

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

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

**Síntese e Caracterização Microestrutural de  
Nanoestruturas Híbridas de Nanotubos de Carbono e  
Nanotubos de Ni-TiO<sub>2</sub>**

Gustavo da Rosa Cunha

Dissertação

Porto Alegre

2022

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais  
(PPGE3M)

**Síntese e Caracterização Microestrutural de  
Nanoestruturas Híbridas de Nanotubos de Carbono e  
Nanotubos de Ni-TiO<sub>2</sub>**

Gustavo da Rosa Cunha  
Engenheiro de Materiais

Dissertação

Porto Alegre  
2022

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coorientadora: Dra. Waleska Campos Guaglianoni

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dra. Sabrina Arcaro

Prof. Dr. Oscar Rubem Klegues Montedo

Prof. Dr. Fernando Machado Machado

Prof. Dr. Afonso Reguly

Coordenador do PPGE3M

## **AGRADECIMENTOS**

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

À minha coorientadora, Dra. Waleska Campos Guaglianoni

Aos professores da banca.

Aos colegas do LACER.

Aos meus pais, Cláudia e Ricardo, ao meu irmão Álvaro e à minha cunhada Bruna.

À minha namorada Roberta e à minha enteada Eduarda.

# SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	VII
LISTA DE TABELAS.....	X
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	XI
RESUMO.....	XIII
ABSTRACT.....	XIV
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2. OBJETIVOS.....</b>	<b>5</b>
2.1. OBJETIVO GERAL.....	5
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	5
<b>3. REVISÃO DA LITERATURA .....</b>	<b>6</b>
3.1. DIÓXIDO DE TITÂNIO.....	6
3.1.1. <i>Características Gerais</i> .....	6
3.1.2. <i>Nanotubos de TiO<sub>2</sub></i> .....	9
3.1.3. <i>Dopagem de nanotubos de TiO<sub>2</sub></i> .....	16
3.2. <b>NANOTUBOS DE CARBONO</b> .....	18
3.2.1. <i>Características Gerais</i> .....	18
3.2.2. <i>Síntese de nanotubos de carbono por CVD</i> .....	19
3.2.3. <i>Principais catalisadores utilizados em sínteses de nanotubos de carbono</i> .....	21
3.3. <b>MORFOLOGIAS E APLICAÇÕES TÍPICAS DE NANOESTRUTURAS HÍBRIDAS DE TiO<sub>2</sub>/CNT</b> .....	23
3.3.1. <i>NTC/Nanopartículas de TiO<sub>2</sub></i> .....	23
3.3.2. <i>Fibras/Nanofibras de TiO<sub>2</sub></i> .....	27
3.3.3. <i>TiO<sub>2</sub> como catalisador de NTC</i> .....	30
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>32</b>
4.1. MATERIAIS .....	32
4.2. MÉTODOS .....	33
4.2.1. <i>Síntese de nanotubos de Ni-TiO<sub>2</sub></i> .....	33
4.2.2. <i>Deposição de nanotubos de carbono</i> .....	34
4.2.3. <i>Caracterização</i> .....	36
4.2.3.1. <i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i> .....	36
4.2.3.2. <i>Difração de Raios X</i> .....	37
4.2.3.3. <i>Espectroscopia Raman</i> .....	38
4.2.3.4. <i>Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X</i> .....	38
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>39</b>

5.1.	<i>Síntese de nanotubos de Ni-TiO<sub>2</sub> e nanotubos de Ni-TiO<sub>2</sub>/NTC</i> .....	39
5.2.	<i>Caracterização estrutural</i> .....	42
5.2.1	<i>Difração de raios X</i> .....	42
5.2.2	<i>Espectroscopia RAMAN</i> .....	44
5.2.3	<i>Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X</i> .....	47
<b>6.</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>53</b>
<b>7.</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	<b>54</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>55</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Número de publicações científicas nos últimos vinte anos com as palavras <i>nano</i> e $\text{TiO}_2$ no título, no resumo ou entre as palavras-chave (Fonte: Banco de dados do <i>Science Direct</i> , acesso em 13/01/2022) .....	1
Figura 2 - Número de publicações científicas nos últimos vinte anos com as palavras $\text{TiO}_2$ e <i>carbon nanotubes</i> no título, no resumo ou entre as palavras-chave (Fonte: Banco de dados do <i>Science Direct</i> , acesso em 13/01/2022) .....	3
Figura 3 – Estruturas cristalinas do $\text{TiO}_2$ (Adaptado de [41]).....	7
Figura 4 – Nanoestruturas de $\text{TiO}_2$ sintetizadas na forma de (a) partículas [45], (b) tubos [25], (c) fibras [46], (d) bastões [47], e (e) filme fino [48]......	8
Figura 5 – Desenho esquemático do método utilizado por Hoyer para obtenção de nanotubos de $\text{TiO}_2$ (Fonte: [50]) .....	10
Figura 6 – Nanotubos de $\text{TiO}_2$ obtidos através do método assistido por <i>template</i> (Fonte: [50]) .....	10
Figura 7 – Nanotubos e nanofolhas de $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ obtidas por síntese hidrotermal (Fonte: [54]) .....	11
Figura 8 – Nanotubos de $\text{TiO}_2$ dopados com Fe sintetizados pela técnica de anodização eletroquímica [64]. .....	12
Figura 9 – Curvas corrente/tempo típicas do processo de anodização do titânio para a formação de nanotubos e de óxido poroso. (Fonte: [26]) .....	13
Figura 10 – Etapas de formação de nanotubos de $\text{TiO}_2$ por anodização. (a) formação de óxido compacto, (b, c) dissolução do óxido por influência de íons $\text{F}^-$ , (d) crescimento quasi estável de nanotubos auto direcionados. (Adaptado de [67]). .....	14
Figura 11 – Mecanismo proposto para a obtenção de nanotubos de $\text{TiO}_2$ sem nanograss através da ação do agente quelante DTPA (Fonte: [70]). .....	15
Figura 12 – Micrografia obtida na superfície de nanotubos de $\text{TiO}_2$ obtidos por anodização (a) sem presença de DTPA na solução eletrolítica e com as concentrações de (b) 0,85 (c) 4,24 e (d) 8,47 mM de DTPA na solução (Fonte: [70]) .....	16

Figura 13 – (a) Absorção de luz UV e visível e (b) espectroscopia de fotoluminescência de nanotubos de TiO <sub>2</sub> não dopados (TiO <sub>2</sub> ), e obtidos com o uso de ligas contendo 1% (Ti <sub>1</sub> NiO) e 10% em peso de níquel (Ti <sub>10</sub> NiO). (Fonte: [34]).	18
Figura 14 – Nanotubos de carbono com (a) duas ou (b-c) mais camadas concêntricas e diâmetro variando entre 2 até 20 nm (Adaptado de [49])	19
Figura 15 – Representação esquemática de um forno utilizado para obtenção de nanotubos de carbono pelo método CVD (Fonte: [80])	20
Figura 16 – Diferença no mecanismo de crescimento de nanotubos com o uso de catalisadores de interação fraca (esquerda) e forte (direita) com o hidrocarboneto. (Fonte: [35])	21
Figura 17 – Estrutura de nanotubos de carbono sintetizados com o uso de (a) níquel e (b) ferro como catalisadores. (Fonte: [86])	23
Figura 18 – Imagens obtidas por MET de compósitos NTC@TiO <sub>2</sub> obtidos utilizando (a) P25 e (b) nanopartículas obtidas por sol-gel [6].	25
Figura 19 – (a) Representação esquemática do procedimento de síntese de compósitos de NTC@TiO <sub>2</sub> . (b) Imagem obtida por MEV do compósito de NTC@TiO <sub>2</sub> contendo 42% de peso de NTC (adaptado de [93]).	26
Figura 20 – (a-b) Imagens de MEV SEM dos eletrodos CNT/TiO <sub>2</sub> . (c) Análise de impedância AC realizada nos eletrodos CNT, CNT/TiO <sub>2</sub> e CNT/TiO <sub>2</sub> irradiados com UV (adaptado de [93])	27
Figura 21 – Representação esquemática do método de obtenção de fibras ocas de TiO <sub>2</sub> preenchidas por NTCPS (Fonte: [98])	29
Figura 22 – Imagens de MEV de (a) fibras de PAN-NTC, (b) fibras de PAN-NTC impregnadas, (c) fibras de TiO <sub>2</sub> preenchidas com NTC e (d) fibras ocas de TiO <sub>2</sub> (Fonte: [98]).	30
Figura 23 – Imagens de MEV da (a) lateral e (b) topo de nanotubos de Co-TiO <sub>2</sub> conectados com NTC obtidos por CVD a temperatura de 700 °C (Fonte: [101])	31
Figura 24 – Fluxograma do método experimental adotado neste estudo.	32
Figura 25 – (a) Equipamento utilizado para o processo de anodização: (I) computador para controle da fonte e coleta de dados, (II) Fonte de tensão e corrente. (b) Célula eletroquímica: (I) ânodo e (II) cátodo.	33
Figura 26 – Reator CVD utilizado na deposição dos nanotubos de carbono.	35



Figura 27 – Representação esquemática do reator utilizado para síntese de nanotubos de carbono. (A) Borbulhador com hexano, (B) borbulhador com água, (C) controladores de fluxo e temperatura, (D) misturador de gases, (E) entrada de gases, (F) forno elétrico, (G) amostras, (H) borbulhador de segurança, (I) borbulhador com água para resfriamento e saída de gases.....	35
Figura 28 – Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura na superfície de amostra como-anodizada utilizada para determinação do diâmetro externo médio dos nanotubos de TiO <sub>2</sub> .....	37
Figura 29 – Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura realizada em amostra como-anodizada, mostrando (a) visão superior e (b) visão lateral.....	39
Figura 30 – Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura realizada na superfície das amostras (a) CVD-550, (b) CVD-600, (c) CVD-650 e (d) CVD-700. ....	41
Figura 31 – Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura realizada na lateral das amostras (a) CVD-550, (b) CVD-600, (c) CVD-650 e (d) CVD-700. ....	42
Figura 32 – Difratoogramas de raios X das amostras sintetizadas. Picos indicados com A são referentes à fase anatase, R à fase rutilo, HT ao hidreto de titânio e T ao titânio metálico. ....	43
Figura 33 – Fotografia das amostras CVD-550 (esquerda) e CVD-650 (direita).....	44
Figura 34 – (a) Espectros Raman na faixa de 100 a 700 cm <sup>-1</sup> das amostras obtidas. (b) Detalhe do modo vibracional E <sub>g(1)</sub> . ....	45
Figura 35 – Espectros Raman na faixa de 1000 até 1800 cm <sup>-1</sup> das amostras pós-CVD. ....	46
Figura 36 – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X realizada nas amostras Ar-400 e CVD-700. ....	48
Figura 37 – Espectros em alta resolução do pico C 1s para todas as amostras analisadas.....	49
Figura 38 – Deconvolução do espectro em alta resolução da região C 1s da amostra CVD-700. ....	50
Figura 39 – Espectro de alta resolução na banda Ti 2p para as amostras sintetizadas. ....	51

