defeito na concentração de oxigênio na superfície é observada. Assim, uma das razões prováveis para a diferente estequiometria na relação O/Ta pode ser devido a espécies como CO₂ e SO₂ adsorvida na superfície da amostra o que pode estar mascarando o sinal tanto para oxigênio como carbono.

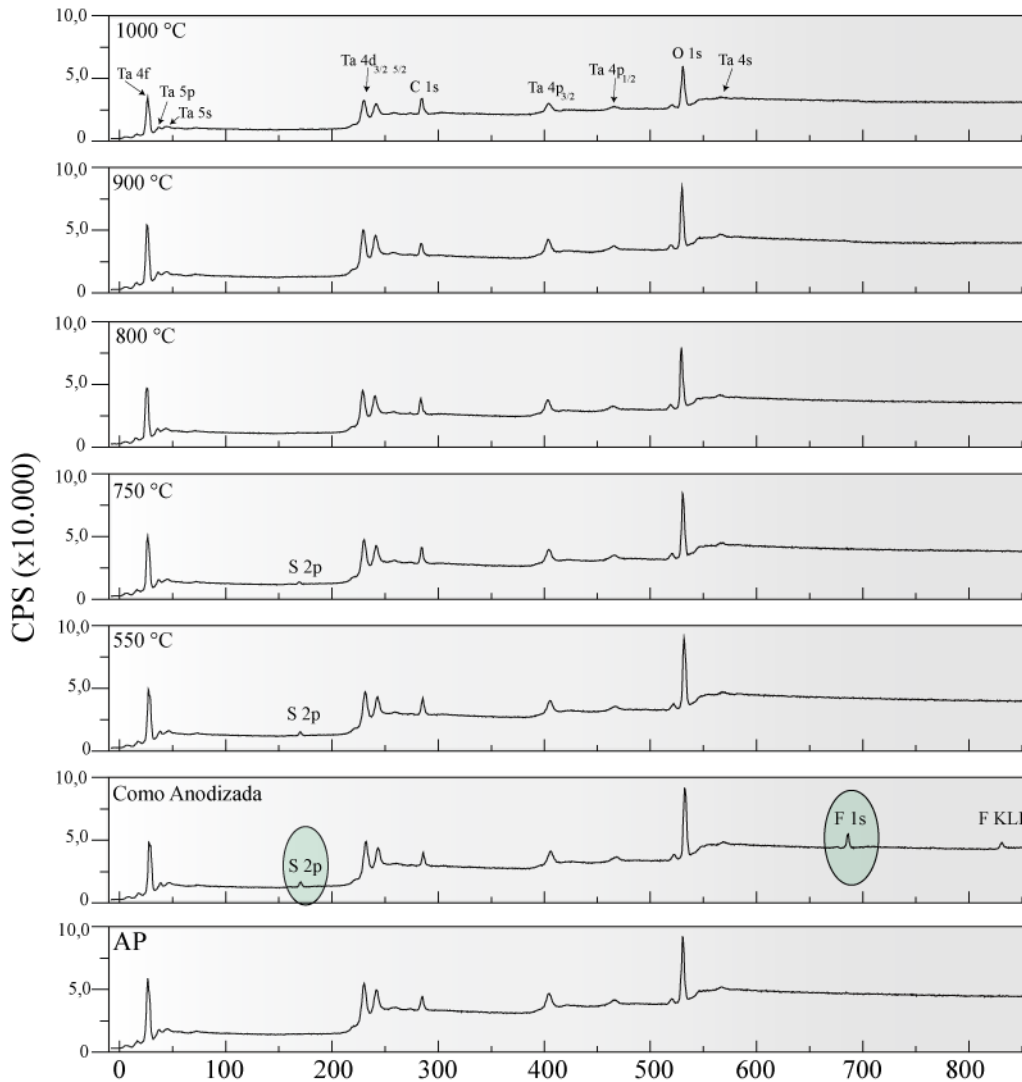


Figura 42. Espectros de XPS dos NTs de Ta₂O₅ como anodizados e tratados nas temperaturas de 550 a 1000 °C.

Somente a superfície dos NTs de Ta₂O₅ como anodizados apresentou uma quantidade de 5 % de F1s como pode ser visto em destaque na Figura 42. Esse flúor é devido a difusão do complexo de TaF₅ na superfície dos NTs pela presença de HF no eletrólito. Assim, quando os NTs foram tratados termicamente nenhuma quantidade de flúor foi detectada.

7.3.2 Superfície Química por EDX

Para corroborar com a técnica de XPS foram realizadas medidas de espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX) nas amostras como anodizada e tratadas termicamente nas diferentes temperaturas. A Figura 43 mostra dois espectros de EDX, como preparado e tratado termicamente até 800 °C por 60 min. O EDX revelou a presença de espécies de enxofre nos NTs como anodizados. Esse resultado era esperado, pois as amostras foram

anodizadas num eletrólito composto por 95 % de H₂SO₄. No entanto, ao realizar o tratamento térmico a 800 °C por 60 min as espécies de enxofre foram volatizadas quase que por completo.

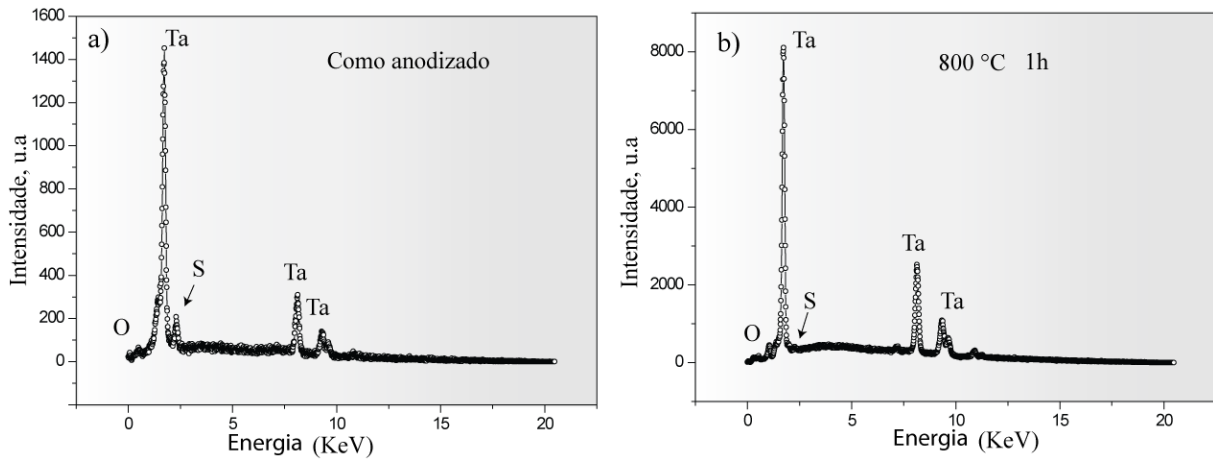


Figura 43. Espectros de EDX dos NTs como preparados e tratados a 800°C por 60 min.

A Tabela 4 mostra que a concentração de enxofre foi diminuindo com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Como pode ser visto, a temperaturas a partir de 900 °C não foi encontrado nenhum traço de enxofre por XPS ou EDX.

Tabela 4. Caracterização físico-química dos NTs de Ta₂O₅ calcinados em diferentes temperaturas.

Amostras	Tratamento térmico (°C)	BET			EDX (S.%)	XPS				
		S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	D _p (nm)	V _p (cm ³ .g ⁻¹)		Superfície química (%)				
						Ta4f	O1s	C1s	S2p	O/Ta
AP	-	4,7	16,4	0,0162	-	22	44	34	-	2.0
	como anodizado	16,2	22,1	0,089	6	16	47	26	6	2.9
	550	15,0	22,3	0,082	5,2	16	45	35	4	2.8
	750	13,4	33,3	0,094	2,5	17	43	37	3	2.5
Ta ₂ O ₅ NTs	800	13,2	24,8	0,080	1	19	43	38	>0.5	2.3
	800 ^a	19,8	31,4	0,142	0,05	21	46	33	-	2.2
	900	12,4	38,5	0,11	-	21	45	34	-	2.1
	1000	4,7	50,0	0,01	-	15	37	48	-	2.5

S_{BET} = área superficial, D_p= diâmetro de poro e V_p = volume de poro.

^a NTs de Ta₂O₅ tratados termicamente a 800 °C por 60 min em ar atmosférico.

7.3.3 Área Superficial Específica

A área superficial específica dos NTs de Ta₂O₅ e AP foi determinada pela técnica de adsorção e dessorção de N₂ pelo método BET. A Figura 44 mostra as isotermas de adsorção e dessorção de N₂ da AP e dos NTs de Ta₂O₅ amorfo e tratados termicamente até 1000 °C. Pela comparação com a classificação IUPAC [175], as isotermas da Figura 44 tem a forma do tipo II. A forma da isotermas do tipo II é obtida por um adsorvente não-poroso ou macroporoso.

A Tabela 4 resume os resultados das áreas superficiais, diâmetro de poro e volume de poro. Os NTs como anodizados (amorfo), tem uma área superficial de 16,4 m²/g e diâmetro de poro de 22,1 nm. No entanto, ao tratarmos termicamente as amostras nas temperaturas de 550, 750 e 800 °C por 30 min, a área superficial diminuiu para 15, 13,4 e 13,2 m²/g, respectivamente. Este decréscimo na área superficial pode ser atribuído ao crescimento dos tamanhos de grão dos nanocristais (não observados por XRD), levando a uma coalescência dos microporos [88]. No entanto, ao tratar termicamente os NTs a 800 °C por 60 min, foi possível observar um aumento considerável na área superficial para 19,8 m²/g. Nessa condição de tratamento térmico o grau de cristalinidade da amostra foi de 34 %, aproximadamente 3 vezes maior comparado com a tratada termicamente por 30 min na mesma temperatura. O crescimento da cristalinidade pode explicar o aumento na área superficial. Entretanto, ao elevar a temperatura para 900 e 1000 °C as áreas reduziram para 12,4 e 4,7 m²/g e o grau de cristalinidade aumentou em 54 e 63 %, respectivamente. Nestas temperaturas, a estrutura nanotubular foi completamente destruída pelo grande aumento no tamanho dos cristais, levando a um colapso e coalescência nos macroporos reduzindo drasticamente a adsorção de N₂ na superfície.

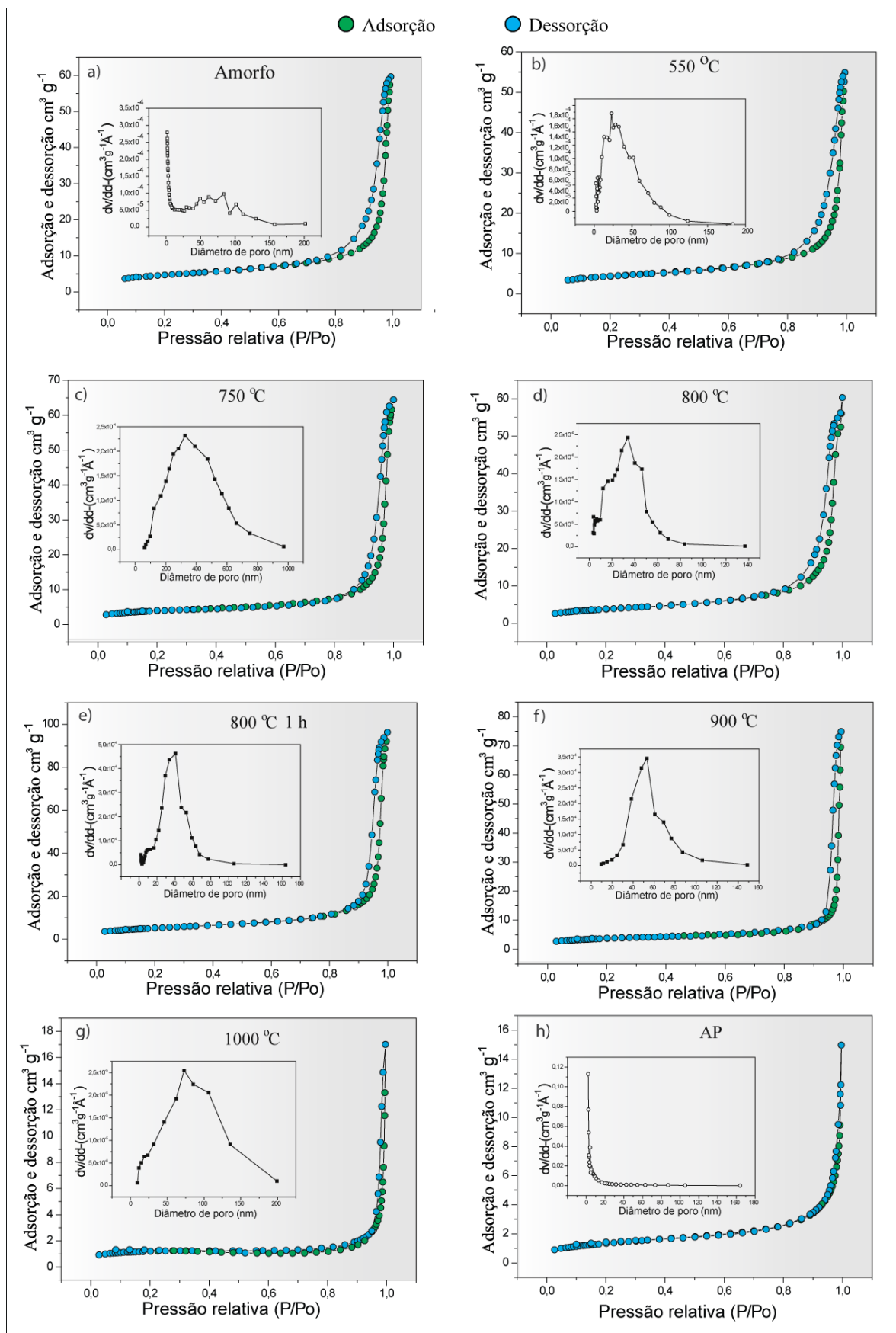


Figura 44. Isotérmicas de adsorção e dessorção de N_2 , distribuição de tamanho e volume dos poros após tratamento térmico a 550, 750, 800, 900 e 1000 °C.

A Figura 44 mostra o formato das isotermas de adsorção e dessorção nas diferentes temperaturas de tratamento térmico dos NTs de Ta₂O₅. A presença ou falta de histerese numa isoterma está relacionado com a geometria e tamanho dos poros responsáveis pelo processo de evaporação e condensação de N₂ sobre sua superfície. Existe uma relação direta na condensação e evaporação do gás na superfície dos poros, por exemplo, a condensação de N₂ ocorre mais facilmente em poros menores, devido a maior proximidade das moléculas de gás causando maior força de atração [191]. A Figura 44 mostra as histereses nas isotermas de adsorção e dessorção de N₂ nos NTs como anodizados e tratados termicamente até 1000 °C por 30 min. Para os NTs como anodizado e tratados até 800 °C por 30 min as histereses não apresentaram nenhuma mudança brusca com a temperatura de tratamento térmico. A Tabela 4 mostra que o diâmetro dos macroporos dos NTs como anodizado e tratados até 800 °C por 30 min sofreram uma pequena variação de 22,1 para 24,8 nm, respectivamente. Esse resultado está corroborando com os resultados apresentados pela microscopia eletrônica de varredura e transmissão, pois as imagens revelaram que os NTs não sofreram nenhum tipo de colapso na sua estrutura morfológica nas temperaturas de tratamento térmico até 800 °C por 30 min, ou seja, nessas temperaturas os macroporos permanecem semelhantes aos dos NTs como anodizado.

Ao analisar as isotermas das amostras tratadas termicamente a 900 e 1000 °C fica evidente uma tendência na redução da histerese. Esse resultado esta de acordo com os resultados apresentados tanto por MET como por XRD, pois a microscopia revelou que nessas temperaturas os NTs de Ta₂O₅ começaram a se colapsar devido ao crescimento e coalescência dos poros e grãos cristalinos. Nessas temperaturas o diâmetro de poro aumentou de 38,5 para 50 nm nas temperaturas de 900 e 1000 °C, respectivamente. Assim, através das isotermas de adsorção e dessorção de N₂ é possível estimar a geometria dos NTs após o tratamento térmico. No entanto, é importante salientar que a ausência ou redução de histerese não significa a ausência de porosidade nos NTs.

Através das técnicas de BET e DRX em conjunto com o refinamento Rietveld, foi possível propor uma tendência da área superficial com a evolução do tamanho dos cristais, tempo e temperatura de tratamento térmico dos NTs. Foi observado que quanto maior o tamanho dos cristais, menor é o valor da área superficial dos NTs. A Figura 45 mostra a tendência da área superficial em função do tamanho dos cristais.

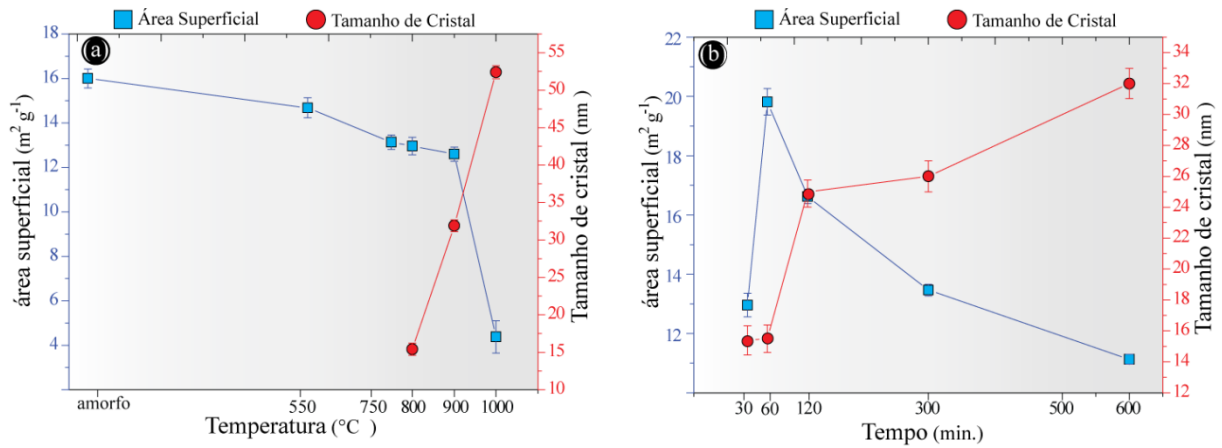


Figura 45. Relação entre área superficial e tamanho de cristal.