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Dados de estrutura cristalina para as fases anatase, rutilo e brookita (Fonte: [14]) .....	7
Tabela 2 – Parâmetros de síntese das amostras .....	36
Tabela 3 – Razão $I_D/I_G$ das amostras preparadas por CVD.....	47
Tabela 4 – Energia de ligação da banda Ti $2p_{3/2}$ das amostras preparadas via CVD .....	52

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

1D – Unidimensional

$A_i$  – Área do círculo  $i$

ALD – *Atomic Layer Deposition* (deposição de camada atômica)

BET - Método Brunauer-Emmett-Teller

Co-TiO<sub>2</sub> – Nanotubos de dióxido de titânio dopados com cobalto

CVD - *Chemical Vapor Deposition* (Deposição Química de Vapor)

DMF – Dimetilformamida

DRX – Difração de raios X

DSC – *Differential Scanning Calorimetry* (calorimetria diferencial exploratória)

DSSC – *Dye Sensitized Solar Cell* (célula solar sensibilizada por corante)

DTPA – Ácido pentético

EDS – *Energy-dispersive X-ray spectroscopy* (espectroscopia de raios X por energia dispersiva)

EDTA - Ácido etilendiamino tetra-acético

FE-MEV – Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo

$I_D$  – Intensidade da banda D do carbono

$I_D/I_G$  – Razão das intensidades das bandas D e G do carbono

$I_G$  – Intensidade da banda G do carbono

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

Ni-TiO<sub>2</sub> – Nanotubos de dióxido de titânio obtidos por anodização eletroquímica com presença de níquel na solução eletrolítica

NTC – Nanotubos de carbono

NTCPM – Nanotubos de carbono de parede múltipla

NTCPS – Nanotubos de carbono de parede simples

PAN - Poliacrilonitrila

PMMA – Polimetilmetacrilato

PVP – Polivinilpirrolidona

TBT – Butóxido de titânio

TGA – *Thermogravimetric Analysis* (Análise termogravimétrica)

TTIP – Isopropóxido de titânio

UV – Ultravioleta

XPS – *X-ray Photoelectron Spectroscopy* (espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X)

## RESUMO

O dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) é um dos semicondutores mais pesquisados devido às suas propriedades óticas e à sua não-toxicidade. Porém, seu valor de *band gap* relativamente alto inibe sua eficiência quando o material é empregado em fotocatalise. Uma das maneiras de superar algumas das suas limitações é a síntese de nanoestruturas híbridas de  $\text{TiO}_2$  e nanotubos de carbono (NTC). Nanoestruturas unidimensionais, como nanotubos e nanofibras, possuem algumas propriedades superiores para serem empregadas em fotocatalise se comparadas com nanopartículas, como mobilidade eletrônica e razão área superficial/volume. Este trabalho apresenta a síntese e a caracterização de nanoestruturas híbridas de nanotubos de carbono e nanotubos de dióxido de titânio, obtidos por anodização eletroquímica com uso de níquel na solução ( $\text{Ni-TiO}_2$ ). Os nanotubos de  $\text{Ni-TiO}_2$  foram obtidos por anodização durante 1 h. Foi empregada tensão de 40 V. Subsequentemente, os nanotubos como-anodizados foram utilizados como substrato para obtenção de NTCs por Deposição Química de Vapor (CVD). Foram utilizadas as temperaturas de síntese por CVD de 550, 600, 650 e 700 °C, com tempo de patamar de 10 min e hexano como precursor de carbono. A caracterização foi realizada por difração de raios X (DRX), espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS). Os resultados indicam que a transformação de fase anatase-rutilo está relacionada com a formação de nanotubos de carbono. Durante a transformação da fase anatase para rutilo, os átomos de níquel se tornam disponíveis para catalisar o precursor de carbono e formar os nanotubos de carbono. Entre as temperaturas estudadas, a temperatura de 700 °C se mostrou a mais eficiente para obtenção de NTCs, enquanto a temperatura de 550 °C não foi suficiente para a formação de nanotubos de carbono. As análises por espectroscopia Raman e XPS indicam uma menor quantidade de vacâncias de oxigênio para as amostras preparadas em temperaturas superiores. A razão entre as intensidades das bandas D e G das amostras analisadas ( $I_D/I_G$ ) variou de 0,876 até 1,029.

Palavras-chave: Nanotubos de  $\text{TiO}_2$ , Nanotubos de carbono, Anodização, Deposição química por vapor, Semicondutor.

## ABSTRACT

Titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) is one of the most researched semiconductors because of its optical properties and non-toxicity. However, its relatively high band-gap value inhibits its efficiency when the material is used in photocatalysis. One way to overcome some limitations of metal oxide is the synthesis of hybrid nanostructures of  $\text{TiO}_2$  and carbon nanotubes (CNT). Currently, several research projects focus on synthesizing and characterizing these hybrid nanostructures, but most of them employ  $\text{TiO}_2$  nanoparticles. One-dimensional nanostructures, such as nanotubes and nanofibers, have superior properties when used in photocatalysis if compared to nanoparticles, such as electron mobility and surface area/volume ratio. This work presents the synthesis and characterization of hybrid nanostructures of titanium oxide nanotubes obtained by electrochemical anodization using nickel in the solution ( $\text{Ni-TiO}_2$ ) and carbon nanotubes.  $\text{Ni-TiO}_2$  nanotubes were obtained by anodization for 1 h. A voltage of 40 V was employed. Subsequently, the as-anodized nanotubes were used as a substrate for obtaining CNTs by Chemical Vapor Deposition (CVD). For the CVD process, synthesis temperatures of 550, 600, 650, and 700 °C were used during the CVD process, with a dwell time of 10 min and hexane as the carbon precursor. The characterization was performed using x-ray diffraction, Raman spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), and x-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The results indicate that the anatase-rutile phase transformation is related to the formation of carbon nanotubes. During the transformation, nickel atoms become available to catalyze the carbon precursor and form carbon nanotubes. Among the temperatures studied, the temperature of 700 °C proved to be the most effective for obtaining CNTs, whilst the temperature of 550 °C did not form carbon nanotubes. Analyzes by Raman spectroscopy and XPS indicate a lower amount of oxygen vacancies for samples prepared at higher temperatures. The ratio between the intensities of the D and G bands ( $I_D/I_G$ ) of the analyzed samples varied from 0.876 and 1.029.

Keywords:  $\text{TiO}_2$  Nanotubes, Carbon nanotubes, Anodization, Chemical vapor deposition, Semiconductor.

# 1. INTRODUÇÃO

O uso de aparatos eletrônicos aumenta diariamente devido ao rápido crescimento populacional do mundo atual, assim como a demanda por energia. Energia esta que tem como fonte primária combustíveis fósseis. Este crescimento tem como consequência a escassez de recursos naturais [1,2]. Portanto, conforme os recursos fósseis vão se tornando mais escassos, é importante encontrar novas fontes de energia limpa que sejam sustentáveis e renováveis, bem como maneiras eficazes de se reduzir poluentes gerados pelo consumo destes combustíveis fósseis. Entre as alternativas, o uso de células solares, baterias de íon-lítio e supercapacitores são opções promissoras para a redução do uso de recursos naturais. Além disto, a luz solar pode ser usada em fotocatalise como uma maneira limpa de degradação de resíduos orgânicos, assim como para a redução eletrolítica da água para produção de gás hidrogênio (*water splitting*) [3].

Desde a descoberta de sua aplicação para fotólise da água por Fujishima e Honda em 1972 [4], o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) nanoestruturado tem sido amplamente pesquisado para ser utilizado como fotocatalisador [5,6], em baterias de íon lítio [7,8], supercapacitores [9,10], e para *water splitting* [11,12]. Uma busca no *Science Direct* mostra que há um aumento no interesse por pesquisa sobre  $\text{TiO}_2$  nanoestruturado nos últimos vinte anos (Figura 1), com mais de 80 artigos no primeiro mês de 2022.

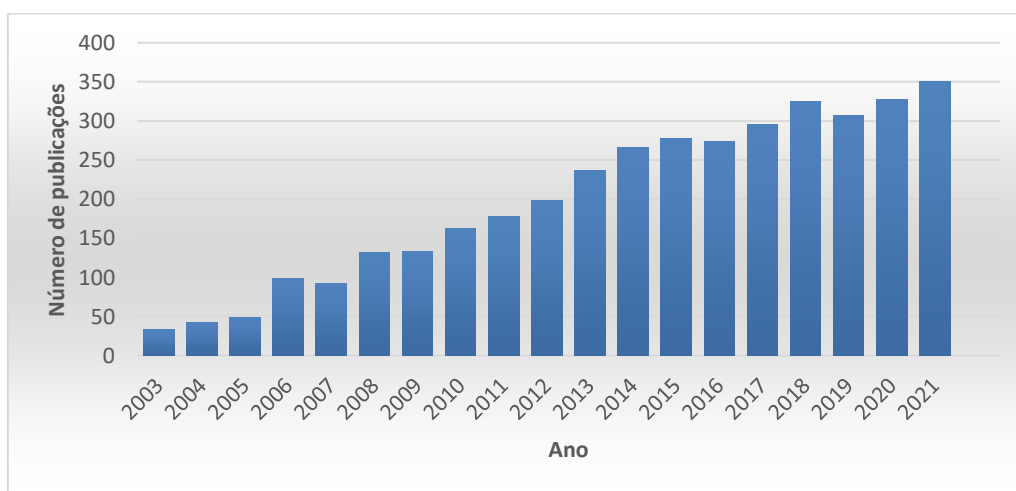


Figura 1 – Número de publicações científicas nos últimos vinte anos com as palavras *nano* e  $\text{TiO}_2$  no título, no resumo ou entre as palavras-chave (Fonte: Banco de dados do *Science Direct*, acesso em 13/01/2022)

O  $\text{TiO}_2$  é a forma naturalmente encontrada do óxido de titânio. Ele é um semicondutor de tipo *n* e suas três formas cristalinas primárias são anatase, rutilo e brookita [13,14]. O amplo valor de *band gap* permite apenas radiações na faixa do ultravioleta (UV) ou mais energéticas a excitar e promover elétrons para a banda de condução [15]. Isto limita que o material seja empregado em aplicações que poderiam utilizar luz visível. No entanto, diversas pesquisas têm sido realizadas para se superar esta limitação. Algumas soluções possíveis para tornar o óxido mais eficiente são a obtenção de titânia rica em oxigênio [16], a supressão da recombinação entre pares elétron-buraco fotogerados [17], a melhora das reações de superfície [18] e a dopagem com elementos metálicos e não-metálicos [19].

A forma nanoestruturada do  $\text{TiO}_2$  apresenta algumas vantagens em relação à sua forma *bulk* para aplicações na qual seja necessária uma boa atividade fotocatalítica devido à sua elevada razão área superficial/volume e aumento de defeitos de superfície [20], justificando o aumento no interesse de pesquisa nos últimos anos. Entre as diversas nanoestruturas sintetizadas com este intuito, destacam-se nanopartículas [21], nanofibras [22], nanobastões [23,24] e nanotubos [5,25]. Dentre essas morfologias, nanotubos são especialmente interessantes devido à sua maior área superficial, estabilidade química, e eficiência no transporte de elétrons fotogerados [26].

Nanocompósitos de  $\text{TiO}_2$  e nanotubos de carbono (NTCs) podem combinar as ótimas propriedades de NTCs com a capacidade fotocatalítica do dióxido de titânio. Devido à sua alta área superficial, sítios ativos de alta qualidade e alta condutividade eletrônica [27,28], NTCs apresentam um grande potencial para serem utilizados em conjunto com o  $\text{TiO}_2$  e ajudar a ultrapassar suas limitações em relação à fotoconversão de luz. Além disto, heterojunções de nanotubos de carbono e  $\text{TiO}_2$  podem formar barreiras de Schottky e aumentar o tempo de recombinação entre pares elétron-buraco [29].

Porém, segundo o *Science Direct*, apenas pouco mais de 820 trabalhos que contêm as palavras  $\text{TiO}_2$  e *carbon nanotubes* em seu título, resumo ou palavras-chave foram publicados nas últimas duas décadas. Portanto, embora tenha havido um aumento no interesse de pesquisa neste período de tempo (Figura 2), ainda existe um grande potencial de morfologias e parâmetros de síntese a serem estudados.



Atualmente a maior parte destas pesquisas emprega  $\text{TiO}_2$  na forma de nanopartículas para a síntese dos nanocompósitos. Porém, materiais nanoestruturados unidimensionais (1D) podem apresentar propriedades óticas e eletrônicas superiores às de nanopartículas [30] e poucos trabalhos foram publicados sobre a síntese de nanocompósitos de NTCs e nanotubos de dióxido de titânio.

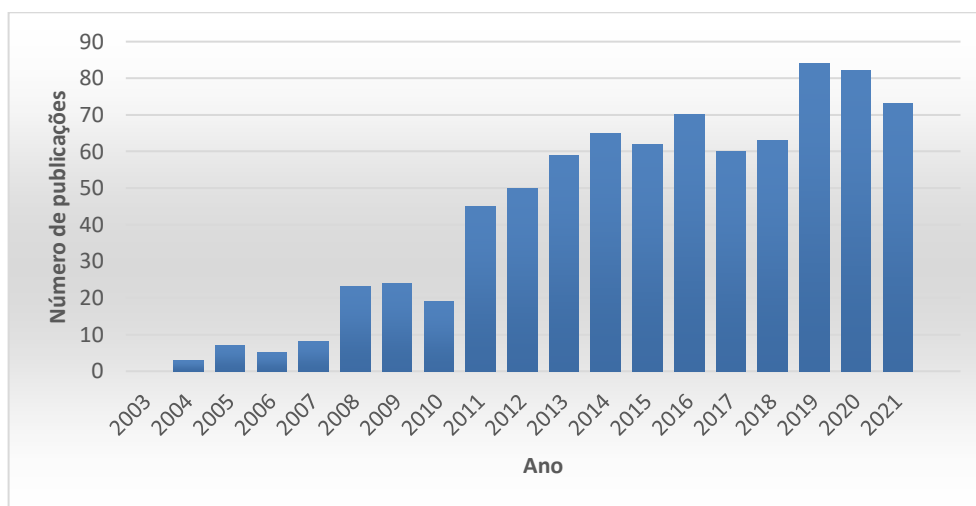


Figura 2 - Número de publicações científicas nos últimos vinte anos com as palavras  $\text{TiO}_2$  e *carbon nanotubes* no título, no resumo ou entre as palavras-chave (Fonte: Banco de dados do *Science Direct*, acesso em 13/01/2022)

Na literatura, são encontrados diversos estudos sobre a síntese de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  dopados com elementos como Fe, Co e Ni [31–33]. Porém, há uma escassez de trabalhos que abordem a síntese de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  dopados com níquel por anodização onde o precursor do dopante tenha sido introduzido na solução eletrolítica. Foi reportado por Dong et al que o níquel é capaz de melhorar a separação de pares elétron-buraco fotogerados [34]. Além disto, níquel pode atuar como catalisador para a síntese de nanotubos de carbono [35] e não foi reportada ainda a síntese de nanocompósitos de nanotubos de Ni- $\text{TiO}_2$  e NTCs na qual o Ni- $\text{TiO}_2$  tenha sido empregado como substrato e catalisador para os nanotubos de carbono.

Neste âmbito, esta dissertação de mestrado se propõe a estudar a síntese e caracterização de nanoestruturas híbridas de NTCs e nanotubos de dióxido de titânio com níquel. O desenvolvimento de um método simples e eficaz de se produzir estes nanocompósitos é essencial para que suas propriedades e potenciais aplicações

possam ser futuramente estudadas a fim de se desenvolver materiais mais sustentáveis.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivo Geral**

O objetivo geral deste trabalho é investigar a utilização dos nanotubos de Ni-TiO<sub>2</sub> como substrato para a obtenção de nanotubos de carbono por Deposição Química por Vapor (CVD);

### **2.2. Objetivos Específicos**

Para alcançar o objetivo geral proposto, foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

- Investigar a síntese de nanotubos de TiO<sub>2</sub> dopados com o metal de transição níquel;
- Investigar a utilização dos nanotubos de Ni-TiO<sub>2</sub> como substrato e catalisador para a obtenção de nanotubos de carbono por Deposição Química por Vapor (CVD);
- Avaliar a influência da temperatura de síntese CVD na obtenção dos nanotubos de carbono.

### 3. REVISÃO DA LITERATURA

#### 3.1. Dióxido de Titânio

##### 3.1.1. Características Gerais

Dióxido de titânio é a forma naturalmente existente do óxido de titânio e pode ser encontrado na natureza em três formas cristalinas primárias: anatase, rutilo e brookita [13]. Devido ao baixo custo, não-toxicidade e forte poder oxidante [36,37],  $\text{TiO}_2$  é um material promissor para ser usado em aplicações como fotocatalise [6], células solares sensibilizadas por corantes (DSSC) [38] e produção de  $\text{H}_2$  pela separação eletrolítica da água [4]. Entretanto, o seu *band gap* relativamente alto e alta taxa de recombinação de cargas limitam o seu uso em fotoconversão solar [39].

As três principais fases apresentadas pelo  $\text{TiO}_2$  em pressão atmosférica são a anatase, rutilo e brookita (Figura 3). Rutilo é uma fase estável, enquanto anatase e brookita são fases metastáveis. A anatase se transforma em rutilo de maneira irreversível em altas temperaturas, embora esta transformação não ocorra em uma temperatura específica [40]. Ambas as fases rutilo e anatase possuem estrutura tetragonal, contendo seis e doze átomos por célula unitária, respectivamente. Os átomos de titânio são coordenados com seis átomos de oxigênio para estas duas fases, com o octaedro  $\text{TiO}_6$  sendo levemente distorcido, com duas ligações Ti-O ligeiramente maiores que as outras e com alguns ângulos das ligações O-Ti-O formando ângulos diferentes de  $90^\circ$  [14]. A terceira fase, brookita, apresenta estrutura ortorrômbica, com distâncias interatômicas e ângulos das ligações O-Ti-O semelhantes às das fases anatase e rutilo, com a diferença de que as seis ligações Ti-O possuem de 1,87 até 2,04 Å. Os doze ângulos das ligações O-Ti-O variam de  $77^\circ$  até  $105^\circ$  na fase rutilo, enquanto as fases rutilo e anatase possuem apenas duas variações de ângulos entre as ligações Ti-O e O-Ti-O [14]. A Tabela 1 mostra as distâncias interatômicas, ângulos de ligação e volumes por molécula para estas três fases.

Tabela 1 – Dados de estrutura cristalina para as fases anatase, rutilo e brookita  
(Fonte: [14])

PROPRIEDADE	ANATASE	RUTILO	BROOKITA
<b>ESTRUTURA CRISTALINA</b>	Tetragonal	Tetragonal	Ortorrômbica
<b>PARÂMETROS DE REDE (Å)</b>	a = 3,784 c = 9,515	a = 4,5936 c = 2,9587	a = 9,184 b = 5,447 c = 5,145
<b>MOLÉCULAS/CÉLULA</b>	4	2	8
<b>VOLUME/MOLÉCULA (Å<sup>3</sup>)</b>	34,061	31,2160	32,172
<b>DISTÂNCIA INTERATÔMICA TI-O (Å)</b>	1,937 (4) 1,965 (2)	1,949 (4) 1,980 (2)	1,87 ~ 2,04
<b>ÂNGULO DAS LIGAÇÕES O-TI-O</b>	77,7° 92,6°	81,2° 90,0°	77,0° ~ 105°

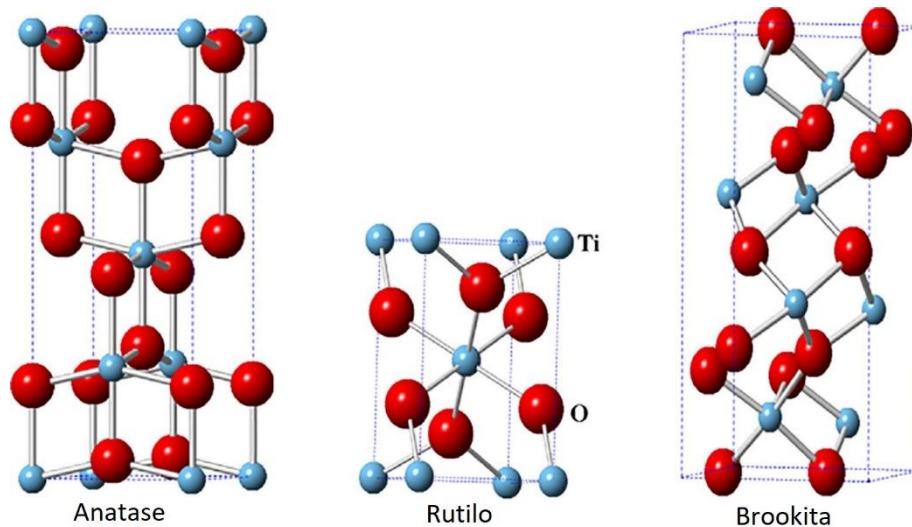


Figura 3 – Estruturas cristalinas do TiO<sub>2</sub> (Adaptado de [41]).

TiO<sub>2</sub> é próximo de um semiconductor ideal, pois é um material de baixo custo, fotoestável quando em solução e não-tóxico. Porém, ele apresenta baixa absorção de radiação visível e alta taxa de recombinação de pares elétron-buraco foto gerados. A energia de *band gap* para as fase rutilo, anatase e brookita são, respectivamente, 3,02, 3,2 e 2,96 eV [42]. Devido ao seu *band gap* relativamente alto, o óxido consegue absorver apenas a radiação ultravioleta da luz do sol, o que corresponde à aproximadamente 5% do espectro solar [15], enquanto a luz visível corresponde à aproximadamente 44,7% [43].