A evolução da temperatura e tempo de tratamento térmico, Figura 43a,b, mostram a mesma tendência para o valor da área superficial. Quanto maior o tamanho do cristal formado, seja por temperatura ou tempo de tratamento térmico, menor é o valor da área superficial. A amostra tratada térmicamente a 800 °C por 60 min foi a única que não seguiu a mesma lógica. Na realidade, os NTs tratados a 30 e 60 min apresentaram o mesmo tamanho de cristais, no entanto, a amostra tratada a 60 min apresentou maior grau de cristalinidade. Além disso, a amostra a 60 min apresentou sobre sua superfície alguns poros (Figura 38) que é o fator que fez aumentar a área superficial.

7.3.4 Espectroscopia de Reflectância Difusa na Região UV-Vis

A estrutura eletrônica de um semicondutor desempenha um papel fundamental nos fotocatalisadores. Ao contrário de um condutor, um semicondutor consiste de bandas de valência (BV) e condução (BC) separadas por uma banda proibida. O intervalo de energia necessária para uma transição eletrônica entre as bandas de valência e condução de um semicondutor constitui o *band gap* (E_g). Quando semicondutores são excitados por fótons com energia igual ou superior ao seu *band gap*, os elétrons da banda de valência são promovidos para a banda de condução. A fim de avaliar o E_g dos NTs de Ta₂O₅ foram realizadas medidas de espectroscopia de reflectância difusa na região UV-Vis.

A Figura 46 mostra as curvas de reflectância difusa para os NTs tratados em diferentes temperaturas. Nos espectros pode-se observar uma banda no comprimento de onda inferior a 300 nm para todas as amostras. Esta banda é referente ao *band gap* característico do Ta₂O₅, correspondendo ao intervalo de energia entre a banda de valência e a banda de condução.

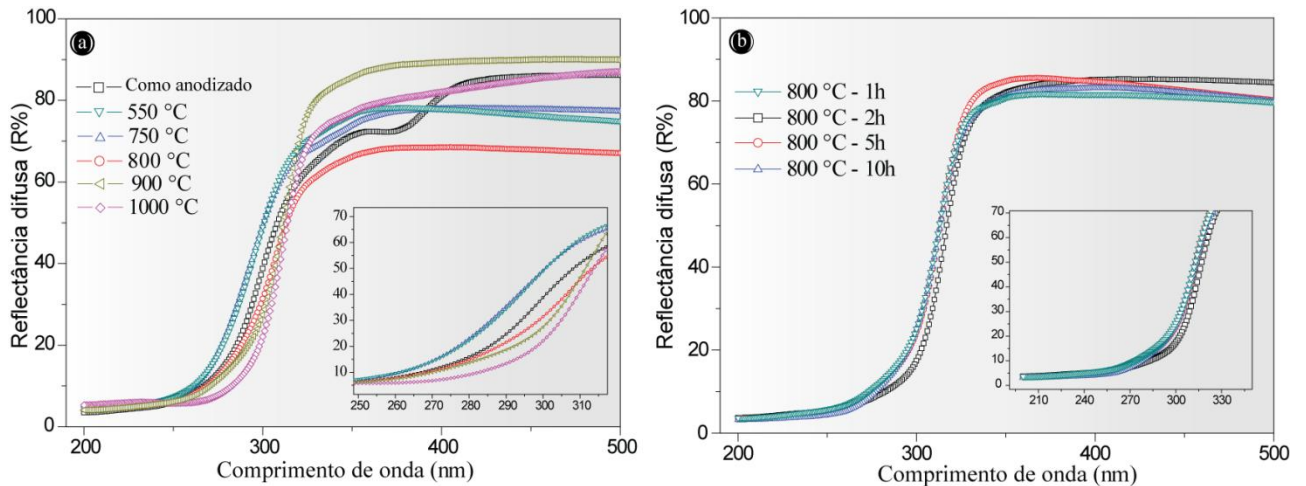


Figura 46. Espectros de reflectância difusa UV-Vis dos NTs tratados em diferentes: (a) temperaturas e (b) tempos.

As curvas de espectroscopia de reflectância difusa revelaram que as amostras tratadas termicamente a 550 e 750 °C seguiram uma mesma tendência (Figura 46a). Ambas as amostras (550 e 750 °C) são amorfas, como vimos por difração de raios X, o que sugere um comportamento semelhante nas transições eletrônicas, ou seja, mesmo valor de band gap. Por outro lado, em destaque na Figura 46a, a amostra como anodizada (amorfa) apresenta uma absorção num comprimento de onda menor comparado com as de 550 e 750 °C. Isso pode ser devido aos NTs como anodizados apresentarem sobre a superfície, dopantes como enxofre (S) e flúor (F), que podem criar *pseudotransições* eletrônicas. A Figura 46b ainda mostra que ao aumentar a temperatura de tratamento térmico dos NTs para 800, 900 e 1000 °C, uma também banda de absorção aumentou gradativamente até um valor próximo de 320 nm.

Para o caso das amostras tratadas em tempos mais prolongados na temperatura de 800 °C, a espectroscopia de reflectância difusa mostrou que praticamente não houve uma mudança muito brusca para a absorção. A única diferença foi em relação à amostra tratada a 800 °C por 2h, que teve um comportamento, que pode ser de absorção, mais pronunciado para comprimentos de onda maiores, comparados com as outras amostras na mesma temperatura.

Para determinar o band gap ótico dos NTs tratados em diferentes temperaturas e tempos, foram utilizadas as medidas de reflectância difusa (R%). Os gaps de absorção foram calculados a partir da função de Kubelka-Munk representado pela equação 30:

$$\left(\frac{\alpha}{S}\right) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (30)$$

Onde R é a reflectância num específico comprimento de onda, α e S são os coeficientes de absorção e de dispersão. O coeficiente S foi assumido como sendo comprimento de onda independente do tamanho dos nanotubos, pois a amostra tem uma boa homogeneidade no tamanho dos NTs [192].

A natureza das transições óticas é revelada pela dependência do coeficiente de absorção α e S na faixa da energia de absorção perto da borda do band gap. Os valores do band gap (E_g) foram obtidos pela extrapolação da regressão linear com a interseção da curva $(\alpha/S)^2$ vs $h\nu$, Figura 47.

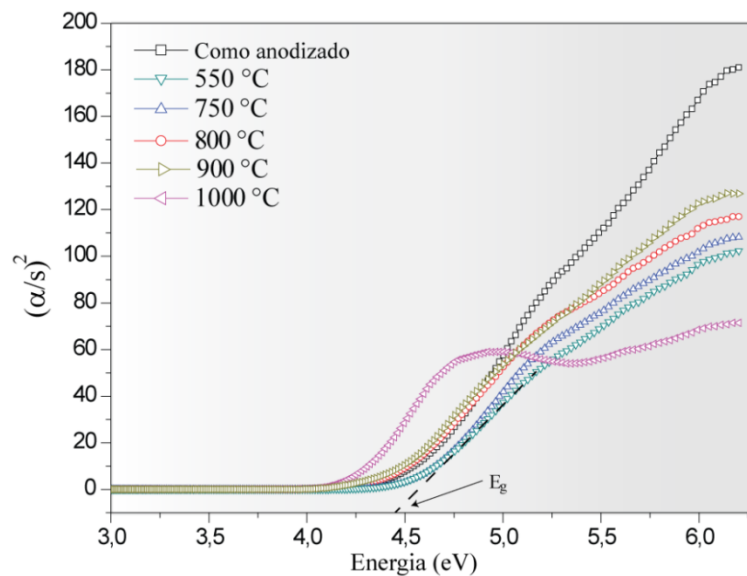


Figura 47. Espectros de absorbância dos NTs tratados em diferentes temperaturas.

Os valores de E_g foram obtidos pela extrapolação da regressão linear com a interseção da curva com o eixo X (curva tracejada). Para os NTs amorfo e tratados termicamente até a temperatura de 800°C por 30 min, os valores do band gap tiveram uma pequena flutuação entre 4,4 e 4,5 eV. Esse resultado pode ser devido à nessas temperaturas os NTs estarem parcialmente ou totalmente amorfos. Com o aumento da temperatura de tratamento térmico para 900 e 1000 °C o valor do band gap diminuiu para 4,20 e 4,12 eV, respectivamente. Isso era esperado, pois ao aumentar a temperatura de tratamento térmico os NTs aumentaram a cristalinidade.

De modo semelhante, foram realizadas medidas de reflectância difusa (R%) dos NTs tratados em tempos mais prolongados na temperatura de 800 °C, 60, 120, 300 e 600 min.

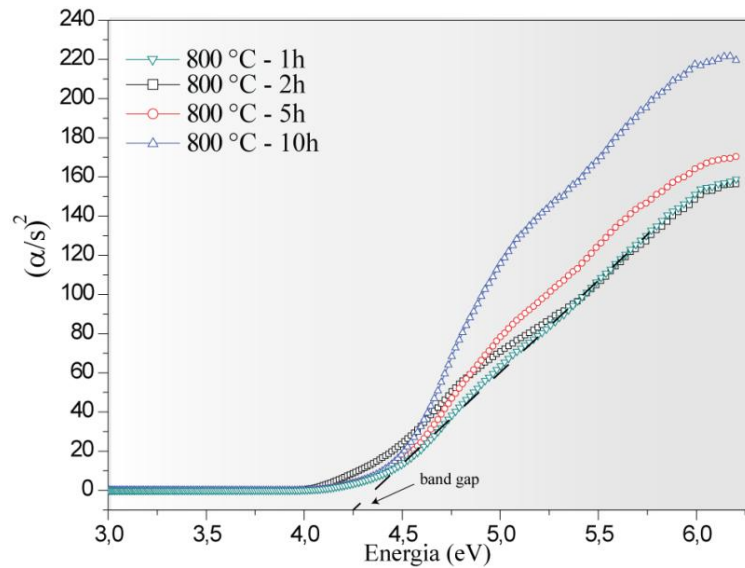


Figura 48. Reflectância difusa dos NTs tratados a 800 °C por 60, 120, 300 e 600 min.

Para a evolução do tempo de tratamento térmico, os valores do *band gap* seguiram a mesma tendência, permanecendo constante para os tempos de tratamento térmicos mais prolongados. Apenas para a amostra tratada por 120 min o valor de E_g foi menor comparados com os outros, 4,15 eV. A Tabela 5 mostra os valores de *band gap* para as amostras tratadas em diferentes temperaturas.

Tabela 5. Band gap das amostras tratadas em diferentes temperaturas e tempos.

Amostra	Temperatura (°C)	band gap (eV)
AP	-	4,40
	amorfo	4,40
	550	4,50
	750	4,50
	800	4,40
	900	4,20
NTs Ta ₂ O ₅	1000	4,12
	800-60min	4,40
	800-120min	4,15
	800-300min	4,40
	800-600min	4,40

Os valores em torno de 4,0 eV apresentados na Tabela 5 para as energia do *band gap* dos NTs de Ta₂O₅ está em bom acordo com a literatura [67, 193]. A partir dos espectros de

reflectância difusa UV-Vis e dos valores do E_g podemos ver que os NTs e AP são apenas ativos cataliticamente na faixa do ultravioleta do espectro solar.

7.4 Conclusões

Os nanotubos de Ta₂O₅ como anodizado são amorfos, necessitando de tratamento térmico para obter uma fase cristalina. A difração de raios X permitiu revelar que os nanotubos aderidos ao substrato metálico e tratados termicamente a 550 °C por 30 min são amorfos. A aparente cristalinidade dessa amostra é devido à oxidação do substrato metálico durante o tratamento térmico em atmosfera de ar. Devido a interferência do substrato de tântalo metálico no processo de cristalização dos NTs, foi realizado um estudo detalhado da cristalização dos NTs sem a interferência do substrato. Os NTs livres da base tratados termicamente até 750 °C continuam com uma estrutura amorfa, embora alguns picos de difração da fase ortorrômbica comecem a aparecer. Ao aumentar a temperatura para 800 °C por 30 min, a amostra apresentou somente 11 % de cristalinidade. Aumentamos então o tempo de tratamento térmico para 60 min em 800°C, o que resultou num aumento 34 % na cristalinidade. Até a temperatura de 800 °C por 60 min os NTs mantiveram sua morfologia tubular. Acima de 800 °C de tratamento térmico a superfície dos NTs perdem sua forma, transformando-se em nanopartículas interconectadas. Ao aumentar o tempo de tratamento em 800 °C para 120, 300 e 600 min, os NTs perderam sua geometria tubular aparecendo rachaduras, grãos e furos na superfície dos NTs. A área superficial está diretamente relacionada com o tamanho dos cristais dos NTs, quanto maior o tamanho de cristal menor o valor da área de superfície do sistema. A amostra tratada a 800 °C por 60 min apresentou uma área superficial de 19,8 m²g⁻¹. O aumento da área superficial é devido ao aparecimento de poros sobre a superfície dos NTs após o tratamento térmico. Através da espectroscopia de reflectância difusa foi possível calcular os band gaps dos NTs em diferentes temperaturas e tempos de tratamento térmico.

CAPÍTULO 8. FOTOGERAÇÃO DE HIDROGÊNIO

8.1 Introdução

A utilização de luz solar e um semicondutor para separar água em hidrogênio e oxigênio tem atraído grande atenção devido à intensificação das preocupações globais em relação ao uso de recursos energéticos fósseis. Desde que a fotoeletrolise da água foi descoberto por Fujishima e Honda [2], grandes progressos foram alcançados na compreensão da síntese de sistemas fotocatalíticos. No entanto, a produção de hidrogênio ainda enfrenta muitos problemas desafiadores do ponto de vista prático da escala industrial. Um dos problemas é que os catalisadores ainda apresentam uma baixa eficiência para fotogeração de H₂ e solubilidade em meio aquoso. No entanto, a escolha de um sistema adequado ainda é muito limitada, pois, os únicos semicondutores que são fotoquimicamente estáveis e ativos em água são os óxidos metálicos. Progressos significativos para o desenvolvimento de fotocatalisadores mais eficientes tem sido realizados nos últimos anos, mas a eficiência real máxima conseguida até agora para a reação de *water splitting* esta entre 5,9 a 10 % [194, 195], o que ainda esta longe de uma aplicação prática (15 %).

8.2 Resultados e Discussões

8.2.1 Atividade Fotocatalítica dos NTs de Ta₂O₅

Desde a década de 1990 alguns trabalhos têm apontado que Ta₂O₅ pode ser satisfatoriamente aplicado na fotocatalise para a produção de H₂. Os autores têm atribuído a atividade fotocatalítica do Ta₂O₅ ao eficiente transporte de carga, alta estabilidade química em meio aquoso e por possuir bandas de energia adequadas ao potencial energético da água [67, 69, 87, 88, 108, 193].

A atividade fotocatalítica dos NTs de Ta₂O₅ fabricados por anodização foi avaliada pela fotogeração de hidrogênio pela quebra da molécula da água (*water splitting*) numa solução contendo NTs de Ta₂O₅ em pó e água, na relação massa/solução de 0,75 mg/mL, num volume total de 8 mL. A Figura 49 mostra os resultados dos gases fotogerados após 2,5 horas de irradiação.

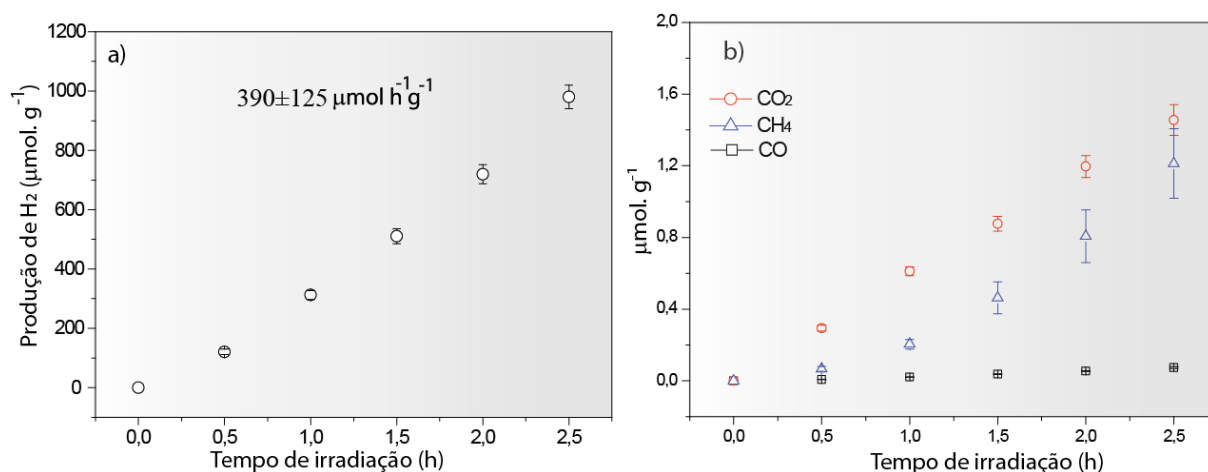


Figura 49. (a) evolução da fotogeração de H₂ em água pura e (b) evolução dos gases minoritários CO, CO₂ e CH₄.

A Figura 49a mostra a evolução da fotogeração de H₂ a partir da água pura na presença de NTs Ta₂O₅ em pó. Após 0,5 horas de reação a quantidade de H₂ gerado tende a uma taxa constante de $390 \mu\text{mol.h}^{-1}\text{g}^{-1}$. Em 2,5 horas de reação a quantidade de H₂ foi de $975 \mu\text{mol.g}^{-1}$. Na Figura 49b podemos ver que além de H₂ foram gerados outros gases minoritários, dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄) e monóxido de carbono (CO). Esses gases podem ter sido provenientes de duas fontes:

- (1) Como mostrado pela análise de XPS, Tabela 4, existe 33 % de carbono na superfície dos NTs utilizados nessa reação. Ao irradiar luz UV na superfície dos NTs o carbono adsorvido ou depositado na superfície pode reagir com oxigênio formando CO₂ e posteriormente CO e CH₄ [196-199];
- (2) Outra possibilidade é que pode existir CO e CO₂ dissolvidos na água e no etanol. Ao irradiar a solução com luz UV essas moléculas podem ser liberadas e detectadas pela cromatografia. Outra fonte de carbono poderia advir de matéria orgânica presente na água [200].

Esses gases minoritários só foram possíveis de serem quantificados através de um detector de condutividade térmica (TCD) instalado no cromatógrafo. As quantidades geradas em 2,5 horas de fotólise são quantidades traço comparado ao H₂ gerado, H₂ (99,6 %), CO₂ (0,15 %), CH₄ (0,12 %) e CO (0,01 %).

8.2.2 Adição de Agente Sacrifício na Fotogeração de H₂

Devido à rápida recombinação entre elétrons e lacunas fotogerados na BC e BV respectivamente, a fotogeração de H₂ em água pura não apresenta uma boa eficiência para muitos sistemas fotocatalíticos [55, 57, 201-203]. Uma estratégia frequentemente utilizada para aumentar a eficiência na produção de H₂ na fotocatalise é o uso de um agente de sacrifício redutor. Quando a reação fotocatalítica é conduzida na presença de um agente redutor (doador de elétrons) tal como etanol, as lacunas fotogeradas na banda de valência (BV) irreversivelmente oxidam o etanol, não permitindo a recombinação entre os elétrons da BV e BC. Assim, a redução da água ocorrerá pelos elétrons da BC, aumentando a eficiência na fotoprodução de H₂.

Muitos compostos orgânicos (hidrocarbonetos) são amplamente utilizados como agentes de sacrifício para a produção de hidrogênio na fotocatalise. Veziroglu e coautores realizaram um trabalho quantificando e qualificando diferentes agentes de sacrifício na produção de hidrogênio. Eles mostraram que os mais eficientes para a produção de H₂ foram EDTA > metanol > etanol > ácido láctico [56]. Pela sua relativa baixa toxicidade e devido ao Brasil ser um dos países com o maior avanço, do ponto de vista tecnológico, na produção e no uso do etanol como “combustível verde”, nós escolhemos o etanol como agente de sacrifício nas reações fotocatalíticas.

Como existe uma grande variedade de trabalhos com diversar metodologia para as condições experimentais na atividade fotocatalica para geração de hidrogênio, primeiramente fizemos um levantamento bibliográfico dos parâmetros de fotocatalise, como produção de hidrogênio e eficiência quântica para o fotocatalisador Ta₂O₅. A Tabela 6 mostra os parâmetros experimentais de fotólise como quantidade de massa do fotocatalisador, agentes de sacrifício, método de síntese, relação massa/volume de solução e o resultado da produção de H₂.

Tabela 6. Levantamento bibliográfico dos parâmetros experimentais na fotogeração de H₂ para o óxido de tântalo.

Fotocatalisador	Método de Síntese	Massa /Volume (mg/mL)	Agente de Sacrifício/(%)	Taxa de produção (μmol.h ⁻¹ .g ⁻¹)	Rendimento Quântico (Y%)	Ref.
Ta ₂ O ₅ /NiO	R.E.S	2,86	CH ₃ OH/1,5	150	Não medido	[204]
Ta ₂ O ₅ /NiO	R.E.S	2,86	Água pura-	4	Não medido	[205]
Ta ₂ O ₅ /NiO	R.E.S	2,86	Água pura-	3	Não medido	[69]
Ta ₂ O ₅ /NiO	Template	1,25	Água pura-	1030	Não medido	[193]
Ta ₂ O ₅	R.E.S	2,0	CH ₃ OH/10,0	250	Não medido	[67]
Ta ₂ O ₅ /NiO	R.E.S	0,75	Água pura-	1300	Não medido	[206]
Ta ₂ O ₅	Sol gel	0,9	CH ₃ OH/20,0	400	Não medido	[88]
Ta ₂ O ₅ /NiO	Template	0,71	Água pura-	102	Não medido	[207]
Ta ₂ O ₅	Template	0,83	Água pura-	122	Não medido	[208]

* R.E.S - corresponde à sigla para a síntese por reação do estado sólido.

Como pode ser visto na Tabela 6, existem diferentes parâmetros na fotogeração de H₂ apresentados pela literatura. As diferentes condições para a realização da fotogeração de H₂ pode ser devido a diferentes configurações de sistemas de fotólise como: sistema de iluminação interna [68, 106], iluminação externa [209, 210], potência da lâmpada, geometria do reator fotocatalítico, método de quantificação, entre outros. Ainda mais, a Tabela 6 mostra os valores das taxas de produção de H₂ normalizados por massa, que podem ser comparados com os nossos resultados, não esquecendo as diferenças citadas acima. Um fato curioso é que nenhum desses trabalhos quantificou a eficiência quântica aparente do sistema.

Levando em consideração os diversos parâmetros de fotogeração de H₂ descritos pela literatura, nós realizamos uma varredura nos parâmetros concentração de etanol e concentração de massa de NTs para obter uma condição de fotoreação de H₂ adequada e maximizada para o nosso sistema.

Para o nosso caso, as condições experimentais como reator fotocatalítico, fonte de iluminação, temperatura da solução, etc, para a fotogeração de H₂ utilizando etanol como agente de sacrifício foi sempre igual ao caso da água pura como visto anteriormente. As

condições de “ótimo” quer dizer, maior produção de hidrogênio, em relação à concentração de etanol e razão entre massa de catalisador/volume da solução foi realizada com NTs de Ta₂O₅ tratados termicamente a 800 °C por 60 min. Nós escolhemos esses NTs por apresentarem maior relação entre grau de cristalinidade e morfologia nanotubular.

8.2.3 Efeito da Concentração de Etanol na Fotoprodução de H₂

A otimização da concentração de etanol para a fotogeração de hidrogênio foi inicialmente realizada com uma relação de massa de NTs de Ta₂O₅ e volume de solução igual a 0,75 mg/mL. O volume total da reação foi de 8 mL, usando sempre o valor fixo de 6 mg de NTs de Ta₂O₅. No início da reação, uma solução contendo água destilada e 6 mg de NTs de Ta₂O₅ foi homogeneizada num ultrassom por 30 min. Em seguida, completamos a solução com etanol até o volume de 8 mL. As concentrações de etanol avaliadas foram: 5, 10, 25, 35, 60 e 80 %. A solução foi suspensa por agitação magnética durante toda a reação fotocatalítica.

O gráfico da Figura 50 mostra os resultados das taxas de H₂ fotogerados durante 2,5 horas de irradiação para diferentes concentrações de etanol.

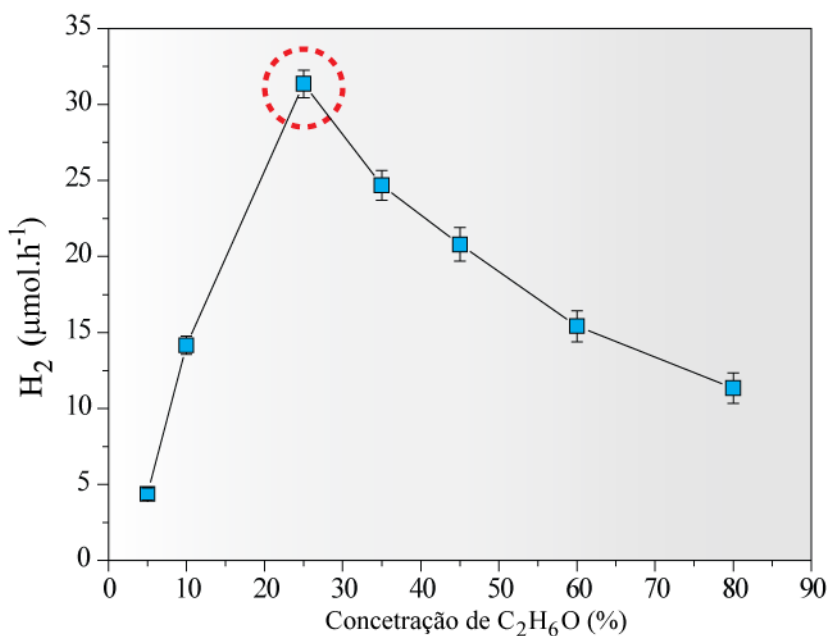


Figura 50. Taxas de produção de H₂ em diferentes concentrações de etanol.

Como pode ser visto na Figura 50 a taxa de produção de H₂ segue uma tendência crescente com o aumento da concentração de etanol. No entanto existe uma saturação de

etanol na solução fotocatalítica. A concentração de etanol para a maior taxa de produção de H_2 foi de 25 %, resultando em $31,1 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ de H_2 .

8.2.4 Efeito da Concentração de Massa de NTs na Fotoprodução de H_2

Para avaliarmos o efeito da concentração de massa dos NTs de Ta_2O_5 na fotogeração de H_2 partimos da condição de concentração de etanol que resultou na maior produção de hidrogênio (25 %). Foi realizada uma varredura nas seguintes concentrações massa/volume: 0,125, 0,25, 0,5, 0,75, 1,0, 2,0, 3,0 e 5,0 mg/mL.

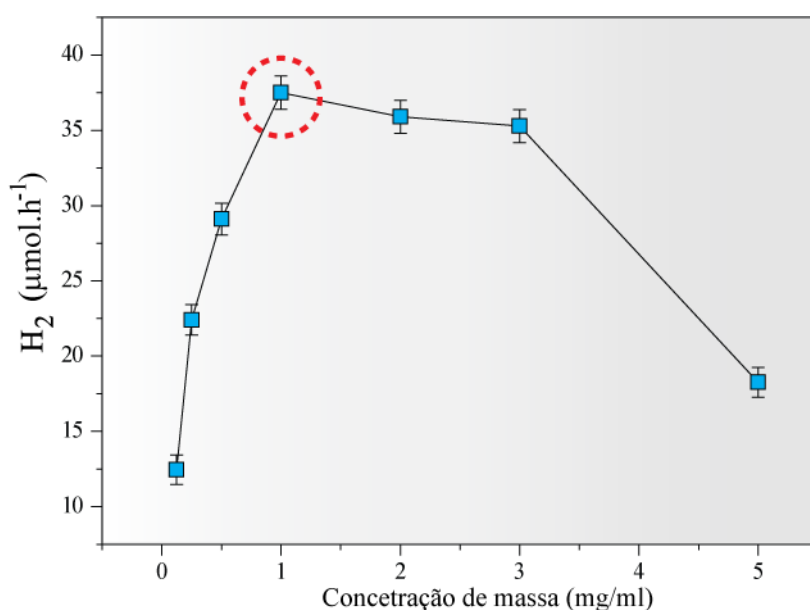


Figura 51. Efeito da concentração de massa de NTs de Ta_2O_5 na fotogeração de H_2 .

A Figura 51 mostra as taxas de H_2 produzidas após 2,5h de irradiação. Semelhante ao caso da varredura com a concentração de etanol, a curva da Figura 51 cresce com o aumento da concentração de massa de NTs. A taxa na produção H_2 atingiu um máximo na produção para o valor de 1,0 mg/mL correspondente a $39,2 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$. Ao aumentar a concentração para 2,0, 3,0 e 5,0 mg/mL, a taxa de produção de H_2 foi reduzida drasticamente 35, 34, e 18 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ respectivamente. O redução da taxa de H_2 com concentrações acima de 1,0 mg/mL pode ser atribuído a redução do caminho ótico da luz no reator, pois devido a elevada concentração de NTs uma pequena fração do volume estaria absorvendo a luz, ou ainda, a alta concentração de NTs pode estar agindo como agentes espalhadores de luz e não absorvedores, o que causaria a redução da atividade fotocatalítica.

8.2.5 Etanol como Agente de Sacrifício na Fotogeração de H₂

O efeito da adição de etanol na fotoprodução de H₂ e produtos minoritários foram estudados a partir dos parâmetros pré-estabelecidos na varredura do “ótimo” de concentração de etanol e razão massa/solução. Foi utilizado uma solução de 25 % de etanol, e a massa do catalisador foi a relação de 1,0 mg/mL. Os parâmetros do sistema de fotólise como simulador solar, reator de fotólise e temperatura da solução se mantiveram iguais ao do caso da água pura, apresentado na seção 8.2.2.

A Figura 52 mostra a evolução dos gases gerados na presença de etanol para os NTs de Ta₂O₅ tratado a 800 °C por 60 min.

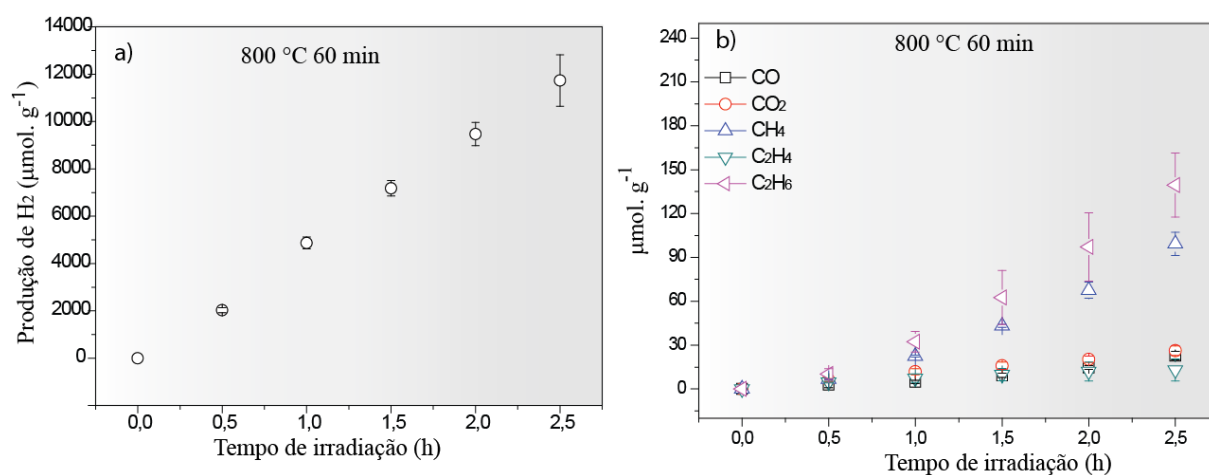


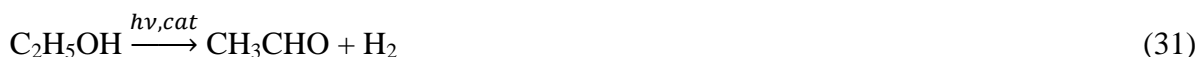
Figura 52. (a) evolução da fotogeração de H₂ e (b) evolução dos gases minoritários CO, CO₂, CH₄, C₂H₄ e C₂H₆.

A adição de etanol como agente sacrifício fez aumentar em 12,5 vezes (4900 μmol.h⁻¹g⁻¹) a produção de H₂ em 2,5 horas quando comparado com a amostra sem etanol, Figura 49a. Ao compararmos esse resultado com a literatura, Tabela 6, vemos que os NTs de Ta₂O₅ produzidos por anodização apresentaram atividade catalítica aproximadamente de 3,8 vezes maior comparado com o melhor resultado da literatura. No entanto é importante salientar que as diferenças nos sistemas de medidas já mencionados, torna difícil uma comparação direta.

A Figura 52b mostra uma evolução dos gases minoritários, CO, CO₂, CH₄, C₂H₄ e C₂H₆. Na presença de etanol as quantidades fotogeradas de CO, CO₂, CH₄ foram superiores comparado à água pura.

O mecanismo da formação de H₂, CO₂, CO, CH₄, ácido acético e acetaldeído foram estudados por Sakata e Kawai numa reação fotocatalítica com uma solução aquosa de etanol na

presença de um fotocatalisador [50]. Ao irradiar com luz UV a solução de etanol contendo um fotocatalisador, a reação seguiu a seguinte tendência:



Para a desidratação de etanol, alguns mecanismos foram propostos:

- (i) etanol é diretamente oxidado pelas lacunas foto geradas, resultando em acetaldeído e dois prótons de (H^+), e os prótons são reduzidos por elétrons fotoexcitados como mostrado nas equações (35) e (36) [47].



- (ii) outro mecanismo é que quando o etanol é adsorvido sobre a superfície do catalisador ele é dissociado. As espécies adsorvidas de radicais etoxi ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$) sobre o catalisador são diretamente oxidadas pelas lacunas foto geradas, enquanto os prótons são reduzidos pelos elétrons foto gerados, resultando em H_2 [53].

De acordo com os modelos propostos, os gases minoritários CO , CO_2 e CH_4 vêm da fotoreforma do etanol. Ainda, temos a presença de C_2H_4 e C_2H_6 como subprodutos nas nossas reações.

Em 1984 Sakata e Kawai sugeriram um caminho para a formação de etano pela oxidação de ácido acético CH_3COOH [60]:



Bard e coautores sugerem que a formação de CO_2 e C_2H_6 pela fotooxidação de ácido acético pode ser preferencialmente pela descarboxilação fotocatalítica oxidativa de acetato e carboxilatos pelo seguinte caminho [211]:



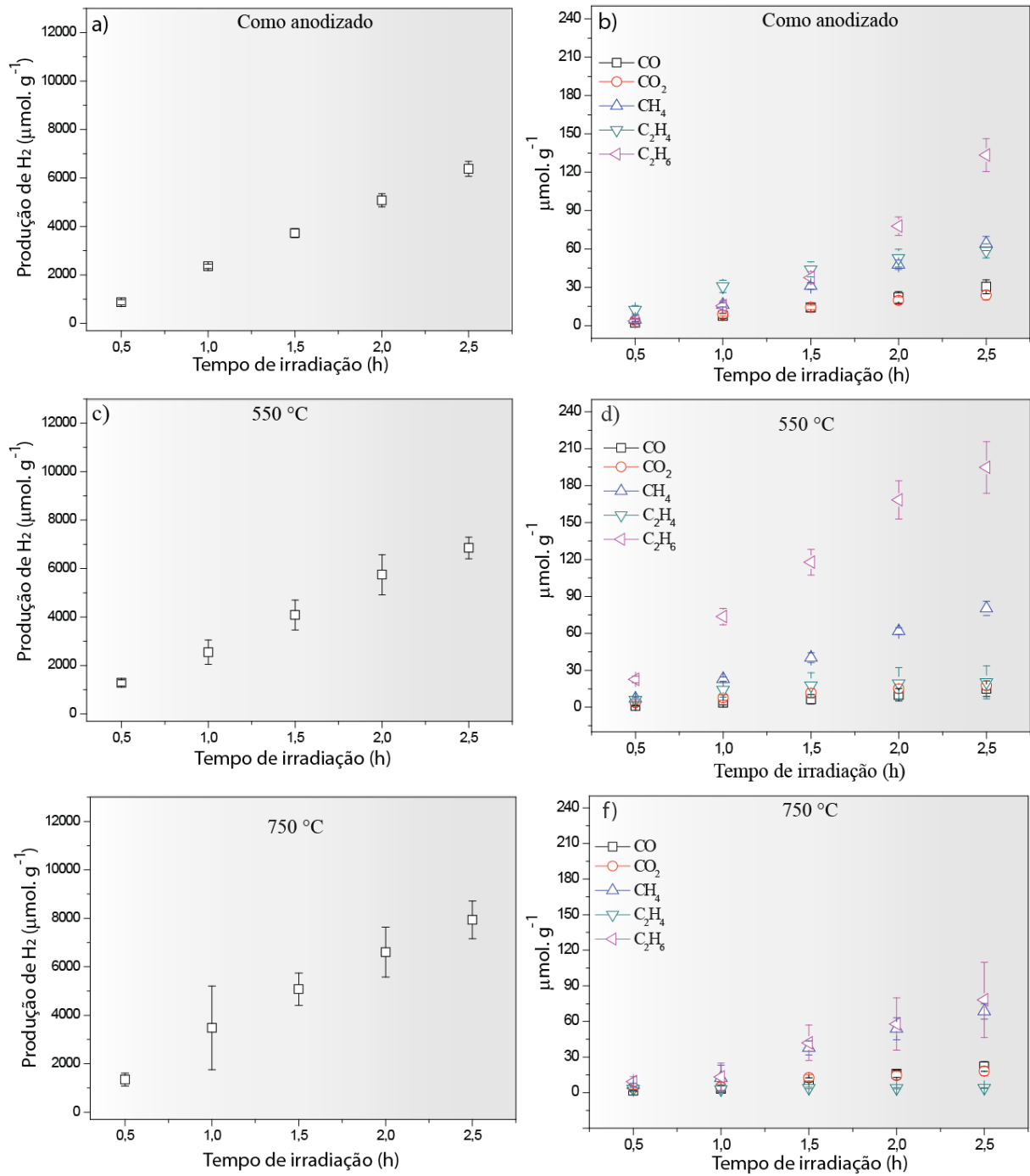
Dois radicais metila CH_3^\bullet se recombinariam para formar C_2H_6



A reação de formação de eteno (C_2H_4) pode proceder da formação de radicais $\cdot\text{CH}_3\text{CHO}$ na fotooxidação de acetona que é um subproduto da fotooxidação de acetaldeído (ou ácido acético) com radicais $\cdot\text{CH}_3$ levando a radicais orgânicos $\cdot\text{C}_x\text{H}_y$, como proposto por Lianos [52]. Como pode ser visto na literatura, os caminhos da fotooxidação de álcoois (principalmente o etanol) ainda não estão totalmente resolvidos para a fotogerações de H_2 e subprodutos como CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_4 e C_2H_6 . Nós acreditamos que a fotogeração de hidrogênio é majoritariamente provinda da água como mostrou Sakata e Kawai [50] e que a formação dos produtos minoritários provem da fotooxidação do etanol, mas os caminhos ainda não estão bem resolvidos.