Devido aos motivos mencionados acima, TiO<sub>2</sub> na sua forma *bulk* apresenta pouca atividade fotocatalítica. Porém, o uso de dióxido de titânio nanoestruturado apresenta diversas vantagens devido a sua alta razão área superficial/volume, aumento no número de defeitos de superfície, melhor transporte de carga devido à anisotropia e separação de pares elétron-buraco [20]. Com este viés, diversas nanoestruturas são amplamente estudadas na literatura, incluindo nanopartículas [21], nanotubos [5,25], nanofibras [22], nanobastões [23,24] e filmes finos [44]. Exemplos destas nanoestruturas estão apresentados na Figura 4.

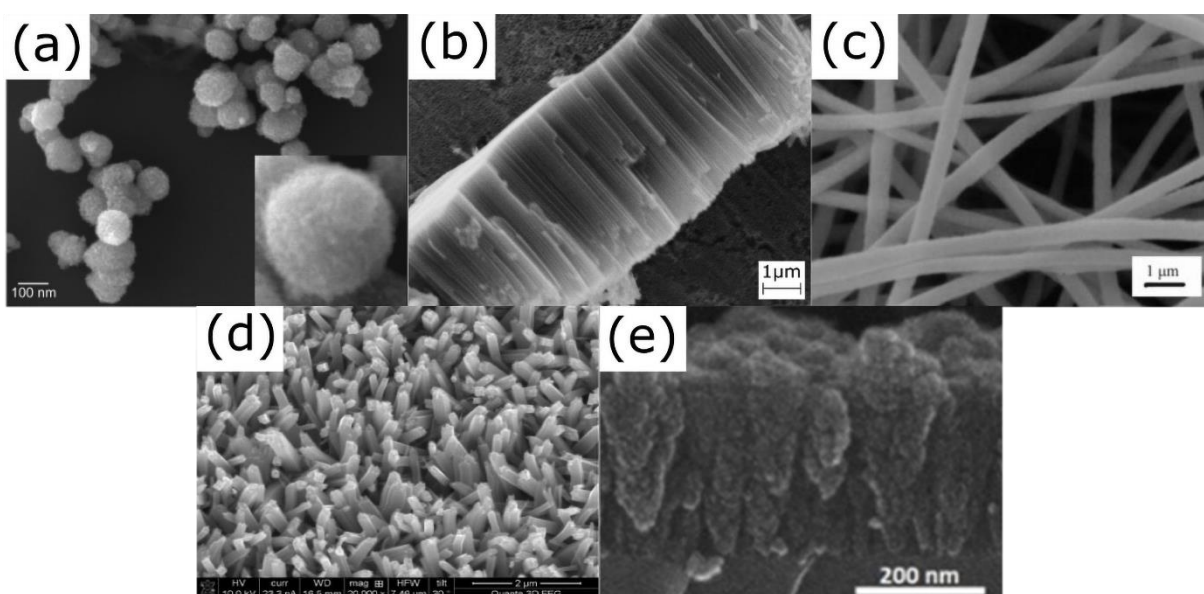


Figura 4 – Nanoestruturas de TiO<sub>2</sub> sintetizadas na forma de (a) partículas [45], (b) tubos [25], (c) fibras [46], (d) bastões [47], e (e) filme fino [48].

Dentre as estruturas citadas, os nanotubos se destacam por permitir um alto controle de suas propriedades químicas e físicas, bem como sua elevada área

superficial e boa eficiência no transporte de cargas [26]. Por este motivo, esta morfologia foi selecionada como objeto de estudo deste trabalho.

### 3.1.2. Nanotubos de TiO<sub>2</sub>

Desde a descoberta de nanotubos de carbono por Iijima [49], houve um aumento no interesse por pesquisa em nanomateriais de geometria unidimensional. Não apenas o carbono, mas diversos materiais, em especial sulfetos e óxidos metálicos, demonstram propriedades excepcionais quando nanoestruturados [26].

A fim de sintetizar nanotubos de dióxido de titânio, diversos métodos de síntese podem ser empregados, incluindo síntese hidrotermal, método sol-gel, métodos assistidos por *template* e por anodização eletroquímica [26].

A síntese de nanotubos de dióxido de titânio foi inicialmente descrita por meio do método assistido por *template* por Hoyer em 1995 [50]. Este método pode ser dividido em três etapas: a fabricação do *template*, deposição do material de interesse sobre o *template*, e por fim remoção do *template*. É um método relativamente simples de ser implementado e que permite o controle da morfologia e orientação do nanomaterial a ser sintetizado [51]. No artigo citado, o autor depositou eletroquimicamente uma camada de TiO<sub>2</sub> sobre um *template* de PMMA revestido com ouro, seguido com a dissolução do polímero. A Figura 5 mostra um desenho esquemático do método utilizado por Hoyer, e a Figura 6 mostra os nanotubos de TiO<sub>2</sub> obtidos pelo autor.

Outro método utilizado para a obtenção de nanoestruturas 1D de dióxido de titânio é o método hidro/solvotermal. Inicialmente demonstrado por Kasuga *et al.* [52,53] no fim dos anos 1990. Foi utilizado pó de TiO<sub>2</sub> tratado em solução de NaOH em uma autoclave aquecida na temperatura de 110 °C durante 20 h, seguido por lavagem em HCl. A formação dos nanotubos se dá devida à exfoliação dos planos cristalinos de TiO<sub>2</sub> no meio alcalino, seguido pelo enrolamento das nanofolhas geradas durante o resfriamento ou durante o tratamento com ácido clorídrico [26]. A coexistência destas nanofolhas com nanotubos durante o tratamento hidrotermal foi demonstrada por Zhang *et al.* em 2003 [54] (Figura 7).

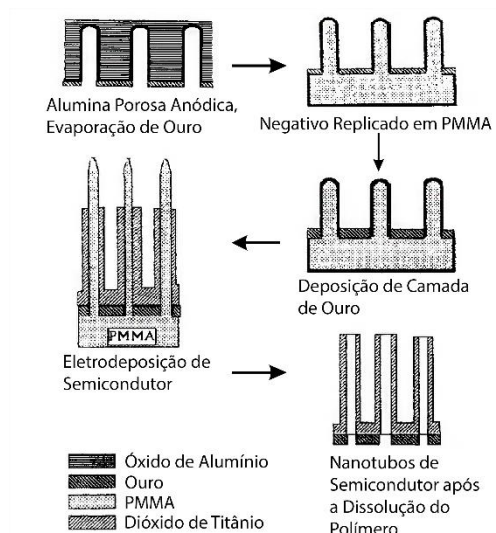


Figura 5 – Desenho esquemático do método utilizado por Hoyer para obtenção de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  (Fonte: [50])

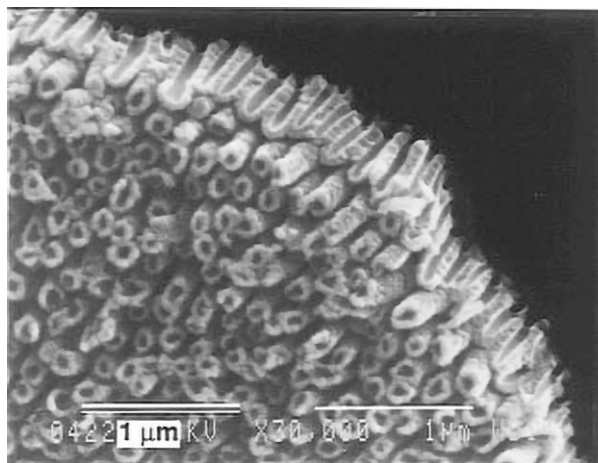


Figura 6 – Nanotubos de  $\text{TiO}_2$  obtidos através do método assistido por *template* (Fonte: [50])

As técnicas de síntese de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  assistidas por *template* ou por rotas hidro/solvotermal possuem uma mesma desvantagem: os nanotubos sintetizados geralmente são dispersados ou aglomerados em uma solução. Para uso em dispositivos eletrônicos, os nanotubos são geralmente depositados em camadas sobre um eletrodo, e estas técnicas resultam em nanotubos com orientações arbitrárias, o que elimina as vantagens da estrutura unidimensional. Já, pelo método de anodização eletroquímica, produz-se arranjos de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  alinhados perpendicularmente ao eletrodo com um bom controle do comprimento dos tubos.



Além disso os nanotubos obtidos por este método estão eletricamente ligados por estarem conectados à superfície do substrato metálico [26].

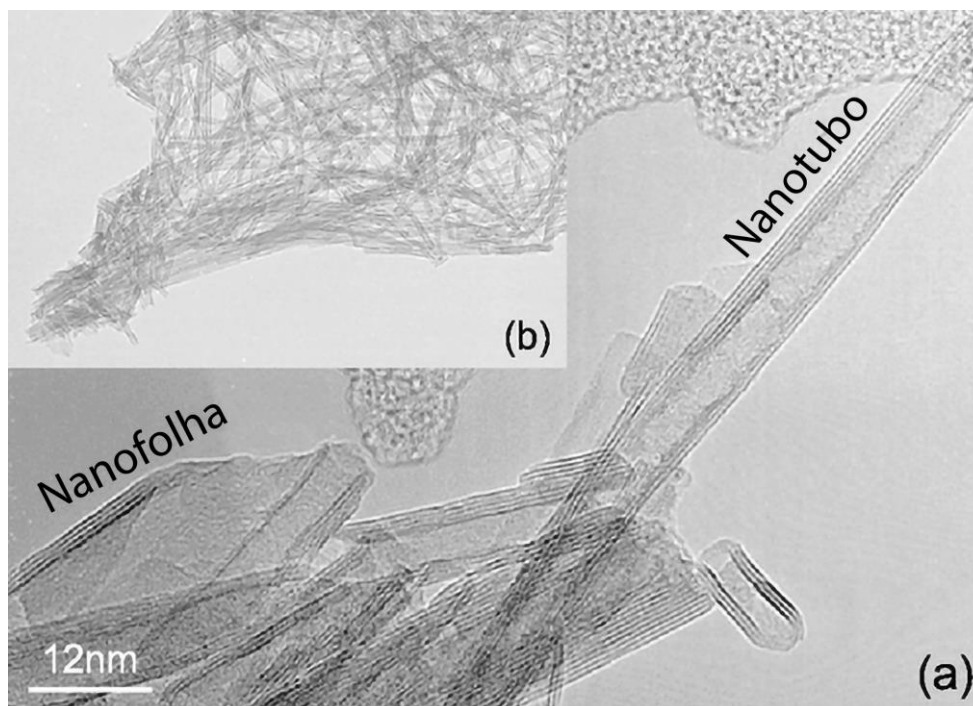


Figura 7 – Nanotubos e nanofolhas de  $H_2Ti_3O_7$  obtidas por síntese hidrotermal  
(Fonte: [54])

A obtenção de óxidos metálicos porosos por meio de métodos eletroquímicos já é estudada há diversas décadas [55]. Em 1995, Matsuda *et al.* [56] demonstraram a possibilidade de obtenção de alumina altamente ordenada por tratamento eletroquímico de alumínio em meio ácido. Desde então, uma gama de estudos mostrou a possibilidade de obtenção de óxidos porosos autoordenados de outros metais, como Zr [57,58] e Nb [59,60], em condições eletroquímicas específicas.