8.2.6 Efeito da Cristalinidade dos NTs na Fotogeração de H_2

Os NTs de Ta_2O_5 tratados em diferentes temperaturas foram testados na fotogeração de H_2 numa solução aquosa contendo 25 % de etanol. Aqui, todos os padrões físicos e químicos das reações foram mantidos iguais aos experimentos da seção 8.2.3. A reação para cada amostra foi feita em triplicata para obtermos uma média e desvio padrão.



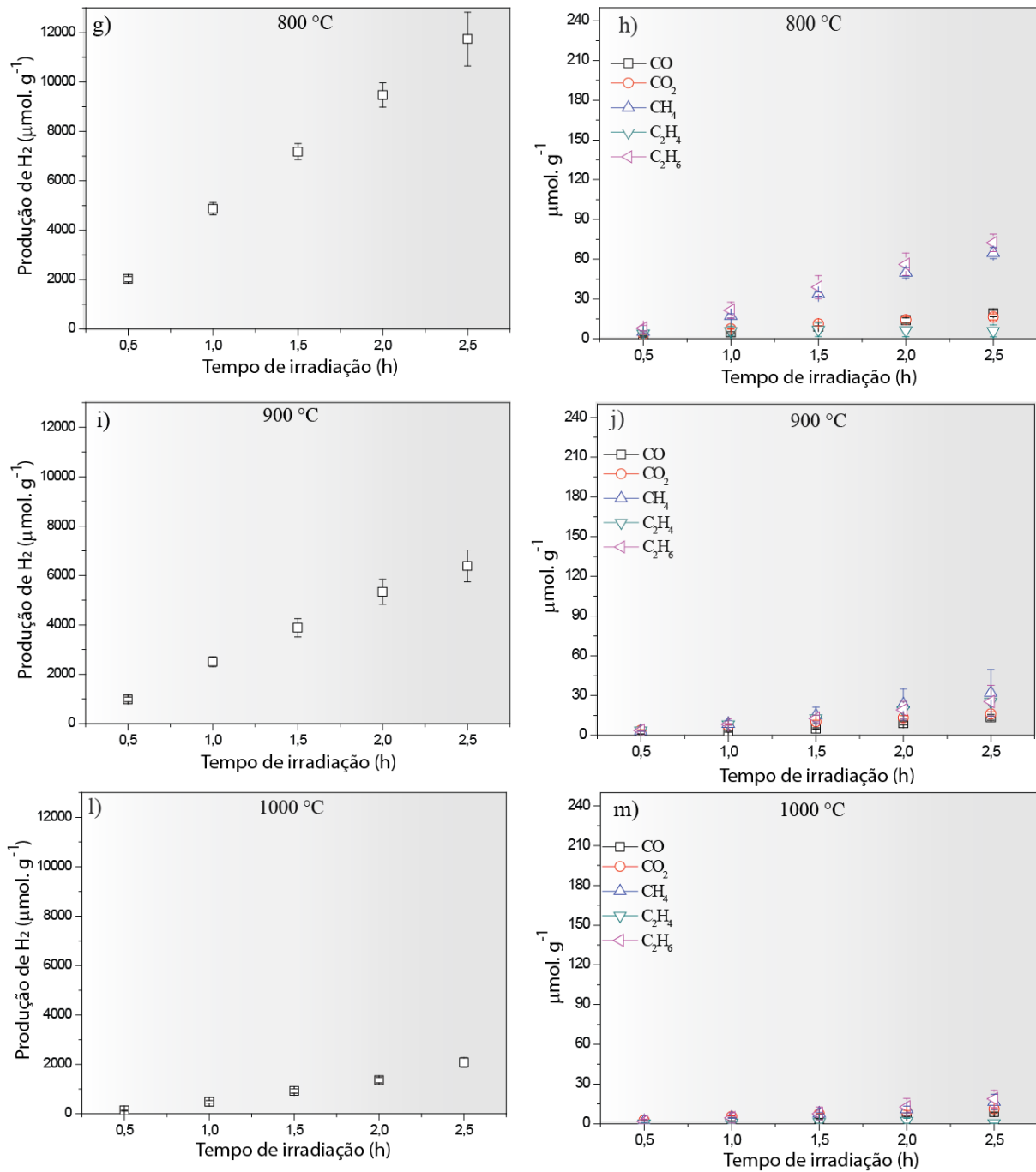


Figura 53. Efeito da cristalinidade dos NTs na evolução da fotogeração de H₂ e gases minoritários CO, CO₂, CH₄, C₂H₄ e C₂H₆.

A Figura 53 apresenta os gráficos da evolução da fotogeração de H₂, CO, CO₂, CH₄, C₂H₄ e C₂H₆ das amostras tratadas em diferentes temperaturas. Para melhor organização, os resultados estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Produtos da fotoreforma do etanol usando NTs de Ta₂O₅ em diferentes temperaturas de tratamento térmico, numa solução de 25 % de etanol/H₂O a 25 °C.

linha	amostra	Temperature de calcinação (°C)	Taxas de produção (μmol.h ⁻¹ .g ⁻¹)					
			H ₂	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	CH ₄	CO	CO ₂
1	Branco ^b	-	5,4±1,5	-	-	0,253	0,07	0,08
2	H ₂ O pura	800 ^b	390±125	-	-	0,4	0,08	0,6
3	AP	-	830±15	2.5±0.1	0.8±0.3	6.5±0.1	3.1±0.6	3.8±0.9
4		Como anodizado	2600±120	53±5.1	23±2.2	26±2.2	12±2.1	9.7±2.3
5		550	2900±66	61±15	10±4.0	28±1.9	4.2±1.1	6.7±0.5
6		750	3200±260	31±11	1.6±0.2	27±2.2	8.8±1.3	7.3±1.3
7	NTs Ta ₂ O ₅	800	3100±230	28±2.7	2.9±2.1	26±2.2	7.8±1.3	6.8±1.1
8		800 ^a	4900±320	51±2.7	6.3±3.3	42±0.9	9.5±1.3	11±1.2
9		900	2900±150	23,6±2,9	5,1±2,1	23,4±1,9	5,4±1,3	6,4±0,7
10		1000	970±65	3,3±0,6	0,4±0,1	24,3±2,1	8,8±1,4	11,5±1,3

^a NTs tratados a temperatura de 800 °C por 60 min.

^b Branco, reação somente com água e etanol.

A Tabela 7 resume as taxas dos gases fotogerados (H₂, C₂H₆, C₂H₄, CH₄, CO₂ e CO) pela reação fotocatalítica numa solução aquosa de etanol (25 %) na presença de NTs de Ta₂O₅ tratados termicamente em diferentes temperaturas.

Como pode ser visto nas linhas 2 e 8, a utilização de etanol como um agente de sacrifício redutor melhorou a eficiência do sistema em 12,5 vezes para a produção de H₂. Além disso, foi realizada uma amostra “branca”, somente solução aquosa de etanol (25 %) para avaliarmos a fotodecomposição do etanol sob exposição à luz UV. Os resultados (linha 1) mostram que apenas 5,4 μmol.h⁻¹ de H₂ foi gerado, produção muito mais baixa comparada com todas as experiências utilizando os NTs de Ta₂O₅.

A Tabela 7 também mostra uma clara tendência nas taxas de fotoprodução H_2 produzidos por NTs de Ta_2O_5 com diferentes graus de cristalinidade. Um pequeno aumento na atividade fotocatalítica como função das condições de tratamento térmico pode ser observado nas amostras como anodizadas e tratadas termicamente até 800 °C por 30 min. A taxa de fotoprodução H_2 gradualmente aumentou de 2600 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ com a amostra de NTs amorfo, linha 4, para 3100 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ com a amostra de NTs a 800 °C durante 30 min, linha 7. Esse pequeno aumento na produção de hidrogênio era esperado, pois a fotogeração de H_2 é diretamente proporcional a cristalinidade do fotocatalisador. Sendo assim, as amostras 550, 750 e 800 °C tratadas por 30 min apresentam baixo grau de cristalinidade o que não se diferenciou drasticamente na fotogeração de H_2 comparado com a amostra amorfa. No entanto, quando os NTs foram tratados nas temperaturas de 900 e 1000 °C, as taxas de H_2 reduziram para 2900 e 970 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$. Apesar de essas amostras terem um maior grau de cristalinidade (X_c), a atividade fotocatalítica seguiu uma tendência oposta ao que observamos para os NTs tratados até 800 °C por 30 min. Vale a pena lembrar aqui, que os NTs tratados nessas condições perderam a geometria nanotubular e reduziram a sua área de superfície o que deve ser o agente causador da redução da atividade fotocatalítica.

Curiosamente, durante os experimentos, observamos vários outros produtos minoritários pela cromatografia gasosa. De maneira estratégica, utilizamos uma coluna Porapak Q 80/100 em conjunto com um detector FID (Flame Ionization Detector) no cromatógrafo, possibilitando a classificação e quantificação dos produtos gasosos contendo carbono, provenientes da fotoreforma do etanol. Nas experiências realizadas, foi possível observar a presença de monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4), eteno (C_2H_4) e etano (C_2H_6). As taxas de evolução destes compostos foram observadas na fotólise da solução aquosa de etanol (25 %) para as reações utilizando NTs de Ta_2O_5 , linhas de 3 - 10. Analisando a Tabela 7, é possível observar que estes produtos minoritários são formados a velocidades muito baixas, ~ 100 vezes menos, comparado com o hidrogênio. Não foi possível observar qualquer tipo de tendência com o grau de cristalinidade nas taxas de evolução de CO_2 , CO, CH_4 , sobre os experimentos realizados com os NTs tratados em diferentes temperaturas. A evolução das taxas de fotoprodução de C_2H_4 e C_2H_6 apresenta ter uma relação com o grau de cristalinidade dos NTs.

Nas reações “branco” e NTs em água pura, linhas 1 e 2, os gases CO, CO_2 e CH_4 , foram apenas detectados em quantidades muito pequenas.

A comparação das velocidades de evolução do C_2H_4 e C_2H_6 das amostras tratadas nas diferentes temperaturas é uma tarefa difícil, uma vez que seria de esperar que um catalisador mais ativo para a evolução de H_2 produzisse estes compostos com taxas mais elevadas. Pode ser observado que o fotocatalisador nanotubular menos ativo para H_2 , isto é, a amostra como anodizada (linha 4), produz tanto etano e eteno, com taxas mais elevadas do que todas as outras amostras de NTs, linhas 4 - 10. Na verdade, a taxa de evolução dos produtos minoritários parece decair com o aumento da temperatura de tratamento térmico, ou seja, com o grau da cristalinidade dos NTs, apenas aumentando novamente para a amostra mais ativa para H_2 deste trabalho, linha 8.

A amostra AP também produziu todos os 5 produtos minoritários a base de carbono, linha 3, mas em taxas muito mais baixas do que todos os fotocatalisadores nanotubulares.

Além disso, as alterações físico-químicas dos NTs de Ta_2O_5 podem ter influências sobre as atividades fotocatalíticas. Os tratamentos térmicos realizados sobre os NTs podem explicar as diferenças sobre as atividades fotocatalíticas mostrados na Tabela 7. O grau de cristalinidade e a remoção de espécies fracamente ligadas à superfície dos NTs parecem ter uma influência positiva sobre a atividade fotocatalítica para a produção de hidrogênio.

Como pode ser visto na Tabela 7, o aumento da fotoprodução H_2 segue as mesmas tendências observadas no aumento do grau de cristalinidade e na perda de enxofre na superfície dos NTs, como mostramos na Tabela 4. Esses fatores podem estar influenciando a atividade fotocatalítica. No entanto, a evolução do tratamento térmico das amostras durante 30 min, nas diferentes temperaturas, mostrou que um aumento da temperatura de tratamento térmico, diminui a área de superfície dos NTs, como visto na Tabela 4. Por outro lado, a área superficial aumentou somente para a amostra tratada a 800 °C por 60 min, aumentando também a fotogeração de hidrogênio. Portanto, existe uma combinação de fatores que estão influenciando a fotogeração de H_2 . Não somente o aumento da área superficial, como descrito na literatura é o fator predominante [41, 203, 212]. É fato que a taxa de fotogeração é dependente do número de sítios ativos, e que o aumento da cristalinidade e a perda de enxofre são fatores que podem acrescer o número de sítios ativos na superfície dos NTs.

A influência do grau de cristalinidade e/ou a composição da superfície química dos NTs de Ta_2O_5 sobre o efeito da fotogeração de H_2 e dos produtos intermediários minoritários, em especial para a formação de C_2H_4 e C_2H_6 , foi a nosso conhecimento, a primeira vez

reportado na fotoreforma do etanol utilizando NTs de Ta₂O₅ como fotocatalisador. Esses resultados foram publicados na revista *The journal of physical Chemistry C* [213].

A Figura 54a, b, mostra as porcentagens relativas finais dos produtos da fase gasosa das reações fotocatalíticas. A amostra amorfa e 550 °C (com maior quantidade de enxofre) produziram quantidades relativamente mais elevadas de C₂H₆ e C₂H₄ comparados com os NTs cristalinos e sem enxofre. Este comportamento também pode ser estendido para a reação da amostra padrão AP. A diminuição na formação destes compostos é seguida por um aumento na concentração final de hidrogênio Figura 54a. Assim, controlando as condições de tratamento térmico, é possível a produção de semicondutores cristalinos menos contaminados, mais ativos e seletivos para a fotoprodução de hidrogênio gasoso sob iluminação de luz UV. Em todos os casos, a mistura gasosa sempre teve no mínimo 95 % de H₂, mostrando que os NTs de Ta₂O₅ preferencialmente são catalíticos para a formação de H₂.

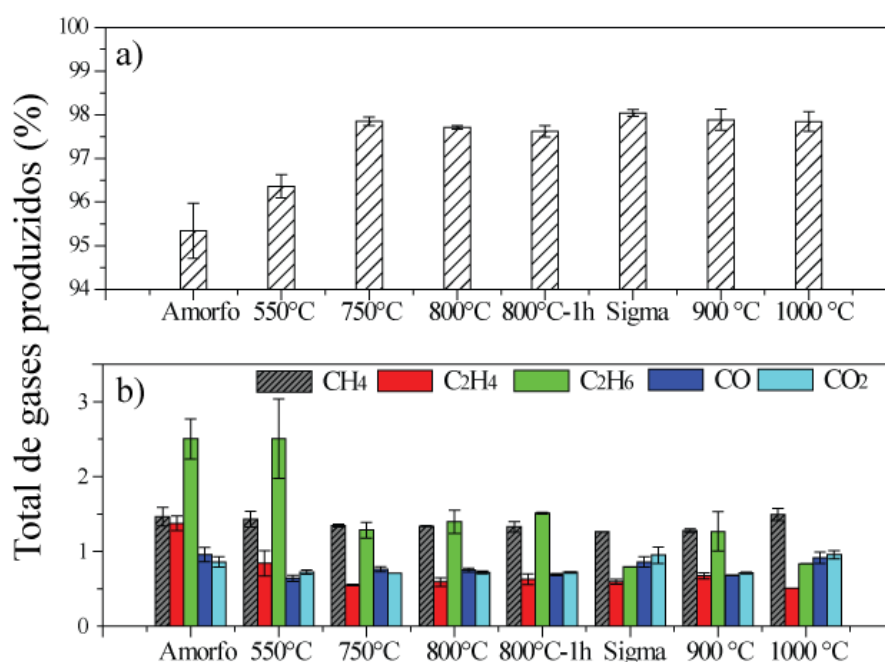


Figura 54. Porcentagens finais da composição da fase gasosa da fotoreforma da mistura etanol/água utilizando fotocatalisador com diferentes cristalinidade e composição de superfície (a) H₂ e (b) CH₄, C₂H₄, C₂H₆, CO e CO₂.

Um último aspecto dos resultados apresentados aqui é a atividade fotocatalítica para a produção de H₂ ser mais elevada para os NTs a 800 °C por 60 min, comparados com a amostra padrão. Ambos os materiais têm a mesma cristalinidade e nenhum enxofre na superfície, diferindo apenas na forma de cristal, tamanho e área de superfície. Assim, a atividade fotocatalítica superior pode ser relacionada com a área superficial, tamanho de

crystal, química da superfície e da geometria dos catalisadores. Os NTs de Ta₂O₅ produziram 5,9 vezes mais rápido H₂ comparado com AP, enquanto e sua área superficial é apenas 3,9 vezes maior do que AP. Esse resultado indica que a área superficial não é o único fator que aumenta a atividade fotocatalítica. Além do mais, os NTs tratados termicamente a 1000 °C perderam a geometria nanotubular, mantiveram composição química muito semelhante a da AP, levando a mesma atividade fotocatalítica, linhas 3 e 10. Estes resultados nos levaram a pensar que a geometria nanotubular do semiconductor é um fator importante na alta atividade catalítica.

Pensando ainda na influência da geometria do catalisador, foi investigado a evolução na produção de H₂ nas amostras tratadas termicamente a 800 °C com maior tempo de tratamento térmico 2, 5 e 10h. A Figura 39 mostrou que a morfologia nanotubular dessas amostras foram descaracterizadas principalmente as de maior tempo de tratamento térmico.

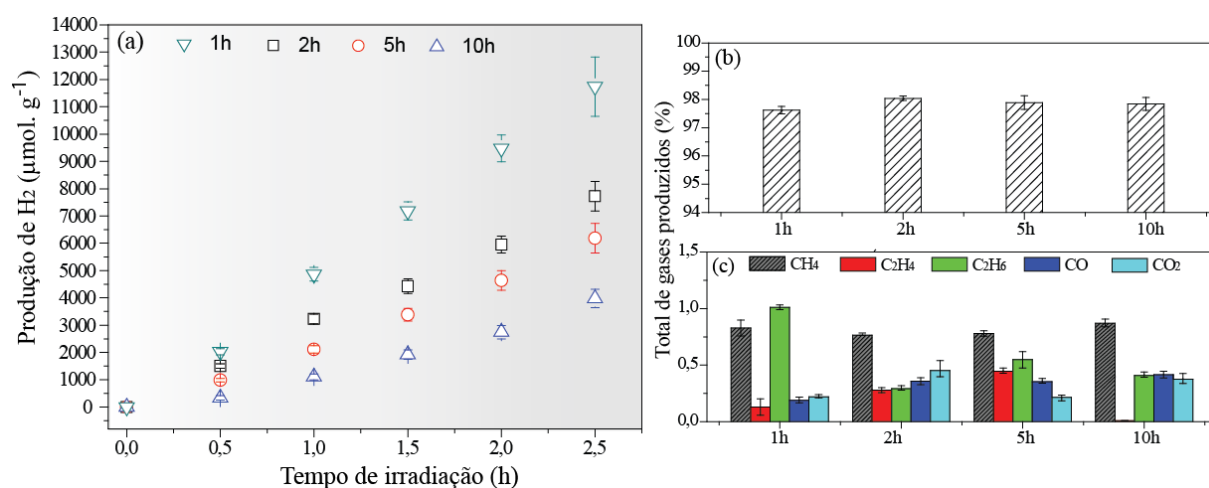


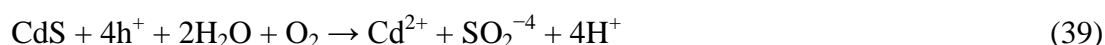
Figura 55. Efeito do tempo de tratamento térmico dos NTs na evolução: (a) H₂, (b) e (c) Porcentagens finais da composição da fase gasosa da fotoreforma da mistura etanol/água.

A Figura 55a mostra uma comparação entre as evoluções de H₂ entre as amostras tratadas em diferentes tempos a temperatura de 800 °C. Como pode se notar, a amostra tratada a 800 °C por 60 min continua sendo a melhor amostra para produzir H₂ comparado com as outras amostras com maiores e menores tempos de tratamento térmico. As amostras tratadas a 2, 5 e 10h a 800 °C tiveram taxas de produção de H₂ de 3000, 2360 e 1520 μmolh⁻¹g⁻¹, respectivamente. Ou seja, apresentaram menor atividade fotocatalítica comparado com a amostra de 1h a 800 °C. Esse resultado era esperado, ver Figura 39, que mostra que essa amostra, apesar de ter estrutura nanotubular, apresenta deformações em suas paredes como grãos cristalitos e furos, causando assim centros de recombinações para o par elétron/lacuna

fotogerados e menor área superficial, reduzindo a atividade fotocatalítica. Ainda a Figura 55b,c mostra a relação percentual da formação dos gases minoritários, CO, CO₂, CH₄, C₂H₄ e C₂H₆. Semelhantemente ao caso da evolução da temperatura de tratamento térmico (amorfo, 550, 750, 800, 900, 1000 °C) a evolução dos gases minoritários seguiu a mesma tendência na fotogeração com a evolução do tempo de tratamento térmico a 800 °C. Como pode ser visto, a composição final dos gases gerados são majoritariamente de H₂, com uma pequena fração ~2,5 % de gases residuais a base de carbono. Esse resultado é de muita importância, pois para algumas células combustíveis a pureza do hidrogênio utilizado é o fator mais importante para o tempo de vida útil da mesma. Sendo assim, o nosso processo é promissor para fotogeração de hidrogênio na fase gasosa através de fontes renováveis e abundantes que são a água, etanol e o sol.

8.2.7 Estabilidade Temporal da Atividade Fotocatalítica dos NTs de Ta₂O₅

Muitos materiais utilizados na fotocatalise e células solares tem uma vida útil muito curta devido à corrosão pela fotooxidação. Por exemplo, CdS e CdSe são excelentes materiais com band gap e energias de bandas adequados para a fotocatalise, no entanto sofrem fotocorrosão ao serem irradiados com luz solar em meio aquoso como mostra a reação abaixo [38]:



Uma das vantagens do óxido de tântalo (Ta₂O₅) para aplicações na fotocatalise é que Ta₂O₅ é um material quimicamente inerte em meio aquoso e praticamente inerte a quase todos os tipos de ácido, salvo ácido fluorídrico (HF). A estabilidade temporal de um sistema fotocatalítico é de extrema importância, pois a durabilidade de um fotocatalisador nos mostra a viabilidade para uma aplicação em escala industrial. Pensando nisso, foi realizada a estabilidade temporal fotocatalítica dos NTs de Ta₂O₅ por 92 horas. Para esse propósito utilizamos NTs de Ta₂O₅ tratados termicamente a 800 °C por 60 min, ou seja, utilizamos a amostra que apresentou maior atividade fotocatalítica para fotogeração de H₂.

Para esse ensaio experimental foi utilizado 8 mg de NTs Ta₂O₅ e uma solução aquosa de 25 % de etanol. Idêntico aos outros casos, antes de iniciar o processo de fotogeração de H₂, uma solução contendo 8 mg de NTs e 6 mL de água foi homogeneizada por 30 min em

ultrassom. Logo após essa etapa, foi adicionado 2 mL de etanol na solução e imediatamente o reator foi desairado numa linha de vácuo/Ar para remover oxigênio e CO₂ provindos da atmosfera ambiente. A quantificação dos gases gerados durante a estabilidade temporal foi a cada 0,5h até dar um ciclo de um total de 2,5h de reação. Logo após cada ciclo de 2,5 h foi desairado o reator de fotólise por 5 min na linha de vácuo/Ar para remover todos os gases gerados. Esse procedimento foi realizado devido a pressão positiva interna do reator interferir na quantificação real dos gases gerados. A Figura 56 mostra o resultado da estabilidade temporal da fotogeração de H₂ para os NTs de Ta₂O₅ tratados a 800 °C por 1h.

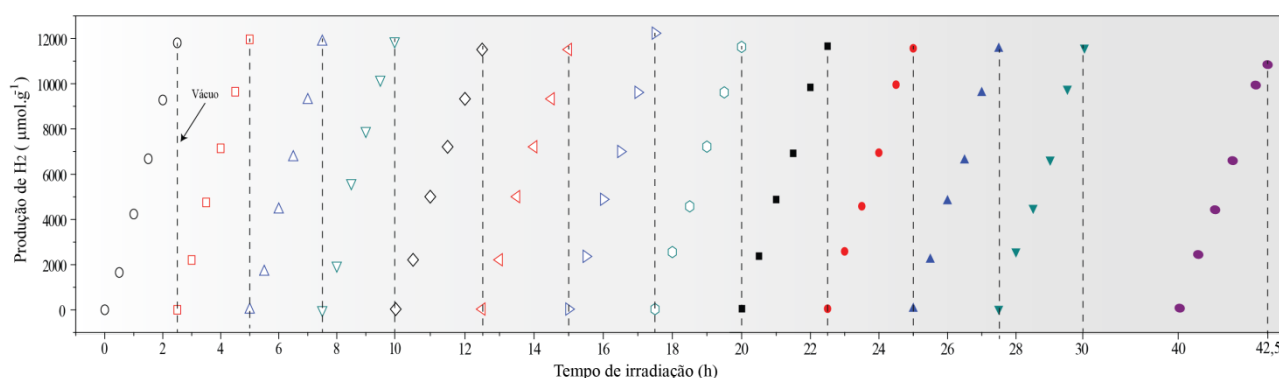


Figura 56. Estabilidade temporal na fotogeração de H₂.

Como pode ser visto na Figura 56, a fotogeração de H₂ se manteve estável após 17 ciclos de 2,5h, ou seja, após 42,5 horas de fotólise usando a mesma solução de etanol e NTs. A linha tracejada significa o fim e início de cada ciclo de medida. Ao estender o tempo de fotólise para 53 horas foi observado um decaimento na fotoprodução de H₂ como mostrado na Figura 57.

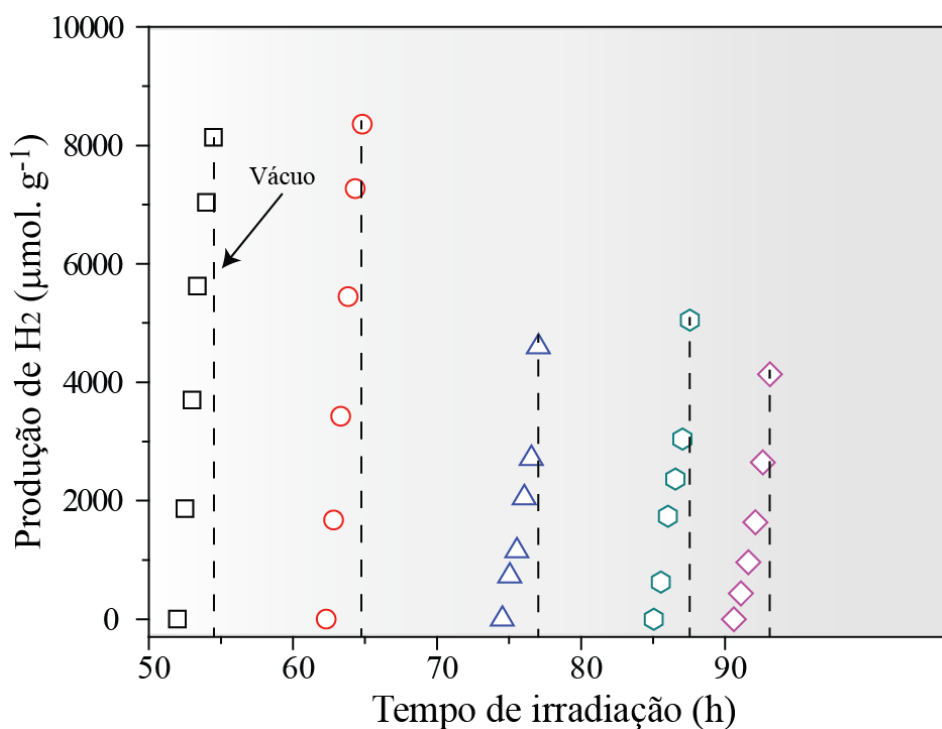


Figura 57. Estabilidade temporal na fotogeração de H₂ até 92 h.

A Figura 57 mostra que a fotogeração de H₂ continuou reduzindo com o aumento de tempo de fotólise. Essa tendência pode ser devido ao fato que a fotooxidação do etanol gera outros produtos orgânicos na fase líquida como aldeído, ácido acético, acetona, entre outros, que podem estar modificando a acidez da solução de fotólise, alterando o potencial de oxidação e redução da água. Na realidade a influência da mudança do pH da solução fotocatalítica simultaneamente com a fotogeração de H₂ por tempos prolongados é muito complicada de se entender, pois existem vários parâmetros que podem influenciar nesse processo como:

- (a) mudança nos potenciais de oxidação e redução da água pela mudança do pH da solução;
- (b) mudanças na mobilidade e no comportamento das cargas fotogeradas sobre a superfície do fotocatalisador;
- (c) adsorção de espécies moleculares sobre superfície do semiconductor como acetato, contaminando o semiconductor.

Patsoura e coautores num recente trabalho mostraram a influência da mudança do pH de uma solução fotocatalítica de etanol no desempenho da fotogeração de H₂ e CO₂ em

tempos prolongados (~20h). Foi observado que para baixa concentração de etanol a produção de hidrogênio aumenta significativamente nas primeiras horas de reação, e que há uma queda acentuada na produção de H₂ devido a formação de produtos intermediários na fase líquida alterando o pH da solução. Foi também mostrado que a reação estequiométrica para a fotooxidação do etanol foi completa em 950 min de irradiação [214]. Ao aumentar a concentração de etanol da solução eles observaram inicialmente um aumento na taxa de produção de H₂, no entanto, semelhantemente ao caso de baixa concentração eles observaram também uma queda acentuada na produção de H₂ após 20 h de reação. Ainda neste trabalho foi mostrado para o caso de uma solução de etanol com pH neutro ou básico, a fotogeração de H₂ é favorecida, quer dizer, é maior comparada com soluções ácidas. Os autores atribuem esse fato ao caso de existir um aumento nas concentrações de grupos OH⁻ nas soluções básicas, que participam diretamente nas reações de transferência de carga entre o semicondutor e o eletrólito.

Para o nosso caso, após 42,5 h de reação a taxa na produção de H₂ foi reduzida (dobro de tempo de reação comparado com o trabalho de Patsoura). Nós acreditamos que a redução da taxa de H₂ é devido à formação de subprodutos na fase líquida devido à fotooxidação do etanol, que aumentou a acidez da solução, pois a solução antes de irradiar tinha um pH de 7.0, e após as 92 horas de irradiação o pH da solução diminuiu para 4.0. Devido a isso, é mais provável que o etanol foi convertido em ácido acético na fase líquida semelhantemente ao trabalho citado acima [214], e não devido à fotocorrosão dos nanotubos de Ta₂O₅ ou perda de sítios ativos para a fotogeração de H₂.

Para avaliar se os NTs perderam ou não sua atividade fotocatalítica após as 92 h de fotólise, nós os reutilizamos. Imediatamente após o término das 92 h de fotólise, a solução contendo NTs, água e etanol foi transferida para um béquer de vidro (50 mL) e deixada por 3 h para que os NTs precipitassem para o fundo do béquer. Ao final das 3 h, a parte líquida (água + etanol) foi transferida para outro béquer, ficando apenas os NTs precipitados e umedecidos no fundo do béquer. Esses NTs foram lavados com água destilada por 3 vezes e deixados decantar por mais 3 h. A última etapa foi lavar os NTs com acetona P.A para obter uma melhor secagem da amostra. Após os NTs estarem completamente secos, foram pesados e verificamos que houve uma perda de massa de 8 %. Esse processo foi repetido para outras amostras a fim de obter a quantidade de massa de NTs (recuperados) igual à do início do processo de fotólise.

A Figura 58 mostra a produção de hidrogênio utilizando os NTs de Ta₂O₅ recuperados da estabilidade temporal de 92 h.

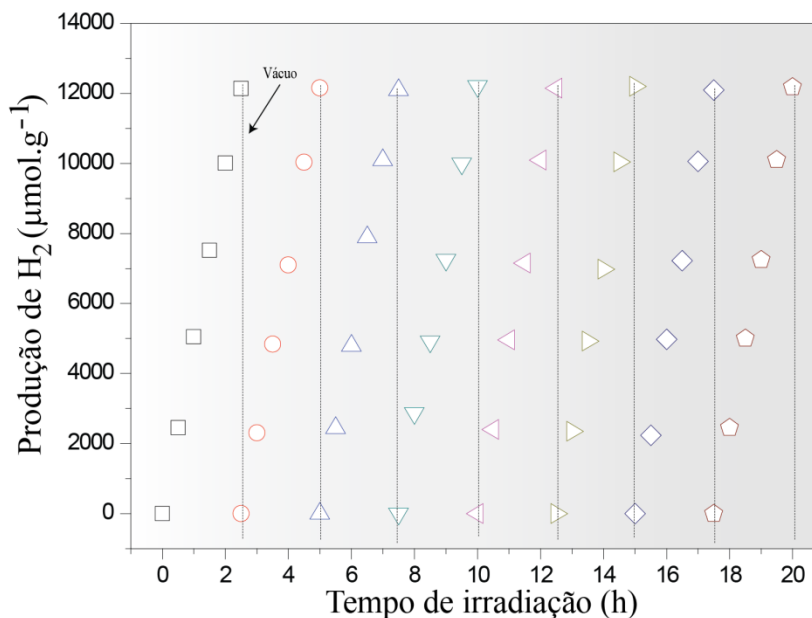


Figura 58. Produção de H₂ com nanotubos reutilizados após 92 h de fotólise.

Foram realizadas medidas de fotólise dos NTs reutilizados, numa solução (padrão) de 25 % de etanol durante 20 h. A taxa de produção de H₂ para os NTs recuperados foi de 4960 µmolh⁻¹g⁻¹, sem nenhuma diferença significativa aos NTs usados anteriormente (4900 µmolh⁻¹g⁻¹). Para avaliarmos a estabilidade temporal dos NTs recuperados, foram realizados 8 ciclos de fotólise de 2,5 h. Ao final de cada ciclo o reator de fotólise foi desaerado para retirar todo hidrogênio produzido, evitando assim qualquer tipo de influência da pressão positiva causada pelo excesso de gás no reator. A Figura 58 mostra que os NTs reutilizados não perderam sua atividade fotocatalítica mesmo após 8 ciclos de 2,5 h. Esse resultado está corroborando com os resultados da estabilidade temporal de 92 h, pois acreditamos que a fotoprodução de H₂ diminuiu após 42,5 h de fotólise (na primeira estabilidade temporal) devido a formação de ácido acético ou aldeído, o que levou a uma mudança no pH de 7,0 no início da reação para um pH ácido de 4,0 após as 92 h. Esse resultado é de grande importância, pois mostramos que é possível reutilizar os NTs após longos períodos de fotólise e que a atividade fotocatalítica dos NTs não é afetada por um período de fotólise de 112 h.

8.3 Eficiência Quântica Aparente

A atividade fotocatalítica de um semiconductor depende das condições experimentais, tais como potência da fonte de luz, geometria do reator fotocatalítico, etc, assim as atividades fotocatalíticas de sistemas diferentes não podem ser comparados de maneira direta sem levar em conta esses parâmetros. No entanto, a determinação de uma eficiência quântica aparente é uma forma de comparar esses sistemas sem se preocupar com as condições experimentais [34].

A eficiência quântica para a fotogeração de H₂ é determinada pela razão entre a taxa efetiva da fotogeração de H₂ pela intensidade do fluxo de fótons emitidos pela fonte de iluminação. A intensidade do fluxo de fótons pode ser medida por um espectrofotômetro ou pela técnica de actinometria. Neste trabalho, a intensidade do fluxo de fótons do simulador solar foi determinada usando a técnica de actinometria do ferrioxilato de potássio, no início e no fim do experimento da fotogeração de H₂ como descrito na seção 5.13.4 [63, 215-217].