É conhecida há mais de 60 anos a possibilidade de obtenção de camadas compactas de dióxido de titânio por anodização em meios aquosos [61]. Mas uma morfologia completamente diferente pode ser obtida em meios contendo o íon  $F^-$ . Em 1999, Zwilling *et al.* [62] reportaram pela primeira vez a obtenção de nanotubos de  $TiO_2$  por anodização eletroquímica. Apesar de não apresentar o termo “nanotubos”, o autor descreve a obtenção de uma camada de óxido poroso colunar em um eletrodo de titânio ao adicionar ácido fluorídrico à solução eletrolítica. Também deve-se

ressaltar que em 1979 Kelly [63] explorou a influência de íons  $F^-$  na passivação de Ti e reportou a formação de uma camada de óxido poroso em soluções eletrolíticas com baixa concentração de fluoreto. Porém, a análise morfológica realizada por MEV não possui magnificação suficiente para resolver a existência ou não de nanotubos na superfície do eletrodo.

A técnica de anodização eletroquímica vem sendo amplamente estudada por ser um método relativamente rápido e simples para a obtenção de nanotubos de  $TiO_2$ , com bom controle do comprimento dos tubos e direcionalidade. A Figura 8 mostra um exemplo de nanotubos de  $TiO_2$  dopados com Fe obtidos por este método.

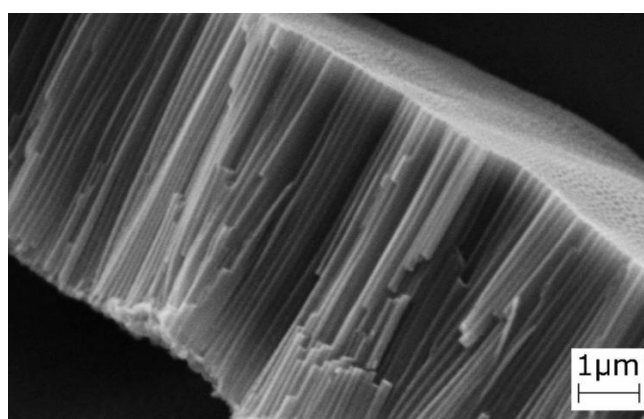


Figura 8 – Nanotubos de  $TiO_2$  dopados com Fe sintetizados pela técnica de anodização eletroquímica [64].

O processo de anodização para formação de nanotubos de  $TiO_2$  geralmente é realizada com a aplicação de um potencial constante de 1-30 V para meios aquosos e 5-150 V para meios não-aquosos, contendo uma concentração entre 0,05 a 0,5 M de íons fluoreto no meio eletrolítico [65]. A formação ocorre devido a duas reações, a de formação de óxido compacto de  $TiO_2$  e a de dissolução do óxido e formação de complexos fluorados solúveis e consequente formação de óxido poroso. A formação dos nanotubos é, de maneira simplificada, governada pela concorrência da reação anódica de formação do óxido e da dissolução do óxido formado [66], e pode ser monitorada durante o processo de anodização pela observação da curva corrente/tempo, como pode ser observado na Figura 9.

Em meios eletrolíticos que não contêm o íon fluoreto, o metal oxidado reage com espécies  $O^{2-}$ , formando uma camada de óxido metálico. O crescimento subsequente do óxido é controlado pelo transporte de íons  $O^{2-}$  e  $Ti^{4+}$  auxiliados pelo

campo magnético. Como o sistema está sob potencial constante, a espessura do óxido a ser formado é autolimitada pelo enfraquecimento do campo permeado no óxido já formado e, com a redução do campo, pode ser observada uma queda exponencial na corrente [66].

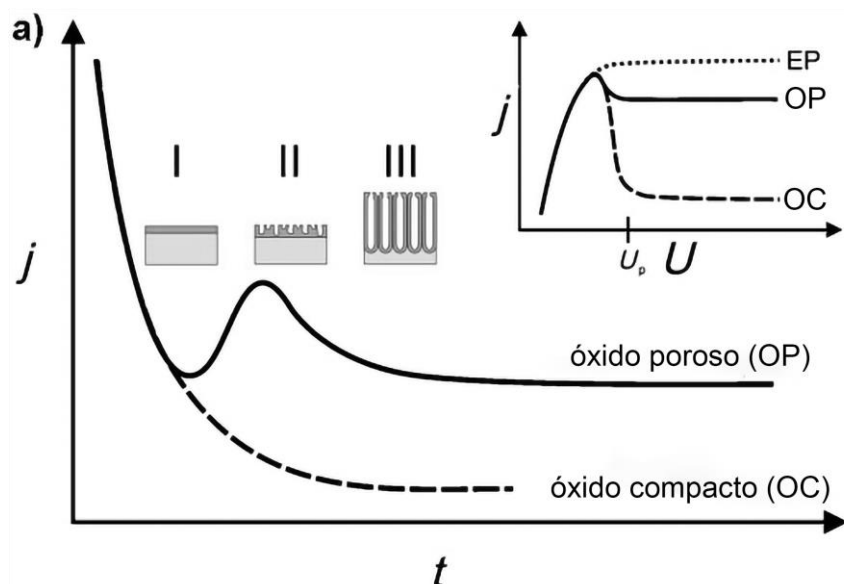


Figura 9 – Curvas corrente/tempo típicas do processo de anodização do titânio para a formação de nanotubos e de óxido poroso. (Fonte: [26])

Em meios eletrolíticos contendo íons fluoreto, os mecanismos de formação de óxido se alteram consideravelmente. Isto porque o íon  $F^-$  tem a capacidade de formar complexos solúveis  $TiF_6^{2-}$  e porque seu raio iônico é pequeno o suficiente para que o íon seja transportado (com o auxílio do campo magnético) através da rede do óxido  $TiO_2$  que está sendo formado. Isto também impede a formação de precipitados  $Ti(OH)_xO_y$  pois os íons  $Ti^{4+}$  transportados até a superfície são solvatados em espécies  $TiF_6^{2-}$ . Isso faz com que a curva corrente/tempo derive daquela apresentada na formação de óxido poroso. Inicialmente, o comportamento das duas curvas é basicamente idêntico [26,66]. Porém, para o caso de soluções contendo uma concentração de íons fluoreto, após a queda exponencial da corrente, é observado um ponto mínimo de corrente. Neste estágio, ocorre a nucleação dos poros governada pela competição entre as reações de oxidação e dissolução até um ponto de máximo local da corrente. Este estágio também é influenciado por efeitos difusionais. Por fim, há o crescimento dos nanotubos e a corrente atinge um ponto quasiestável [66]. A

Figura 10 mostra a morfologia do óxido nos momentos iniciais de formação dos nanotubos. Além disto, como as camadas superficiais do óxido são expostas a um tempo diferente ao meio contendo íons  $F^-$ , a parede dos nanotubos formados tem morfologia em forma de V. Devido a isto, a camada mais superficial do óxido é composta quase completamente por  $TiO_2$  puro, enquanto camadas mais interiores contêm material incorporado dos eletrólitos [26].

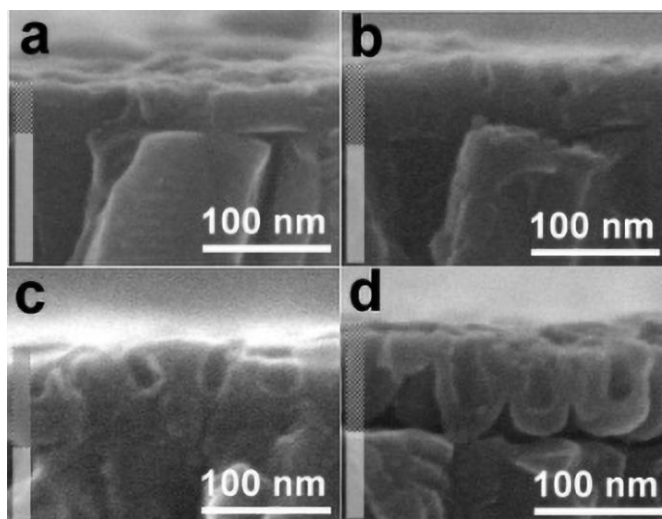


Figura 10 – Etapas de formação de nanotubos de  $TiO_2$  por anodização. (a) formação de óxido compacto, (b, c) dissolução do óxido por influência de íons  $F^-$ , (d) crescimento quasi estável de nanotubos auto direcionados. (Adaptado de [67]).

Outra vantagem do método de anodização eletroquímica para a produção de nanotubos de  $TiO_2$  é a possibilidade da produção de nanotubos com longos comprimentos (superior a  $10 \mu m$ ). Porém, um revés da produção de nanotubos tão alongados é a desintegração das camadas mais superficiais devido ao aumento no tempo de síntese. Como estas camadas são as primeiras a serem formadas, elas também são as que ficam mais tempo em contato com o meio eletrolítico. O afinamento e subsequente desintegração das paredes dos tubos gera estruturas na superfície conhecidas como *nanograss* [68].

Diversos estudos foram realizados com o intuito de encontrar meios de remover o *nanograss* ou evitá-lo completamente. Estes métodos muitas vezes envolvem proteger a parte superior dos tubos com uma camada resistente ao ataque dos íons fluoreto (como camadas de rutilo), lavagem, secagem ou anodização em mais de uma etapa [26,69]. Porém, algumas destas técnicas afetam a qualidade dos nanotubos

produzidos, assim como o aumento de etapas pode resultar em um aumento de custo do material. Uma maneira alternativa e de fácil execução de se evitar o aparecimento de *nanograss* na superfície dos nanotubos é o uso de agentes quelantes na solução eletrolítica, como o ácido pentético (DTPA).

Bonatto *et al.* [70] foram os primeiros a descrever uma técnica que suprimisse o aparecimento de *nanograss* na superfície dos nanotubos de  $\text{TiO}_2$  com o uso de aditivos na solução eletrolítica. Os autores utilizaram um agente quelante forte (DTPA) como alternativa ao EDTA, que era mais comumente utilizado em sínteses de nanotubos de  $\text{TiO}_2$ . Como o DTPA possui constantes de estabilização de íons metálicos ~100 vezes maiores que aquelas do EDTA, o agente quelante consegue formar de maneira eficiente complexos com o metal anódico. Diferente dos íons  $\text{F}^-$  e  $\text{O}^{2-}$ , a molécula do DTPA é muito grande para entrar na rede do óxido, fazendo com que o agente quelante forme complexos com os íons  $\text{Ti}^{4+}$  presentes dissolvidos na solução. Uma vez que o íon fluoreto forma complexos  $\text{TiF}_6^{2-}$ , ativamente removendo o titânio da rede, o DTPA fracamente adsorvido na superfície do óxido forma complexos com metal, liberando os íons  $\text{F}^-$  novamente na solução eletrolítica. Uma representação esquemática do mecanismo de atuação do DTPA em solução está presente na Figura 11 e a Figura 12 mostra a superfície de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  sintetizados, com e sem a presença de DTPA na solução eletrolítica.