A absorvância da solução actimétrica de ferrioxilato de potássio após ser irradiada por 60 s no início do experimento foi de 0.210 u.a. O rendimento quântico actinômetro (Φ) da fotodecomposição de Fe³⁺ para Fe²⁺ no comprimento de onda 254 nm foi assumido como 1,21 (moléculas de Fe²⁺/quanta) [217]. Usando a equação 16 determinamos a intensidade do fluxo de fótons da lâmpada com um filtro de 254 nm,

$$N_{fótons} = \frac{d[F_e^{2+}]}{\Phi} = \frac{Abs(510nm) \times V_2 \times V_3}{\Phi \times V_1 \times l \times t} = 4,47 \times 10^{-9} \text{einstein} \cdot s^{-1} \quad (16)$$

Para terminar a eficiência quântica aparente (Φ_{ap}) utilizamos a amostra que teve a maior taxa de produção de H₂, ou seja, a amostra de NTs de Ta₂O₅ tratados termicamente a 800 °C por 60 min. Para isso, utilizamos uma solução fotocatalítica de 25 % de etanol com uma razão massa de NTs de 1,0 mg/mL. Essa solução foi irradiada por 2,5h. Após esse tempo de fotólise a amostra produziu 1,03 μmol de H₂. A eficiência quântica aparente foi determinada pela razão entre o número moléculas de H₂ fotogeradas e a intensidade do fluxo de fótons da fonte de iluminação determinados pela actinometria.

$$\Phi_{ap} = \frac{2 \times N_{mols} (mols \times s^{-1})}{N_{fótons} (einstein \times s^{-1})} \quad (11)$$

Onde, Φ_{ap} = eficiência quântica aparente.

N_{mols} = números de mols de H₂ fotogerado.

O resultado da eficiência quântica aparente para a fotogeração de H₂ para os NTs tratados a 800 °C por 60 min numa solução aquosa de 25 % de etanol foi de $5,18 \pm 0,3$ %. Esse resultado pelo que se conhece da literatura é pela primeira vez apresentado para NTs de Ta₂O₅.

8.4 Nanopartículas de NiO como Cocatalisador na Fotogeração de H₂

Com o objetivo de aumentar a atividade fotocatalítica dos NTs de Ta₂O₅ foram depositadas NPs de Ni sobre a superfície dos NTs de Ta₂O₅ pelo método de deposição por sputtering. A deposição das NPs Ni foi realizada em uma máquina de *sputtering* fabricada no laboratório L3Fnano.

Para a deposição das nanopartículas sobre os NTs em pó, foi desenvolvido um sistema de agitação *in situ* para homogeneizar o carregamento das NPs nos NTs [178]. Devido não ter um equipamento de precisão para quantificar as NPs de Ni, fizemos uma varredura no tempo de deposição para encontrarmos a melhor concentração de NPs para a fotogeração de H₂. Cada deposição foi realizada com 100 mg de NTs de Ta₂O₅ em pó em diferentes tempos. Foram mantidas sempre as mesmas condições físicas de deposição como pressão de trabalho de argônio 4×10^{-4} mbar, temperatura de deposição, corrente elétrica de 390 mA e tensão de 385 V.

A Figura 59 mostra uma imagem ótica das amostras logo após a deposição de NPs de Ni por sputtering em diferentes tempos, 5, 15, 30, 60, 90, 120 e 180 s.

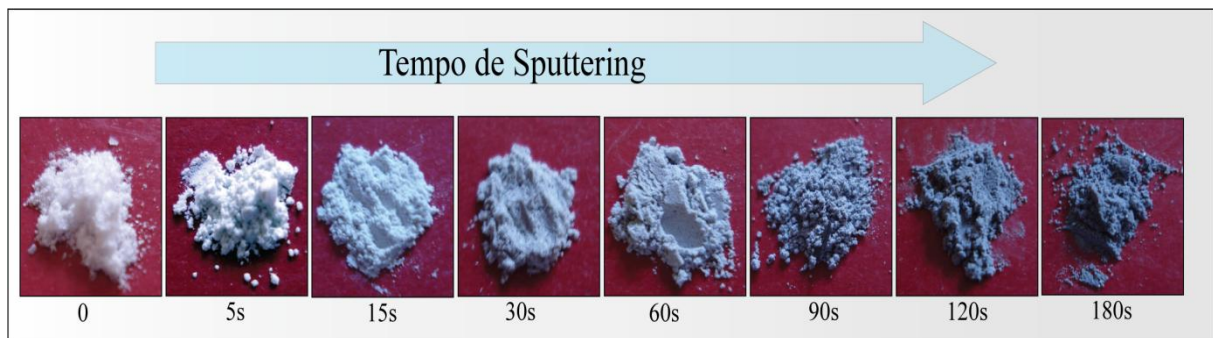


Figura 59. Imagem ótica dos diferentes tempos de deposição de NPa Ni.

Como pode se observar na Figura 59, a deposição por 5 segundos em comparação com a amostra sem nenhuma deposição (0 s) praticamente não alterou a coloração, no entanto, ao aumentar o tempo de deposição, a coloração das amostras vai ficando com um tom de cinza mais acentuado devido ao aumento da concentração de Ni. Imediatamente após a deposição, as amostras foram submetidas a tratamento térmico a 380°C por 2h para obter NPs de NiO.

Como o nosso objetivo é aumentar a taxa de fotoprodução de H₂, as deposições foram realizadas em NTs de Ta₂O₅ tratados termicamente a 800 °C por 60 min. A Figura 60 mostra uma imagem de alta resolução dos NTs com NPs de NiO.

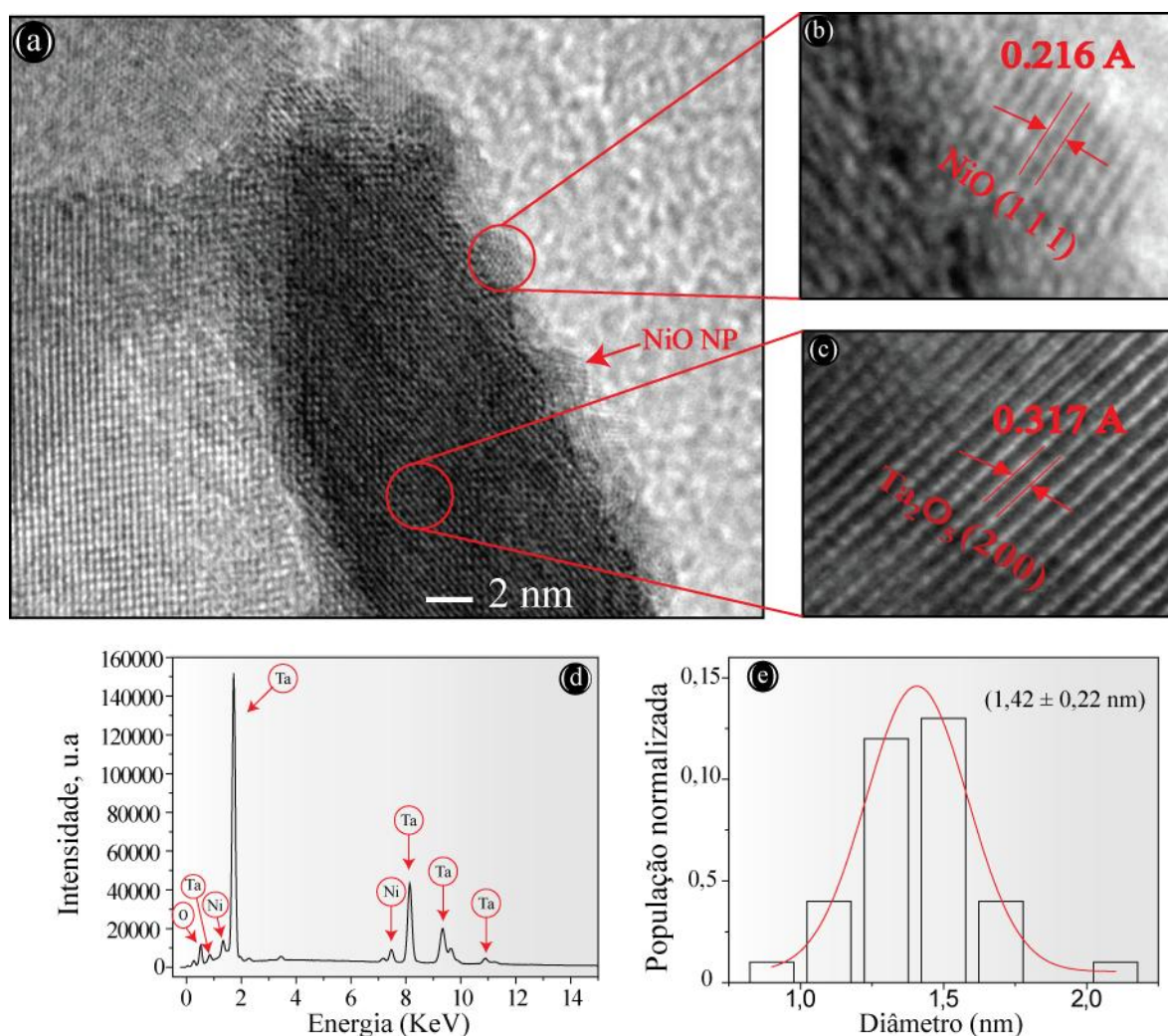


Figura 60. (a), (b) e (c) Microscopias de alta resolução dos NTs de Ta₂O₅ tratados a 800 °C por 60 min com NPs de NiO carregadas sobre a superfície, (d) EDS e (e) contagem das NPs de NiO.

A Figura 60a mostra uma imagem de HRTEM das NPs de NiO depositadas sobre a superfície dos NTs. Em destaque, a Figura 60b mostra uma região cristalina, onde foi possível identificar pela transformada de Fourier (TF) o plano (1 1 1) referente ao NiO. Na Figura 60c a região cristalina é referente ao plano (2 0 0) do Ta₂O₅ na fase ortorrômbica. Para corroborar com a transformada de Fourier dos planos (1 1 1) do NiO e (2 0 0) Ta₂O₅, foi realizado nessa amostra uma análise de EDS. O espectro de EDS, Figura 60 mostrou a presença de Ni, O e Ta.

A Figura 60e mostra o resultado da distribuição do diâmetro das NPs de NiO. A técnica de deposição por sputtering permitiu formar NPs de Ni e posteriormente pelo tratamento térmico formar NPs de NiO com um diâmetro médio de 1,42 ± 0,22 nm. Esse resultado é muito importante, pois para a fotocatalise o tamanho da partícula utilizada como

cocatalisador é fundamental para uma boa eficiência do sistema. Um recente trabalho mostrou que NPs com diâmetro na ordem 1,15 nm a atividade fotocatalítica foi mais satisfatória comparado com NPs de diâmetros maiores [75].

Devido ainda não existir nenhum trabalho publicado na literatura de nosso conhecimento utilizando NTs de Ta₂O₅ carregados com NPs de NiO para a fotocatalise, nós fizemos uma varredura nos tempos de deposição para encontrar a melhor concentração de NPs de NiO para a fotogeração de H₂. A atividade fotocatalítica dos NTs tratados termicamente a 800 °C por 60 min carregados com NPs de NiO em diferentes tempos de deposição esta apresentado na Figura 61.

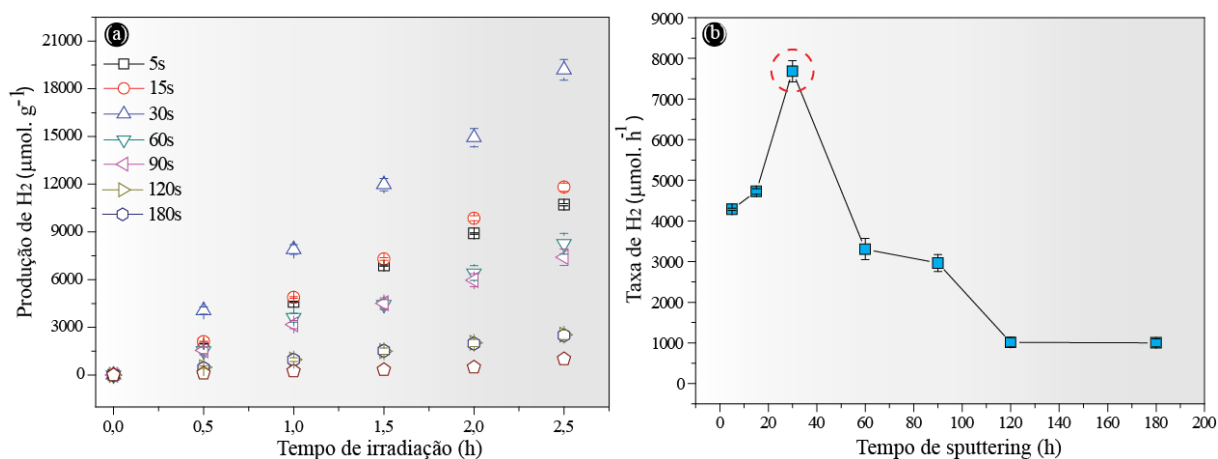


Figura 61. Fotoprodução de H₂ em diferentes tempos de deposição de NPs de NiO.

A evolução da produção de H₂ mostrou que o melhor tempo de deposição para NPs de NiO foi de 30s. A amostra com 5 e 15 s apresentaram atividade muito semelhante com a amostra de NTs de Ta₂O₅ sem nenhuma NPs. Ao aumentar o tempo de deposição para 30 s a fotoprodução de H₂ aumentou em 56 % comparado com a amostra sem NPs de NiO. A fotogeração de H₂ em tempos acima de 30 s de deposição resultou numa diminuição na taxa de produção de H₂ como mostrado na Figura 61b. Esse resultado deve ser devido ao acúmulo de NPs em excesso sobre a superfície do fotocatalisador, inibindo a fotogeração de elétrons na superfície. Ou seja, o excesso de NPs funciona como um “escudo” bloqueando a banda de valência do semiconductor dos fótons incidentes. No entanto, com a concentração adequada de NPs de NiO, no nosso caso, 30 s de deposição, os elétrons fotogerados na superfície do dos NTs migram para a superfície do cocatalisador NiO ficando “aprisionados”, ou seja, aumentando o tempo de vida do par elétron/lacuna. Esse fato ocorre devido ao nível de

energia de Fermi do NiO estar mais abaixo que o dos NTs de Ta₂O₅ como ilustrado na Figura 62 [65].

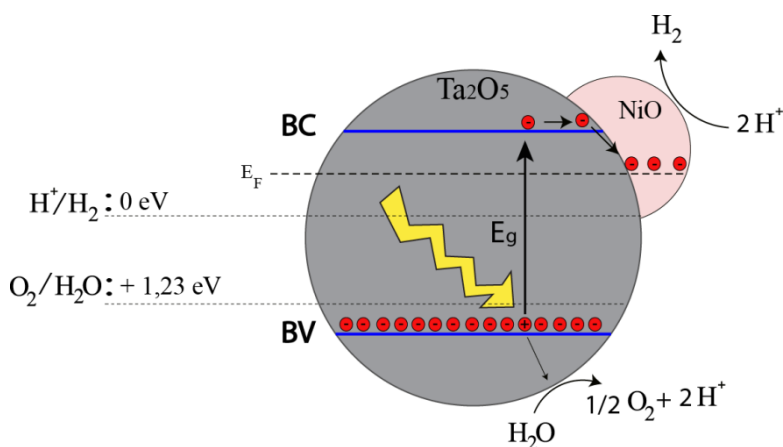


Figura 62. Figura esquemática da migração de elétrons para NPs de NiO na fotogeração de H₂.

A Figura 63 mostra a relação percentual da formação dos gases minoritários, CO, CO₂, CH₄, C₂H₄ e C₂H₆ para a amostra com 30 s de deposição de NPs de NiO. Diferentemente do caso dos NTs sem NPs de NiO, aqui tivemos uma fotoprodução de CH₄ e C₂H₆ como sendo a fase majoritária dos gases resíduo, enquanto o C₂H₄ foi o menos catalítico. Isso pode ser devido a NPs NiO participar também da fotoredução do etanol, favorecendo essa reação. Mesmo assim, a composição final dos gases gerados é majoritariamente de H₂ = 97,2 %, enquanto uma pequena fração 2,8 % de gases residuais a base de carbono foram gerados.

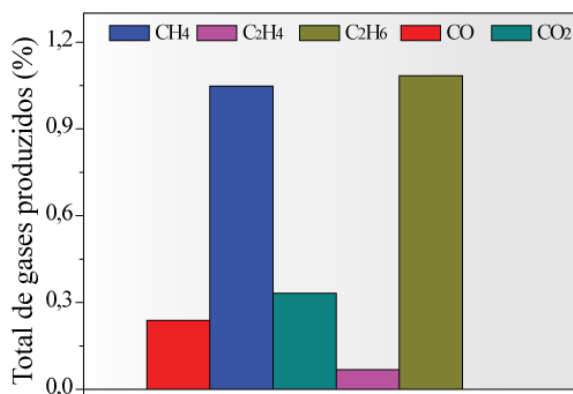


Figura 63. Percentual de CO, CO₂, CH₄, C₂H₄ e C₂H₆ fotogerados com 30s de NPs de NiO.

Foram realizadas medidas de eficiência quântica aparente para a amostra com a maior taxa de produção de H₂ em função do tempo de deposição de NPs de Ni (30s). As condições experimentais foram realizadas de acordo com a seção 8.3. O resultado da eficiência quântica aparente foi de 8,4 % ± 0,7. Esse resultado esta de acordo percentualmente com a evolução de

H₂ comparado com a melhor amostra pura, ou seja, sem nenhuma NPs de Ni depositada sobre a superfície.

8.5 Conclusões

A fotogeração de H₂ em uma solução de NTs de Ta₂O₅ e água pura resultou numa taxa de produção de H₂ igual a 390 μmol.h⁻¹.g⁻¹. Para o nosso sistema as condições de “ótimo” para a concentração de massa de catalisador e agente de sacrifício foram de 1,0 mg/mL e 25 %, respectivamente.

A utilização do álcool etanol como agente de sacrifício fez aumentar em 12,5 vezes a taxa de fotoprodução de H₂ pela fotocatalise. O grau de cristalinidade e a composição química de superfície dos NTs foram fatores que influenciaram na atividade fotocatalítica na produção de H₂. A amostra tratada a 800 °C durante 60 min apresentou a maior atividade fotocatalítica comparada com as outras amostras em temperatura e tempos diferentes.