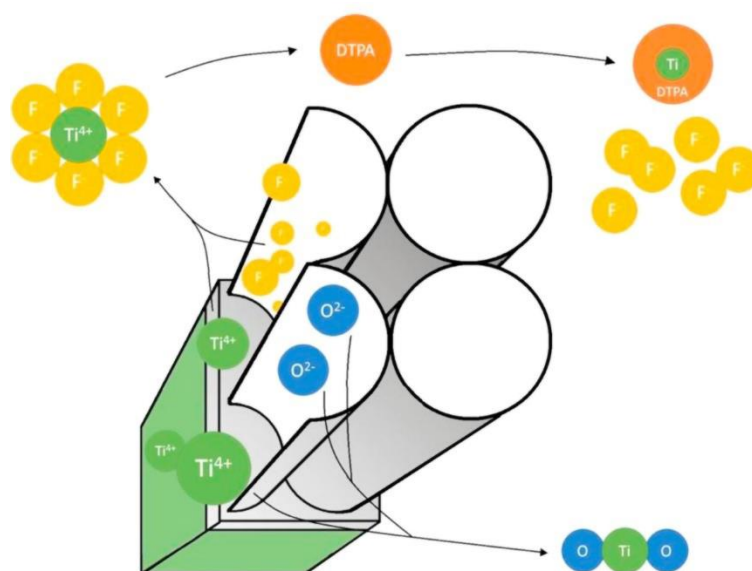


Figura 11 – Mecanismo proposto para a obtenção de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  sem

nanograss através da ação do agente quelante DTPA (Fonte: [70]).

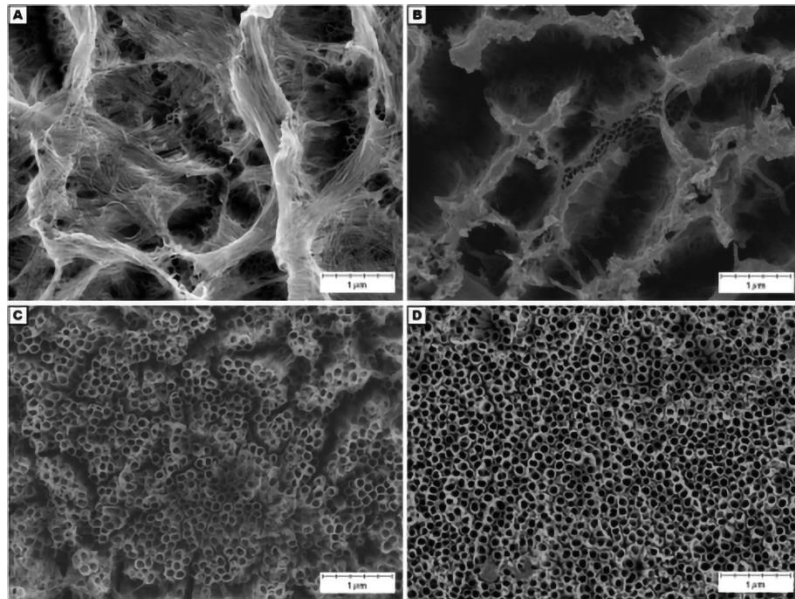


Figura 12 – Micrografia obtida na superfície de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  obtidos por anodização (a) sem presença de DTPA na solução eletrolítica e com as concentrações de (b) 0,85 (c) 4,24 e (d) 8,47 mM de DTPA na solução (Fonte: [70])

### 3.1.3. Dopagem de nanotubos de $\text{TiO}_2$

Conforme discutido na seção 3.1.1, alguns dos fatores importantes para a aplicação do dióxido de titânio em fotoconversão solar são sua estrutura eletrônica, reações de superfície e taxa de recombinação de pares elétron-buraco foto gerados. Para nanotubos, as propriedades eletrônicas são ainda mais importantes, pois são elas que determinam a eficiência do transporte de elétrons pelo caminho unidirecional [71]. Portanto, existe uma grande quantidade de estudos focados em alterar a sua estrutura eletrônica através da redução do *band gap* ou da modificação da superfície (com o uso de junções ou de sensitização) para gerar uma maior resposta à luz visível.

Uma das maneiras de modificação da estrutura eletrônica é a produção de dióxido de titânio rico em oxigênio. A fase com maior atividade fotocatalítica do  $\text{TiO}_2$  é a anatase, e tratamentos térmicos em altas temperaturas tende a produzir vacâncias de oxigênio, que acabam atuando como centros de aniquilação de pares elétron-buraco. Portanto, a síntese de  $\text{TiO}_2$  rico em oxigênio pode levar à obtenção de

[72] titânia na fase anatase estável em altas temperaturas (~900 °C) e com um valor de *band gap* reduzido (até 2,80 eV) [72].

Outra estratégia amplamente utilizada para alteração da estrutura eletrônica do TiO<sub>2</sub> é a inserção de dopantes, sejam eles metálicos ou não metálicos, na rede cristalina do óxido. Para o caso de nanotubos de TiO<sub>2</sub>, isto geralmente é realizado através do uso de uma liga de titânio contendo o dopante em questão como eletrodo ou através da incorporação do dopante como eletrólito, mas a dopagem também pode ser realizada por descarga iônica, *sputtering* em uma atmosfera contendo o dopante, tratamento térmico em atmosferas com espécies dopantes e tratamento dos nanotubos de TiO<sub>2</sub> em solução contendo os dopantes [71].

Elementos comuns para serem utilizados como dopantes de TiO<sub>2</sub> nanoestruturado incluem C, N, S, F, P, Ni, Co, Cr, Mn e V. O *band gap* do dióxido de titânio é formado por estados Ti 3d e O 2p, e a introdução de dopantes na rede cristalina pode modificar as propriedades óticas e elétricas do óxido ao introduzir novas bandas energéticas ou estados eletrônicos localizados [71].

Em relação a dopantes não-metálicos, Asahi *et al.* [73] reportaram que, entre as espécies mencionadas acima, N era o dopante substitucional mais efetivo para a redução dos valores de *band gap*, pois o estado 2p do N em mistura com os estados 2p do oxigênio reduz o *band gap* e ajuda a transportar os carregadores de carga fotogerados para os sítios reativos na superfície do óxido [71].

Em relação a espécies metálicas, foi demonstrado por Yamashita *et al.* [74] que a implementação iônica de Cr e Mn induziram um deslocamento na região de absorção em direção a comprimentos de onda maiores, aumentando a resposta à luz visível do TiO<sub>2</sub>. Outro elemento metálico de interesse para ser utilizado como dopante é o níquel, pois ele não apenas reduz os valores de *band gap* [75,76] como também é capaz de inibir a transformação da fase anatase para rutilo [77]. Porém, embora diversos trabalhos tenham sido reportados sobre o aumento da atividade fotocatalítica do TiO<sub>2</sub> dopado com íons metálicos, instabilidade térmica e maior taxa de recombinação de pares elétron-buraco podem ser empecilhos para sua aplicação [71].

Dong *et al.* [34] estudaram o efeito de diferentes concentrações de níquel em nanotubos de TiO<sub>2</sub>. Os autores utilizaram ligas de Ti-Ni com 1 e 10% em massa de níquel para obtenção de nanotubos de TiO<sub>2</sub> por anodização e reportaram que

quantidades moderadas de níquel melhoram a resposta dos nanotubos em separação fotoeletroquímica da água, em relação aos nanotubos sem a presença do dopante, devido a uma maior absorção de luz visível e melhor separação de pares elétron-buraco fotogerados. Além disto, os autores obtiveram uma eficiência máxima de fotoconversão 3,35 vezes maior do que aquela encontrada para nanotubos de  $\text{TiO}_2$  não dopados. A Figura 13 mostra o espectro de absorção em luz UV e visível e a espectroscopia de fotoluminescência das amostras não dopada, com 1% de níquel na liga e com 10% de níquel na liga.

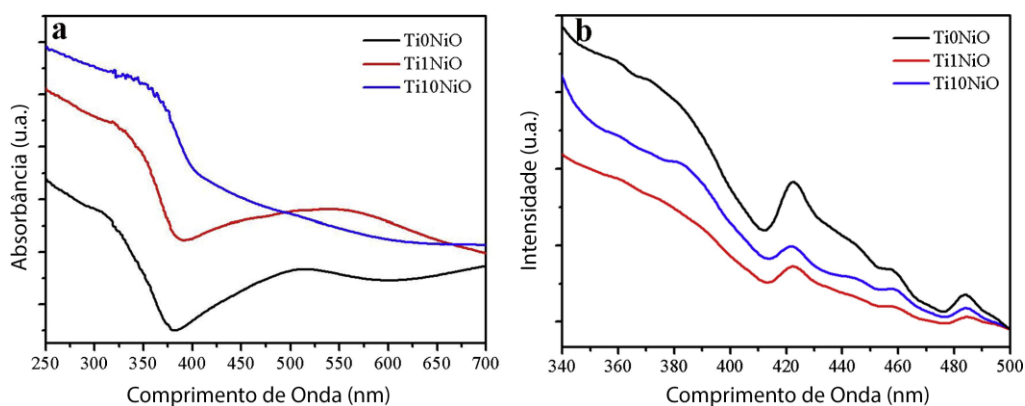


Figura 13 – (a) Absorção de luz UV e visível e (b) espectroscopia de fotoluminescência de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  não dopados ( $\text{Ti}_0\text{NiO}$ ), e obtidos com o uso de ligas contendo 1% ( $\text{Ti}_1\text{NiO}$ ) e 10% em peso de níquel ( $\text{Ti}_{10}\text{NiO}$ ). (Fonte: [34]).

## 3.2. Nanotubos de Carbono

### 3.2.1. Características Gerais

Desde a sua elucidação em 1991 por Iijima [49], nanotubos de carbono têm atraído atenção devido às suas propriedades excepcionais. Eles podem ser divididos entre nanotubos de carbono de parede simples ou única (NTCPS), que consiste de uma única folha de grafite enrolada em forma cilíndrica, ou de parede múltipla (NTCPM, Figura 14), que é um arranjo concêntrico de diversos NTCPS. NTCPS possuem uma área superficial de  $400\text{-}900\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , enquanto NTCPM apresentam área superficial de  $200\text{-}400\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , o que significa que eles possuem área superficial reativa comparável à de carbono ativado [39].



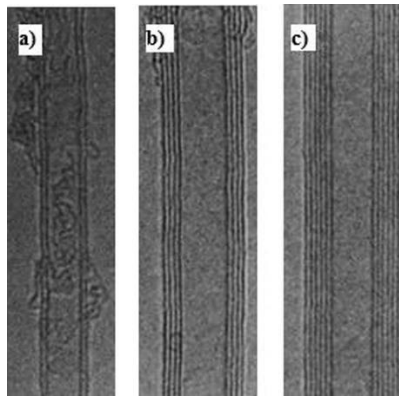


Figura 14 – Nanotubos de carbono com (a) duas ou (b-c) mais camadas concêntricas e diâmetro variando entre 2 até 20 nm (Adaptado de [49])

Segundo Woan *et al.* [29],  $\text{TiO}_2$  e nanotubos de carbono podem formar uma barreira de Schottky similar à de junções metal-semicondutor. Isso resulta em nanotubos de carbono tendo um excesso de cargas negativas, enquanto o  $\text{TiO}_2$  apresenta um excesso de cargas positivas. Em adição, nanotubos de carbono podem receber elétrons foto-gerados em materiais híbridos de NTC/ $\text{TiO}_2$  e aumentar o tempo de recombinação de pares elétron-buraco.

### 3.2.2. Síntese de nanotubos de carbono por CVD

Nanotubos podem ser sintetizados por deposição química por vapor (*chemical vapor deposition*, CVD). O método de descarga por arco elétrico utiliza altas temperaturas ( $> 2700 \text{ K}$ ) para evaporar o carbono em um estado de plasma para subsequentemente se arranjar na forma de NTCPS ou NTCPM. Embora não seja necessária a utilização de catalisadores para se obter nanotubos de parede múltipla por este método, seu uso é essencial para a obtenção de nanotubos de parede simples. Catalisadores comuns de serem usados incluem cobalto, ferro e níquel [78].

O processo de síntese por CVD envolve o fluxo de vapor de um hidrocarboneto por uma câmara contendo um catalisador metálico aquecido a uma temperatura suficientemente alta ( $600\text{-}1200 \text{ }^\circ\text{C}$ ). O hidrocarboneto se decompõe com o auxílio da temperatura e forma NTC no catalisador. Caso se use precursor de carbono na forma líquida (e.g. benzeno ou etanol), ele é aquecido em um frasco e gás inerte é utilizado para arrastar o vapor até a câmara. No caso de precursores sólidos, eles podem ser

colocados na região de baixa temperatura no tubo de reação [79]. Uma representação simplificada do sistema utilizado no método CVD pode ser encontrado na Figura 15.

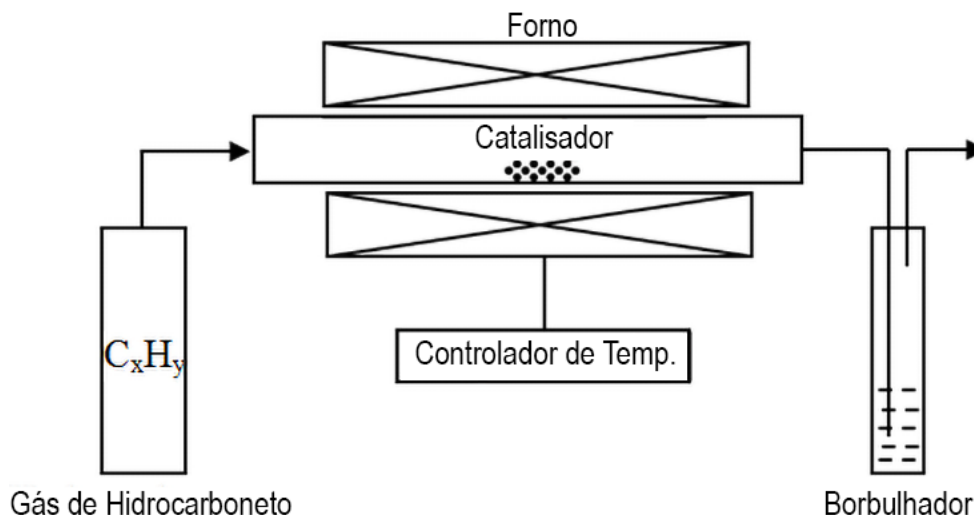


Figura 15 – Representação esquemática de um forno utilizado para obtenção de nanotubos de carbono pelo método CVD (Fonte: [80])

O mecanismo mais aceito de crescimento e formação é que o vapor de hidrocarboneto, ao entrar em contato com as partículas metálicas, primeiro se decompõe em espécies de carbono e hidrogênio. Enquanto o hidrogênio é arrastado pelo gás, o carbono se dissolve no metal do catalisador. Após atingir o limite de solubilidade, o carbono precipita na superfície da partícula e cristaliza em forma cilíndrica. O gradiente de calor formado na partícula metálica pela decomposição do hidrocarboneto (processo exotérmico) e a cristalização do carbono (processo endotérmico) faz com que o processo se mantenha [79].

O CVD é um processo economicamente viável e capaz de produzir NTC de alta pureza. Além disto, suas principais vantagens incluem a facilidade de controle de parâmetros de síntese [81]. Estes parâmetros incluem a temperatura de síntese, a pressão de vapor, o catalisador utilizado e sua concentração.

Li *et al.* [82] estudaram a influência da temperatura durante a síntese de NTC através do método CVD. Os autores utilizaram nanopartículas de ferro como catalisador, acetileno como precursor de carbono, temperaturas de 600 a 1050 ° C e com pressão constante de gás fixada em 0,6 ou 760 Torr. Em baixa pressão, os nanotubos apresentaram aumento do diâmetro e no número de paredes, conforme

houve aumento de temperatura, enquanto em pressão elevada o aumento do diâmetro se deu tanto pelo aumento de paredes quanto do diâmetro interno das folhas de grafite. Em ambos os casos, a taxa de produção de NTC foi dependente da temperatura, com a temperatura ideal sendo entre 750 e 850 °C para baixas pressões e entre 800 e 1000 °C para pressões elevadas.

### 3.2.3. Principais catalisadores utilizados em sínteses de nanotubos de carbono

Como mencionado anteriormente, o catalisador utilizado é um dos importantes parâmetros de síntese de nanotubos de carbono. A natureza do catalisador utilizado pode influenciar não apenas a quantidade de NTC a serem sintetizados, como também sua morfologia. No método CVD, ilustrado na Figura 16, quando a interação entre o catalisador e o substrato é fraca, o carbono difunde para a parte inferior da partícula, e precipita embaixo dela. De maneira análoga, quando a interação entre catalisador e substrato é forte, a precipitação ocorre no topo da partícula e o crescimento do nanotubo ocorre acima dela [79].

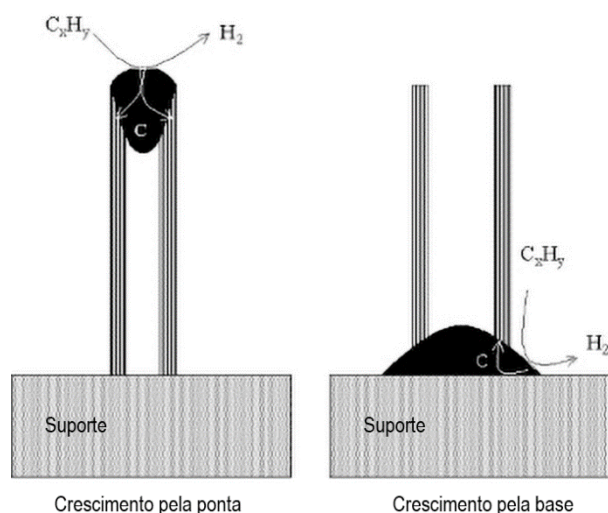


Figura 16 – Diferença no mecanismo de crescimento de nanotubos com o uso de catalisadores de interação fraca (esquerda) e forte (direita) com o hidrocarboneto.

(Fonte: [35])

Méhn *et al.* [83] estudaram a influência de diferentes parâmetros na seleção de catalisadores para a produção de NTCPS. Os autores sintetizaram diversos catalisadores a base de Fe, Mo e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e chegaram à conclusão de que a qualidade e quantidade de nanotubos produzidos é influenciada pela natureza do catalisador, método de preparação do catalisador, sua concentração, diâmetro das nanopartículas, quantidade de nanopartículas de catalisador ativas, formato das nanopartículas, interação entre metal e suporte, quantidade inicial de catalisador e seu ponto de fusão.

Entre os principais metais de transição utilizados como catalisadores de nanotubos de carbono, Fe e Co tendem a formar NTCPS e NTCPM, enquanto Ni geralmente implica na formação de NTCPM. Geralmente, a capacidade desses metais em catalisar nanotubos de carbono está relacionada à sua atividade catalítica para decompor os hidrocarbonetos utilizados como precursores e na possibilidade de difusão rápida de átomos de carbono pelas nanopartículas [35].

Ivanov *et al.* [84] estudaram o efeito de Fe, Co, Ni e Cu como catalisadores na obtenção de nanotubos de carbono. Os autores sintetizaram NTC via CVD utilizando acetileno como precursor em temperaturas entre 773 e 1073 K. Após a síntese, foram observadas quatro formas de carbono: camadas de carbono amorfo na superfície do catalisador, filamentos de carbono amorfo, camadas de grafite cobrindo as nanopartículas metálicas e nanotubos de carbono (geralmente revestidos por carbono amorfo). Os autores reportaram que, com o uso de Fe e Co, a maior parte dos filamentos eram de grafíticos, com uma quantidade maior de nanotubos bem cristalizados com o uso de Co. A maior parte dos filamentos encontrados utilizando Ni como catalisador estavam no estado amorfo, enquanto com o uso de Cu como catalisador todo o carbono precipitou no estado amorfo. Fonseca *et al.* [85] também estudaram Fe e Co como catalisadores e chegaram à conclusão de que, enquanto Fe é mais ativo em relação à quantidade de nanotubos obtidos, Co produz nanotubos de maior qualidade em relação à grafitação e estrutura.

Sengupta e Jacob [86] estudaram a diferença na estrutura de nanotubos de carbono sintetizados com o uso de Fe e Ni como catalisadores. Os autores sintetizaram nanotubos de carbono via CVD sobre *wafers* de silício utilizando propano como catalisador. Os autores também observaram uma maior grafitação nos

nanotubos sintetizados com o uso de Fe. Além disto, foram encontradas nanopartículas de ferro no interior dos nanotubos de carbono, enquanto os nanotubos sintetizados com Ni apresentaram estrutura tipo bambu, conforme ilustrado na Figura 17.

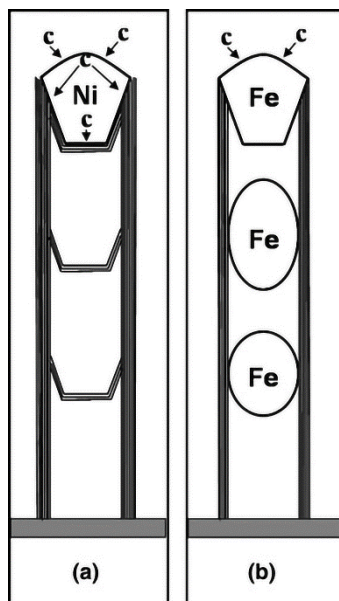


Figura 17 – Estrutura de nanotubos de carbono sintetizados com o uso de (a) níquel e (b) ferro como catalizadores. (Fonte: [86])

### 3.3. Morfologias e aplicações típicas de nanoestruturas híbridas de $\text{TiO}_2/\text{CNT}$

A formação de heteroestruturas de  $\text{TiO}_2/\text{NTC}$  foi primeiramente reportada por Banerjee e Wong no começo dos anos 2000 [87]. Desde então, uma variedade de nanomateriais híbridos de dióxido de titânio e nanotubos de carbono tem sido pesquisada, incluindo nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  com NTC em sua superfície [21],  $\text{TiO}_2$  revestido com NTC [88] e NTC sintetizados em nanotubos de  $\text{TiO}_2$  [25]. Esta sessão vai sumarizar algumas das pesquisas na área, os métodos de síntese desses materiais e suas aplicações.