Foram quantificados e qualificados os produtos minoritários a base de carbono na fase gasosa pela fotoreforma do etanol. As amostras amorfas contaminadas com enxofre produziram mais C₂H₄ e C₂H₆ que os NTs com maior grau de cristalinidade e livre de enxofre. Não observamos nenhuma relação entre a formação de CO, CO₂ e CH₄ com a cristalinidade das amostras. A formação de produtos a base de carbono como CO, CO₂, CH₄, C₂H₄ e C₂H₆ são apenas aproximadamente 3 % de todo o gás gerado na reação, sendo que majoritariamente a reação foi para a produção de H₂ (97 %). Pelo que se conhece é a primeira vez que esses produtos secundários minoritários são medidos para a fotoreforma do etanol usando NTs de Ta₂O₅ como fotocatalisadores.

A estabilidade temporal da reação fotocatalítica foi medida por 92 h. O decréscimo na fotogeração de H₂ após 42,5 h acreditamos estar relacionado com a formação de produtos intermediários na fase líquida como ácido acético, o que alterou o pH da solução de 7,0 para 4,0, reduzindo a atividade fotocatalítica. Além disso, os NTs de Ta₂O₅ reutilizados após 92 h apresentaram atividade fotocatalítica semelhante aos NTs de Ta₂O₅ novos.

A eficiência quântica aparente para a fotogeração de H₂ foi determinada pela técnica de actinometria do ferrioxalato de potássio. Os NTs tratados termicamente a 800 °C por 60

min apresentaram uma eficiência quântica aparente de $5,18 \pm 0,3$ % numa solução aquosa de 25 % de etanol.

A deposição de NPs de NiO sobre a superfície dos NTs foi realizada por Deposição Física de Vapor (PVD), pela técnica de sputtering. As NPs de NiO sobre a superfície dos NTs tem um diâmetro médio de 1,42 nm. O carregamento de NPs de NiO sobre a superfície dos NTs fez aumentar a taxa na produção de H₂ em 56 %. Esse considerável aumento na produção de H₂ é devido os elétrons fotogerados na superfície dos NTs migrarem para a superfície das NPs de NiO e serem estabilizadas, aumentando o tempo de vida do par elétron/lacuna. Os produtos minoritários a base de carbono são apenas 2,8 % do gás total gerado. A eficiência quântica aparente foi determinada para a fotogeração de H₂ para os NTs carregados com NiO depositados por 30s foi de $8,4 \pm 0,7$. Devido a considerável pureza do H₂ fotogerado, esse processo pode ser utilizado para abastecimento de uma célula a combustível.

CAPÍTULO 9. CONCLUSÕES GERAIS E PERSPECTIVAS

Através dessa tese de doutorado foi possível mostrar que apenas pelo simples controle da temperatura de eletrólito de anodização é possível obter NTs de Ta₂O₅ aderidos ou soltos do substrato de tântalo metálico. O estudo detalhado das condições de tratamento térmico permitiu encontrar a melhor temperatura para cristalização dos NTs mantendo a morfologia nanotubular. Os NTs de Ta₂O₅ são promissores fotocatalisadores para a produção de H₂ com uma elevada taxa de fotoprodução. A utilização de álcool etílico permitiu aumentar a produção de H₂, mantendo um elevado grau de pureza. A deposição de NPs de NiO sobre a superfície dos NTs fez aumentar em 56 % a produção de H₂ da melhor amostra sem NPs.

- ✓ A anodização de tântalo metálico num eletrólito de H₂SO₄ + 1% vol. HF + 4% vol. H₂O a 50 V durante 20 min, variando a temperatura entre 0 a 50 °C mostrou diferenças nos parâmetros físicos dos NTs formados como comprimento e diâmetro. O diâmetro dos NTs reduziram gradualmente de 145 para 90 nm e o comprimento aumentou de 1,3 para 4,6 µm pelo aumento da temperatura do eletrólito de 0 a 50 °C. A taxa de produção de NT soltos da foi 15,8 mg.h⁻¹.cm⁻² na temperatura de 50 °C.
- ✓ A difração de raios X revelou que os nanotubos como anodizado são amorfos. Os NTs de Ta₂O₅ aderidos ao substrato metálico e tratados termicamente a 550 °C por 30 min são amorfos, diferentemente o que reportava a literatura. A aparente cristalinidade dessa amostra é devido à oxidação do substrato de Ta metálico durante o tratamento térmico em atmosfera de ar. Os NTs livres da base são amorfos até a temperatura de 750 °C de tratados.
- ✓ A temperatura acima de 800 °C os NTs perdem sua morfologia nanotubular. A temperatura ideal para a relação cristalinidade e morfologia nanotubular foi de 800 °C por 60 min. Tratamento térmico acima de 60 min na temperatura de 800 °C colapsa a estrutura nanotubular. A área superficial dos NTs reduziu quando os NTs perderam sua geometria nanotubular.

- ✓ Através da espectroscopia de reflectância difusa foi possível calcular os band gaps dos NTs em diferentes temperaturas e tempos de tratamento térmico. A fotogeração de H₂ em uma solução de NTs de Ta₂O₅ e água pura resultou numa taxa de produção de H₂ igual a 390 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$. Para o nosso sistema as condições de “ótimo” para a concentração de massa de catalisador e agente de sacrifício foram de 1,0 mg/mL e 25 %, respectivamente.
- ✓ A utilização do álcool etanol como agente de sacrifício fez aumentar em 12,5 vezes a taxa de fotoprodução de H₂ pela fotocatalise. A amostra tratada a 800 °C durante 60 min apresentou uma maior atividade fotocatalítica comparada com as outras amostras em temperaturas e tempos diferentes.
- ✓ A formação de produtos a base de carbono como CO, CO₂, CH₄, C₂H₄ e C₂H₆ são apenas aproximadamente 3 % de todo o gás gerado na reação, sendo que majoritariamente a reação foi para a produção de H₂ (97 %).
- ✓ A reação fotocatalítica se mostrou estável até por 42,5 h de reação. A redução da taxa de produção de H₂ em tempos mais prolongados é devido à formação de ácido acético na fase líquida. Os NTs após 92 h de fotólise foram reutilizados e apresentaram atividade fotocatalítica semelhante aos NTs novos.
- ✓ A eficiência quântica aparente para a fotogeração de H₂ para os NTs tratados a 800 °C por 60 min numa solução aquosa de 25 % de etanol foi de $5,18 \pm 0,3$ %.
- ✓ A técnica de sputtering mostrou-se eficiente para a formação de NPs de NiO sobre a superfície dos NTs. O carregamento de NPs de NiO sobre a superfície dos NTs fez aumentar a taxa na produção de H₂ em 56 %. Devido a considerável pureza dos H₂ fotogerado, esse processo pode ser utilizado para fotogeração de H₂ para abastecimento de uma célula a combustível. A eficiência quântica aparente para a fotogeração de H₂ para os NTs carregados com NiO depositados por 30s foi de $8,4 \pm 0,7$ %.

Ao término deste projeto de tese de doutorado abriram-se novas possibilidades de aplicações de NTs de Ta₂O₅ aderidos ou soltos do substrato metálicos como, por exemplo,

dopagem dos NTs com nitrogênio para alcançar maior faixa de absorção do espectro solar, aplicações na fotoeletrolise, pois nesse caso, a aderência dos NTs é um fator importante. Aplicações em fotodecomposição de resíduos aquosos como corantes provenientes de empresas têxteis entre outros.

REFERÊNCIAS

- [1] K. Li, D. Martin, J. Tang, *Chinese Journal of Catalysis*, 32 (2011) 879-890.
- [2] A. Fujishima, K. Honda, *Nature*, 238 (1972) 37-+.
- [3] S. Iijima, *Nature*, 354 (1991) 56-58.
- [4] H. Wender, L.F. de Oliveira, A.F. Feil, E. Lissner, P. Migowski, M.R. Meneghetti, S.R. Teixeira, J. Dupont, *Chem Commun*, 46 (2010) 7019-7021.
- [5] M.H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, P. Yang, *Science*, 292 (2001) 1897-1899.
- [6] Z.K. Tang, G.K.L. Wong, P. Yu, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma, Y. Segawa, *Appl Phys Lett*, 72 (1998) 3270-3272.
- [7] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, *Langmuir*, 14 (1998) 3160-3163.
- [8] T.J. Rehg, J.A. Ochoa-Tapia, A. Knoesen, B.G. Higgins, *Appl. Opt.*, 28 (1989) 5215-5221.
- [9] F. Rubio, J. Denis, J.M. Albella, J.M. Martinez-Duart, *Thin Solid Films*, 90 (1982) 405-408.
- [10] S.-Z. Chu, S. Inoue, K. Wada, D. Li, H. Haneda, S. Awatsu, *The Journal of Physical Chemistry B*, 107 (2003) 6586-6589.
- [11] J.W. Diggle, T.C. Downie, C.W. Goulding, *Chemical Reviews*, 69 (1969) 365-405.
- [12] O. Jessensky, F. Muller, U. Gosele, *Appl Phys Lett*, 72 (1998) 1173-1175.
- [13] U. Sahaym, M. Norton, *Journal of Materials Science*, 43 (2008) 5395-5429.
- [14] D.S. Jenkinson, D.E. Adams, A. Wild, *Nature*, 351 (1991) 304-306.
- [15] A.D. A'Bear, L. Boddy, T.H. Jones, *Glob. Change Biol.*, 18 (2012) 1823-1832.
- [16] J.A. Turner, *Science*, 285 (1999) 687-689.
- [17] J. Nowotny, T.N. Veziroglu, *Int. J. Hydrog. Energy*.
- [18] W.G. Houf, G.H. Evans, E. Merilo, M. Groethe, S.C. James, *Int. J. Hydrog. Energy*.
- [19] A.F. Feil, M.V. da Costa, L. Amaral, S.R. Teixeira, P. Migowski, J. Dupont, G. Machado, S.B. Peripolli, *J Appl Phys*, 107 (2010).
- [20] P.J.M. Linstrom, W. G. , *NIST Chemistry WebBook*, in: N.S.R.D.N. 69 (Ed.), Gaithersburg MD, 2001.

- [21] J.G. Quintiere, *Fire Safety Journal*, 36 (2001) 291-312.
- [22] R. Ramachandran, R.K. Menon, *Int. J. Hydrog. Energy*, 23 (1998) 593-598.
- [23] B.P. Tarasov, M.V. Lototskii, *Russ. J. Gen. Chem.*, 77 (2007) 660-675.
- [24] J. Turner, G. Sverdrup, M.K. Mann, P.C. Maness, B. Kroposki, M. Ghirardi, R.J. Evans, D. Blake, *International Journal of Energy Research*, 32 (2008) 379-407.
- [25] B.C.R. Ewan, R.W.K. Allen, *Int. J. Hydrog. Energy*, 30 (2005) 809-819.
- [26] M. Momirlan, T.N. Veziroglu, *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 6 (2002) 141-179.
- [27] A. Steinfeld, *Solar Energy*, 78 (2005) 603-615.
- [28] H. Jiang, H. Wang, S. Werth, T. Schiestel, J. Caro, *Angewandte Chemie International Edition*, 47 (2008) 9341-9344.
- [29] L. Zeng, F. He, F. Li, L.-S. Fan, *Energy & Fuels*, (2012).
- [30] Y. Fan, D. Li, M. Deng, Y. Luo, Q. Meng, *Frontiers of Chemistry in China*, 4 (2009) 343-351.
- [31] J.O. Bockris, B. Dandapani, D. Cocke, J. Ghoroghchian, *Int. J. Hydrog. Energy*, 10 (1985) 179-201.
- [32] R.M. Navarro, M.C. Alvarez-Galvan, J.A. Villoria de la Mano, S.M. Al-Zahrani, J.L.G. Fierro, *Energ Environ Sci*, 3 (2010) 1865-1882.
- [33] A. Kudo, *Catal Surv Asia*, 7 (2003) 31-38.
- [34] A. Kudo, Y. Miseki, *Chemical Society Reviews*, 38 (2009) 253-278.
- [35] N. Ndiege, R. Chandrasekharan, A.D. Radadia, W. Harris, E. Mintz, R.I. Masel, M.A. Shannon, *Chemistry – A European Journal*, 17 (2011) 7685-7693.
- [36] N.J. Ekins-Daukes, D.J. Farrell, L. Hirst, *Ieee, High efficiency photovoltaics: recent progress and long term goals*, Ieee, New York, 2011.
- [37] M. Seol, H. Kim, W. Kim, K. Yong, *Electrochemistry Communications*, 12 (2010) 1416-1418.
- [38] D. Meissner, R. Memming, B. Kastening, D. Bahnemann, *Chem Phys Lett*, 127 (1986) 419-423.
- [39] A.J. Frank, K. Honda, *The Journal of Physical Chemistry*, 86 (1982) 1933-1935.
- [40] J.K. Dohrmann, J. Reck, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 452 (1998) 215-220.
- [41] K. Maeda, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 12 (2011) 237-268.

- [42] K. Maeda, M. Eguchi, W.J. Youngblood, T.E. Mallouk, *Chem Mater*, 20 (2008) 6770-6778.
- [43] F. Gärtner, S. Losse, A. Boddien, M.-M. Pohl, S. Denurra, H. Junge, M. Beller, *Chemsuschem*, (2011) n/a-n/a.
- [44] T. Kawai, T. Sakata, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (1980) 694-695.
- [45] A.M. Nadeem, J.M.R. Muir, K.A. Connelly, B.T. Adamson, B.J. Metson, H. Idriss, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13 (2011) 7637-7643.
- [46] J.C. Kennedy Iii, A.K. Datye, *J Catal*, 179 (1998) 375-389.
- [47] G.R. Bamwenda, S. Tsubota, T. Nakamura, M. Haruta, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 89 (1995) 177-189.
- [48] S. Mozia, A. Heciak, A.W. Morawski, *Applied Catalysis B: Environmental*, 104 (2011) 21-29.
- [49] Unica, *Produção e Uso do Etanol Combustível no Brasil*, in, São Paulo, 2007.
- [50] T. Sakata, T. Kawai, *Chem Phys Lett*, 80 (1981) 341-344.
- [51] X. Fu, D.Y.C. Leung, X. Wang, W. Xue, X. Fu, *Int. J. Hydrog. Energy*, 36 (2011) 1524-1530.
- [52] M. Antoniadou, D. Kondarides, P. Lianos, *Catal Lett*, 129 (2009) 344-349.
- [53] Y.Z. Yang, C.H. Chang, H. Idriss, *Applied Catalysis B: Environmental*, 67 (2006) 217-222.
- [54] C.H. Lin, C.H. Lee, J.H. Chao, C.Y. Kuo, Y.C. Cheng, W.N. Huang, H.W. Chang, Y.M. Huang, M.K. Shih, *Catal Lett*, 98 (2004) 61-66.
- [55] D.S. Muggli, J.T. McCue, J.L. Falconer, *J Catal*, 173 (1998) 470-483.
- [56] A.A. Nada, M.H. Barakat, H.A. Hamed, N.R. Mohamed, T.N. Veziroglu, *Int. J. Hydrog. Energy*, 30 (2005) 687-691.
- [57] H. Lu, J. Zhao, L. Li, L. Gong, J. Zheng, L. Zhang, Z. Wang, J. Zhang, Z. Zhu, *Energ Environ Sci*, 4 (2011) 3384-3388.
- [58] S. Mozia, A. Heciak, A.W. Morawski, *Catal. Today*, 161 (2011) 189-195.
- [59] S. Mozia, A. Heciak, D. Darowna, A.W. Morawski, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 236 (2012) 48-53.
- [60] T. Sakata, T. Kawai, K. Hashimoto, *The Journal of Physical Chemistry*, 88 (1984) 2344-2350.
- [61] B. Kraeutler, C.D. Jaeger, A.J. Bard, *J Am Chem Soc*, 100 (1978) 4903-4905.

- [62] B. Kraeutler, A.J. Bard, *J Am Chem Soc*, 99 (1977) 7729-7731.
- [63] C.G. Hatchard, C.A. Parker, *Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences*, 235 (1956) 518-536.
- [64] S. Ahmed, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 161 (2004) 151-154.
- [65] V. Subramanian, E.E. Wolf, P.V. Kamat, *J Am Chem Soc*, 126 (2004) 4943-4950.
- [66] K. Domen, S. Naito, M. Soma, T. Onishi, K. Tamaru, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (1980) 543-544.
- [67] K.M. Parida, S.K. Mahanta, S. Martha, A. Nashim, *International Journal of Energy Research*, (2011) n/a-n/a.
- [68] K. Domen, A. Kudo, T. Onishi, *J Catal*, 102 (1986) 92-98.
- [69] H. Kato, A. Kudo, *Chem Phys Lett*, 295 (1998) 487-492.
- [70] Z. Zou, J. Ye, K. Sayama, H. Arakawa, *Nature*, 414 (2001) 625-627.
- [71] B. Kraeutler, A.J. Bard, *J Am Chem Soc*, 100 (1978) 4317-4318.
- [72] H. Wender, R.V. Goncalves, A.F. Feil, P. Migowski, F.S. Poletto, A.R. Pohlmann, J. Dupont, S.R. Teixeira, *J. Phys. Chem. C*, 115 (2011) 16362-16367.
- [73] H. Wender, L.F. de Oliveira, P. Migowski, A.F. Feil, E. Lissner, M.H.G. Prechtel, S.R. Teixeira, J. Dupont, *The Journal of Physical Chemistry C*, 114 (2010) 11764-11768.
- [74] H. Wender, P. Migowski, A.F. Feil, L.F. de Oliveira, M.H.G. Prechtel, R. Leal, G. Machado, S.R. Teixeira, J. Dupont, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13 (2011) 13552-13557.
- [75] W.-J. An, W.-N. Wang, B. Ramalingam, S. Mukherjee, B. Daubayev, S. Gangopadhyay, P. Biswas, *Langmuir*, (2012).
- [76] N. Greenwood, *Chemistry of the Elements*, 2nd ed., 1997.
- [77] P. Patnaik, *Handbook of Inorganic Chemicals*, McGraw-Hill, New York, 2003.
- [78] U. Gramberg, M. Renner, H. Diekmann, *Werkst. Korros.-Mater. Corros.*, 46 (1995) 689-700.
- [79] J. Niebuhr, *Journal of the Less-Common Metals*, 10 (1966) 312-&.
- [80] W.H. Wollaston, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 99 (1809) 246-252.
- [81] J. Lin, N. Masaaki, A. Tsukune, M. Yamada, *Appl Phys Lett*, 74 (1999) 2370-2372.
- [82] B.S. Ahluwalia, A.Z. Subramanian, O.G. Helleso, N.M.B. Perney, N.P. Sessions, J.S. Wilkinson, *IEEE Photonics Technology Letters*, 21 (2009) 1408-1410.

- [83] A.P. Huang, S.L. Xu, M.K. Zhu, B. Wang, H. Yan, T. Liu, *Appl Phys Lett*, 83 (2003) 3278-3280.
- [84] C. Christensen, R. de Reus, S. Bouwstra, *J. Micromech. Microeng.*, 9 (1999) 113-118.
- [85] M. Audier, B. Chenevier, H. Roussel, L. Vincent, A. Pena, A.L. Salaun, *J. Solid State Chem.*, 184 (2011) 2023-2032.
- [86] S. Kakio, T. Mitsui, A. Tsuchiya, Y. Nakagawa, *Japanese Journal of Applied Physics*, 49 (2010).
- [87] X. Lu, S. Ding, T. Lin, X. Mou, Z. Hong, F. Huang, *Dalton Transactions*, 41 (2012) 622-627.
- [88] T. Sreethawong, S. Ngamsinlapasathian, Y. Suzuki, S. Yoshikawa, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 235 (2005) 1-11.
- [89] H. Kominami, M. Miyakawa, S.-y. Murakami, T. Yasuda, M. Kohno, S.-i. Onoue, Y. Kera, B. Ohtani, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3 (2001) 2697-2703.
- [90] S.P. Garg, N. Krishnamurthy, A. Awasthi, M. Venkatraman, *J. Phase Equilib.*, 17 (1996) 63-77.
- [91] K.T. Jacob, C. Shekhar, Y. Waseda, *J. Chem. Thermodyn.*, 41 (2009) 748-753.
- [92] N. Terao, *Japanese Journal of Applied Physics*, 6 (1967) 21-&.
- [93] H. Sawada, K. Kawakami, *J Appl Phys*, 86 (1999) 956-959.
- [94] G.L. Guo, J.H. Huang, *Mater. Lett.*, 65 (2011) 64-66.
- [95] P.J. Beckage, D.B. Knorr, X.M. Wu, T.M. Lu, E.J. Rymaszewski, *Journal of Materials Science*, 33 (1998) 4375-4379.
- [96] H. Luo, Q. Lin, S. Baber, M. Naalla, *Journal of Nanomaterials*, 2010 (2010).
- [97] K. Lee, P. Schmuki, *Electrochemistry Communications*, 13 (2011) 542-545.
- [98] N.K. Allam, X.J. Feng, C.A. Grimes, *Chem Mater*, 20 (2008) 6477-6481.
- [99] Q. Lu, S. Mato, P. Skeldon, G.E. Thompson, D. Mashedier, H. Habazaki, K. Shimizu, *Electrochim. Acta*, 47 (2002) 2761-2767.
- [100] K.C. Kalra, P. Katyal, K.C. Singh, *Thin Solid Films*, 177 (1989) 35-47.
- [101] L. Young, *Transactions of the Faraday Society*, 50 (1954) 159-164.
- [102] L. Young, *Transactions of the Faraday Society*, 50 (1954) 153-159.
- [103] L. Young, *Transactions of the Faraday Society*, 50 (1954) 164-171.
- [104] D.A. Vermilyea, *Acta Metallurgica*, 2 (1954) 482-486.
- [105] E.M. Dunham, *Science*, 65 (1927) 525.
- [106] A. Kudo, *J Ceram Soc Jpn*, 109 (2001) S81-S88.

- [107] A. Kudo, H. Kato, *Chem Phys Lett*, 331 (2000) 373-377.
- [108] H. Kato, A. Kudo, *Catal Lett*, 58 (1999) 153-155.
- [109] G.D.S. Bengough, J. M. Brit, in, *United Kingdom 1923*, pp. 994.
- [110] C. Caboni, *Italian Patent 339 (1936)* 232.
- [111] F. Keller, M.S. Hunter, D.L. Robinson, *J Electrochem Soc*, 100 (1953) 411-419.
- [112] V. Zwillling, M. Aucouturier, E. Darque-Ceretti, *Electrochim. Acta*, 45 (1999) 921-929.
- [113] V. Zwillling, E. Darque-Ceretti, A. Boutry-Forveille, D. David, M.Y. Perrin, M. Aucouturier, *Surface and Interface Analysis*, 27 (1999) 629-637.
- [114] D. Gong, C.A. Grimes, O.K. Varghese, W.C. Hu, R.S. Singh, Z. Chen, E.C. Dickey, *J Mater Res*, 16 (2001) 3331-3334.
- [115] C. Ruan, M. Paulose, O.K. Varghese, C.A. Grimes, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 90 (2006) 1283-1295.
- [116] M. Paulose, K. Shankar, S. Yoriya, H.E. Prakasam, O.K. Varghese, G.K. Mor, T.A. Latempa, A. Fitzgerald, C.A. Grimes, *The Journal of Physical Chemistry B*, 110 (2006) 16179-16184.
- [117] K. Shankar, G.K. Mor, A. Fitzgerald, C.A. Grimes, *The Journal of Physical Chemistry C*, 111 (2006) 21-26.
- [118] H.E. Prakasam, K. Shankar, M. Paulose, O.K. Varghese, C.A. Grimes, *The Journal of Physical Chemistry C*, 111 (2007) 7235-7241.
- [119] G.K. Mor, O.K. Varghese, M. Paulose, N. Mukherjee, C.A. Grimes, *J Mater Res*, 18 (2003) 2588-2593.
- [120] C.A. Grimes, G.K. Mor, *TiO₂ Nanotube Arrays - Synthesis, Properties, and Applications*, Springer, New York, 2009.
- [121] G.K. Mor, O.K. Varghese, M. Paulose, K. Shankar, C.A. Grimes, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 90 (2006) 2011-2075.
- [122] J.M. Macak, H. Tsuchiya, L. Taveira, S. Aldabergerova, P. Schmuki, *Angewandte Chemie-International Edition*, 44 (2005) 7463-7465.
- [123] J.A. Davies, B. Domeij, J.P.S. Pringle, F. Brown, *J Electrochem Soc*, 112 (1965) 675-&.
- [124] G. Amsel, C. Cherki, Feuillad.G, J.P. Nadai, *J Phys Chem Solids*, 30 (1969) 2117-&.
- [125] R.A. Mirzoev, A.D. Davydov, N.I. Stepanova, *Electrochim. Acta*, 56 (2011) 4414-4419.
- [126] S. Singh, W.R.T. Barden, P. Kruse, *Acs Nano*, 2 (2008) 2453-2464.

- [127] S.J. Garcia-Vergara, P. Skeldon, G.E. Thompson, H. Habazaki, *Electrochim. Acta*, 52 (2006) 681-687.
- [128] K. Shimizu, G.M. Brown, H. Habazaki, K. Kobayashi, P. Skeldon, G.E. Thompson, G.C. Wood, *Electrochim. Acta*, 44 (1999) 2297-2306.
- [129] G.C. Wood, P. Skeldon, G.E. Thompson, K. Shimizu, *J Electrochem Soc*, 143 (1996) 74-83.
- [130] I. Montero, B. Pelloie, J. Perriere, J.C. Pivin, J.M. Albella, *J Electrochem Soc*, 136 (1989) 1869-1874.
- [131] W.J. Bernard, S.M. Florio, *J Electrochem Soc*, 132 (1985) 2319-2322.
- [132] J.P.S. Pringle, *Electrochim. Acta*, 25 (1980) 1403-1421.
- [133] J.J. Randall, *Electrochim. Acta*, 20 (1975) 663-667.
- [134] S. Singh, M. Festin, W.R.T. Barden, L. Xi, J.T. Francis, P. Kruse, *Acs Nano*, 2 (2008) 2363-2373.
- [135] Y. Masuda, S. Wakamatsu, K. Koumoto, *J Eur Ceram Soc*, 24 (2004) 301-307.
- [136] A. Mozalev, M. Sakairi, I. Saeki, H. Takahashi, *Electrochim. Acta*, 48 (2003) 3155-3170.
- [137] A.I. Vorobyova, E.A. Outkina, *Thin Solid Films*, 324 (1998) 1-10.
- [138] W.S. Kim, J.H. Kim, K.H. Hur, J.Y. Lee, *Mater Chem Phys*, 79 (2003) 204-207.
- [139] D.A. Vermilyea, *Acta Metallurgica*, 1 (1953) 282-291,293-294.
- [140] V. D.A, *Acta Metallurgica*, 2 (1954) 482-486.
- [141] D.A. Vermilyea, *J Electrochem Soc*, 102 (1955) 655-659.
- [142] K. Shimizu, G.M. Brown, H. Habazaki, K. Kobayashi, P. Skeldon, G.E. Thompson, G.C. Wood, *Corrosion Science*, 40 (1998) 963-973.
- [143] O. Piotrowski, C. Madore, D. Landolt, *Electrochim. Acta*, 44 (1999) 3389-3399.
- [144] I. Montero, J.M. Albella, J.M. Martinez-Duart, *J Electrochem Soc*, 132 (1985) 976-978.
- [145] J.B. Mathieu, D. Landolt, *J Electrochem Soc*, 125 (1978) 1044-1049.
- [146] K.C. Kalra, P. Katyal, *J. Appl. Electrochem.*, 21 (1991) 729-733.
- [147] J. Tate, J.A. Rogers, C.D.W. Jones, B. Vyas, D.W. Murphy, W. Li, Z. Bao, R.E. Slusher, A. Dodabalapur, H.E. Katz, *Langmuir*, 16 (2000) 6054-6060.
- [148] S.C. Kuiry, S. Seal, W. Fei, J. Ramsdell, V.H. Desai, Y. Li, S.V. Babu, B. Wood, *J Electrochem Soc*, 150 (2003) C36-C43.
- [149] R.J. Dreiner, T.B. Tripp, *J Electrochem Soc*, 117 (1970) 858-863.

- [150] I. Sieber, B. Kannan, P. Schmuki, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 8 (2005) J10-J12.
- [151] I.V. Sieber, P. Schmuki, *J Electrochem Soc*, 152 (2005) C639-C644.
- [152] I. Sieber, H. Hildebrand, A. Friedrich, P. Schmuki, *J Electroceram*, 16 (2006) 35-39.
- [153] W. Wei, J.M. Macak, P. Schmuki, *Electrochemistry Communications*, 10 (2008) 428-432.
- [154] L. Han, L. Wang, K.-K. Chia, R.E. Cohen, M.F. Rubner, M.C. Boyce, C. Ortiz, *Advanced Materials*, (2011) n/a-n/a.
- [155] S.C. Warren, E. Thimsen, *Energ Environ Sci*, (2012).
- [156] I.S. Cho, Z. Chen, A.J. Forman, D.R. Kim, P.M. Rao, T.F. Jaramillo, X. Zheng, *Nano Letters*, (2011).
- [157] J. Giblin, M. Kuno, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 1 (2010) 3340-3348.
- [158] J.M. Macák, H. Tsuchiya, P. Schmuki, *Angewandte Chemie International Edition*, 44 (2005) 2100-2102.
- [159] H.A. El-Sayed, V.I. Birss, *Nano Letters*, 9 (2009) 1350-1355.
- [160] H.A. El-Sayed, V.I. Birss, *Nanoscale*, 2 (2010) 793-798.
- [161] J.E. Barton, C.L. Stender, P. Li, T.W. Odom, *J. Mater. Chem.*, 19 (2009) 4896-4898.
- [162] X.J. Feng, T.J. LaTempa, J.I. Basham, G.K. Mor, O.K. Varghese, C.A. Grimes, *Nano Letters*, 10 (2010) 948-952.
- [163] B. Yang, C.K. Ng, M.K. Fung, C.C. Ling, A.B. Djurisic, S. Fung, *Mater Chem Phys*, 130 (2011) 1227-1231.
- [164] J. Yu, B. Wang, *Applied Catalysis B: Environmental*, 94 (2010) 295-302.
- [165] Y. Yang, X.H. Wang, L.T. Li, *J Am Ceram Soc*, 91 (2008) 632-635.
- [166] O.K. Varghese, D.W. Gong, M. Paulose, C.A. Grimes, E.C. Dickey, *J Mater Res*, 18 (2003) 156-165.
- [167] A.F. Feil, *Nanoestruturas de óxidos de Al e Ti Obtidas a Partir do Processo de Anodização: Fabricação, Caracterização e Aplicações*, in: *Física*, UFRGS, Porto Alegre RS, 2010.
- [168] J. Rodriguezcarvajal, *Physica B*, 192 (1993) 55-69.
- [169] A.L. Patterson, *Physical Review*, 56 (1939) 978-982.
- [170] P. Scherrer, *Göttinger Nachrichten*, (1918).
- [171] A.G. Yavuz, A. Uygun, H.K. Can, *Carbohydrate Research*, 346 (2011) 2063-2069.

- [172] C. Ozdemir, H.K. Can, N. Colak, A. Guner, *Journal of Applied Polymer Science*, 99 (2006) 2182-2192.
- [173] P. Allia, M. Baricco, P. Tiberto, F. Vinai, *J Appl Phys*, 74 (1993) 3137-3143.
- [174] S.J. Gregg, K.S.W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, London, 1982.
- [175] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewsk, *Pure Appl. Chem.*, 57 (1985) 603-619.
- [176] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *J Am Chem Soc*, 60 (1938) 309-319.
- [177] A.A. Ismail, D.W. Bahnemann, J. Rathousky, V. Yarovyi, M. Wark, *J. Mater. Chem.*, 21 (2011) 7802-7810.
- [178] J.D. Dario Eberhardt, Pedro Mogoswisk da Silva, Adriano F. Feil, Sergio Ribeiro Teixeira, Paulo Emmanuel de Grypa da Cunha e Silva Jr., Renato Vitalino Gonçalves, *Equipamento e Processo para Deposição de Materiais Pulverizados em Suportes Particulados*, in, 2012.
- [179] P. Roy, S. Berger, P. Schmuki, *Angewandte Chemie International Edition*, 50 (2011) 2904-2939.
- [180] L. Yang, S. Luo, Q. Cai, S. Yao, *Chinese Science Bulletin*, 55 (2010) 331-338.
- [181] T.J. LaTempa, X.J. Feng, M. Paulose, C.A. Grimes, *J. Phys. Chem. C*, 113 (2009) 16293-16298.
- [182] J. Wang, Z. Lin, *The Journal of Physical Chemistry C*, 113 (2009) 4026-4030.
- [183] Z.B. Xie, D.J. Blackwood, *Electrochim. Acta*, 56 (2010) 905-912.
- [184] A.J. Leenheer, A. Miedaner, C.J. Curtis, M. van Hest, D.S. Ginley, *J Mater Res*, 22 (2007) 681-687.
- [185] e.a. Renato V. Gonçalves, *Processo de produção de fotocatalisadores nanoestruturados e produto obtido*, in: INPI, Brasil, 2010.
- [186] D. Fang, K.L. Huang, Z.P. Luo, Y. Wang, S.Q. Liu, Q.G. Zhang, *J. Mater. Chem.*, 21 (2011) 4989-4994.
- [187] J. Stringer, *Journal of the Less-Common Metals*, 16 (1968) 55-&.
- [188] J. Stringer, *Journal of the Less-Common Metals*, 11 (1966) 111-&.
- [189] Y. Sun, K.P. Yan, G.X. Wang, W. Guo, T.L. Ma, *J. Phys. Chem. C*, 115 (2011) 12844-12849.
- [190] C. Chaneliere, J.L. Autran, R.A.B. Devine, B. Balland, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 22 (1998) 269-322.

- [191] W.B. Innes, *Anal. Chem.*, 39 (1967) A79-&.
- [192] O. Reckeweg, C. Lind, A. Simon, F.J. DiSalvo, *ChemInform*, 34 (2003) no-no.
- [193] Y. Takahara, J.N. Kondo, T. Takata, D. Lu, K. Domen, *Chem Mater*, 13 (2001) 1194-1199.
- [194] K. Maeda, K. Teramura, N. Saito, Y. Inoue, H. Kobayashi, K. Domen, *Pure Appl Chem*, 78 (2006) 2267-2276.
- [195] T.S. Teets, D.G. Nocera, *Chem Commun*, 47 (2011) 9268-9274.
- [196] C. Woll, *Optical Design and Engineering* (2011).
- [197] C. Rohmann, Y. Wang, M. Muhler, J. Metson, H. Idriss, C. Wöll, *Chem Phys Lett*, 460 (2008) 10-12.
- [198] J. Zhuang, C.N. Rusu, J.T. Yates, *The Journal of Physical Chemistry B*, 103 (1999) 6957-6967.
- [199] A.L. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates, *Chemical Reviews*, 95 (1995) 735-758.
- [200] S.C. Roy, O.K. Varghese, M. Paulose, C.A. Grimes, *Acs Nano*, 4 (2010) 1259-1278.
- [201] G.L. Chiarello, A. Di Paola, L. Palmisano, E. Selli, *Photochemical & Photobiological Sciences*, 10 (2011) 355-360.
- [202] N. Strataki, V. Bekiari, D.I. Kondarides, P. Lianos, *Appl. Catal. B-Environ.*, 77 (2007) 184-189.
- [203] M. Ni, M.K.H. Leung, D.Y.C. Leung, K. Sumathy, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11 (2007) 401-425.
- [204] K. Sayama, H. Arakawa, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 77 (1994) 243-247.
- [205] K. Sayama, H. Arakawa, K. Domen, *Catal. Today*, 28 (1996) 175-182.
- [206] Y. Noda, B. Lee, K. Domen, J.N. Kondo, *Chem Mater*, 20 (2008) 5361-5367.
- [207] J.N. Kondo, M. Uchida, K. Nakajima, L. Daling, M. Hara, K. Domen, *Chem Mater*, 16 (2004) 4304-4310.
- [208] Y. Takahara, J.N. Kondo, D. Lu, K. Domen, *Solid State Ionics*, 151 (2002) 305-311.
- [209] Z.G. Li, Y.X. Wang, J.W. Liu, G. Chen, Y.X. Li, C. Zhou, *Int. J. Hydrog. Energy*, 34 (2009) 147-152.
- [210] L. Xu, W. Shi, J. Guan, *Catal Commun*, 25 (2012) 54-58.
- [211] B. Kraeutler, A.J. Bard, *J Am Chem Soc*, 99 (1977) 7729-7731.
- [212] R.M. Navarro Yerga, M.C. Álvarez Galván, F. del Valle, J.A. Villoria de la Mano, J.L.G. Fierro, *Chemsuschem*, 2 (2009) 471-485.

- [213] R.V. Gonçalves, P. Migowski, H. Wender, D. Eberhardt, D.E. Weibel, F.C. Sonaglio, M.J.M. Zapata, J. Dupont, A.F. Feil, S.R. Teixeira, *The Journal of Physical Chemistry C*, 116 (2012) 14022-14030.
- [214] A. Patsoura, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, *Catal. Today*, 124 (2007) 94-102.
- [215] H.J. Kuhn, S.E. Braslavsky, R. Schmidt, *Pure Appl Chem*, 76 (2004) 2105-2146.
- [216] J. Jirkovsky, P. Boule, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 111 (1997) 181-185.
- [217] G. Quinkert, *Angewandte Chemie*, 79 (1967) 730-730.