#### 3.3.1. NTC/Nanopartículas de $\text{TiO}_2$

Diversos métodos de síntese podem ser utilizados para a obtenção de nanoestruturas híbridas de nanotubos de carbono e nanopartículas, como síntese

hidrotermal [89] e deposição por camada atômica (*atomic layer deposition*, ALD) [21]. A técnica mais utilizada, entretanto, é a síntese por sol-gel [39]. Sol-gel é uma técnica de relativamente baixo custo e que apresenta um bom controle de suas condições de síntese [90]. Ela permite usar precursores no estado líquido, o que possibilita uma boa dispersão da fase de reforço quando se está produzindo compósitos [91]. Como NTC apresentam interações de van der Waals fortes, o seu uso em sínteses sol-gel faz com que se formem aglomerados, fazendo-se necessária uma etapa de funcionalização para que os NTCs se dispersem no meio aquoso [92].

A síntese pode ser dividida em duas etapas, uma orgânica e uma inorgânica. A funcionalização dos nanotubos de carbono ocorre na fase orgânica, e surfactantes são utilizados para dispersá-los na fase inorgânica. Os materiais compósitos são formados durante o processo de gelificação, e o sol-gel poroso pode encapsular nanopartículas e nanotubos de carbono. O método sol-gel torna possível a adição dos NTCs com os precursores, permitindo uma maior conexão entre os nanotubos de carbono e garantindo uma mesoporosidade uniforme ao longo do material [90].

Da Dalt *et al.* [6] produziram compósitos NTC@TiO<sub>2</sub> por um método modificado de sol-gel utilizando NTCPM comerciais (Baytubes®), propóxido de titânio, ácido nítrico, álcool isopropílico de água deionizada. Os autores avaliaram diferentes temperaturas de tratamento térmico para o sol obtido. Foram sintetizadas nanopartículas esféricas de TiO<sub>2</sub> agregadas na superfície de nanotubos de carbono, conforme mostrado nas imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) da Figura 18. A atividade fotocatalítica foi avaliada e comparada com TiO<sub>2</sub> comercial (AEROXIDE® – P25) e com sua combinação com NTCPM. Os compósitos obtidos apresentaram melhor atividade que nanopartículas puras de TiO<sub>2</sub> com o aumento de concentração do catalisador na solução com corante. Os autores concluíram que as heterojunções NTC/TiO<sub>2</sub> formadas reduziram a taxa de recombinação de pares elétron-buraco fotoinduzidos.

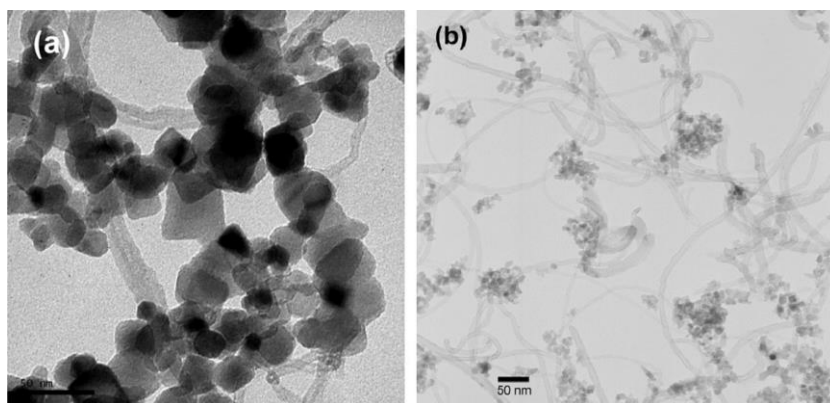


Figura 18 – Imagens obtidas por MET de compósitos NTC@TiO<sub>2</sub> obtidos utilizando (a) P25 e (b) nanopartículas obtidas por sol-gel [6]

Yao *et al.* [88] estudaram a influência do tamanho de partícula em materiais compósitos de anatase/NTC. Nanopartículas de anatase de diâmetros de 5 e 100 nm foram adicionadas a diferentes proporções de NTCPS e NTCPM. As nanopartículas foram adicionadas em água com NTCs previamente funcionalizados em ácido nítrico por evaporação e a combinação foi obtida por evaporação e secagem. A atividade fotocatalítica foi testada pela degradação de uma solução contendo fenol. Os compósitos de TiO<sub>2</sub>/NTCPS, principalmente aqueles com maiores partículas de anatase, apresentaram uma menor taxa de recombinação de pares elétron-buraco do que os compósitos TiO<sub>2</sub>/NTCPM, provavelmente devido à área de contato entre os nanotubos e a superfície das nanopartículas.

Zhao *et al.* [93] depositaram TiO<sub>2</sub> na superfície de NTC por reação solvotermal. Os autores funcionalizaram NTC de escala comercial com HNO<sub>3</sub> para então dispersá-los em uma solução de etanol e glicerol. Butóxido de titânio (TBT) foi adicionado à solução, e o líquido formado foi aquecido a 110 °C por 24 h. Subsequentemente, o material obtido foi seco e, então, calcinado a 350 °C. A Figura 19(a) mostra uma representação esquemática do procedimento experimental adotado. Como pode ser visto na Figura 19(b), grãos de TiO<sub>2</sub> ficaram aderidos na superfície dos NTC. A análise por MEV mostrou que os compósitos com 42% de massa de NTC mantiveram a morfologia original de NTC emaranhados, e a análise por EDS a presença de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> na superfície dos nanotubos de carbono.

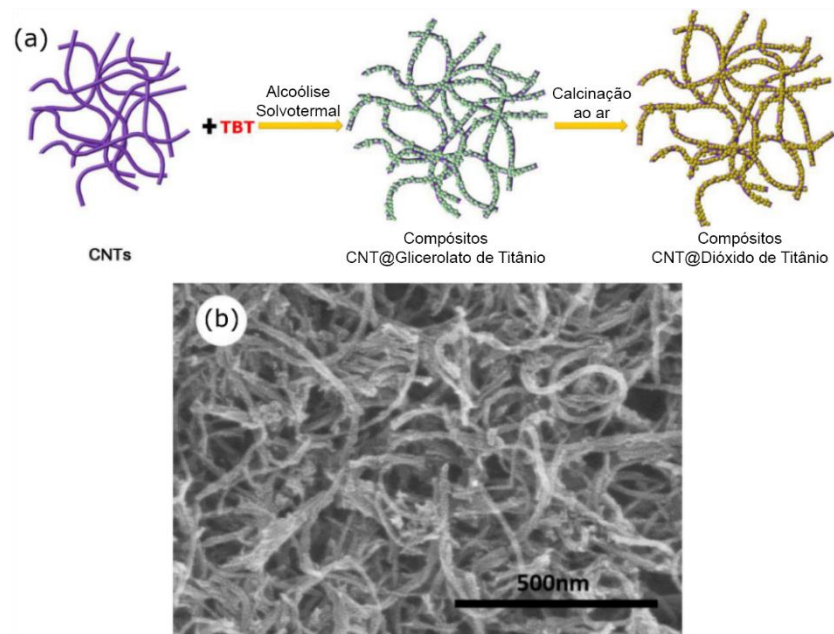


Figura 19 – (a) Representação esquemática do procedimento de síntese de compósitos de NTC@TiO<sub>2</sub>. (b) Imagem obtida por MEV do compósito de NTC@TiO<sub>2</sub> contendo 42% de peso de NTC (adaptado de [93])

Além das aplicações em fotocatalise para degradação de compostos orgânicos já mencionadas, configurações de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> combinadas com NTC podem apresentar resultados promissores para serem aplicadas como material de ânodo em baterias de íon-lítio. Os compósitos obtidos por Zhao *et al.* [93] foram avaliados em relação às suas capacitâncias específicas em diferentes densidades de corrente (Figura 20(a)) e sua performance cíclica em 10 C (Figura 20(b)) e exibiram performance superior à de TiO<sub>2</sub> puro para todas as densidades de corrente testadas. A amostra com maior quantidade de NTC (42% em peso) apresentou um aumento na capacitância específica de aproximadamente 200 mAh.g<sup>-1</sup>, com uma capacidade máxima de descarga quase 2,5 vezes maior do que a de TiO<sub>2</sub> puro depois de 1000 ciclos (Figura 20(c)). Estes resultados indicam que os NTC forneceram um caminho rápido para os elétrons e íons se movimentarem ao longo do compósito.



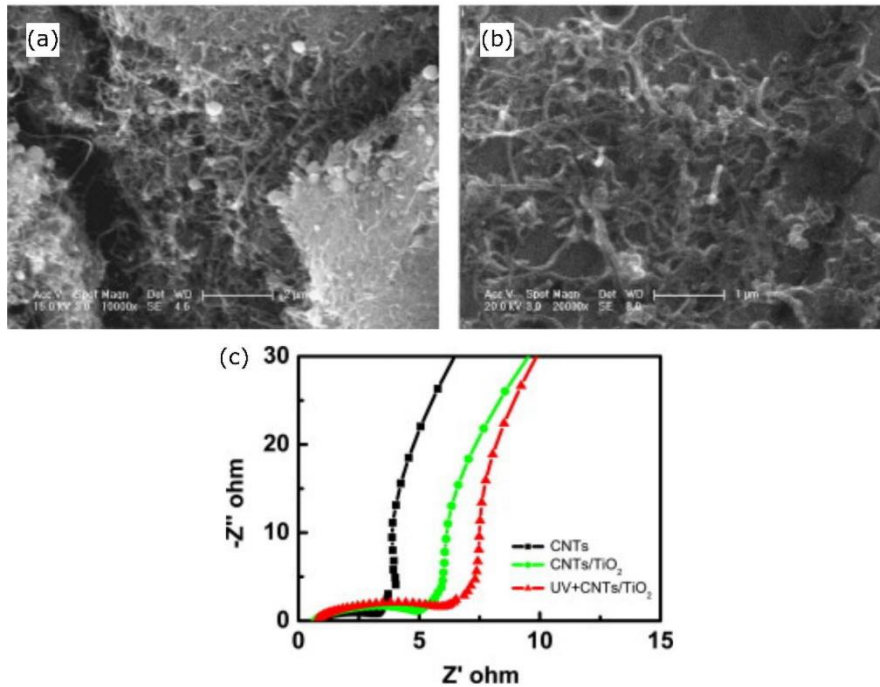


Figura 20 – (a-b) Imagens de MEV SEM dos eletrodos CNT/TiO<sub>2</sub>. (c) Análise de impedância AC realizada nos eletrodos CNT, CNT/TiO<sub>2</sub> e CNT/TiO<sub>2</sub> irradiados com UV (adaptado de [93])

### 3.3.2. Fibras/Nanofibras de TiO<sub>2</sub>

Nanoestruturas unidimensionais se destacam devido à sua razão entre comprimento e diâmetro, que pode tornar suas propriedades químicas e óticas superiores às de nanopartículas [30]. Isso possivelmente ocorre pois as nanopartículas de TiO<sub>2</sub> têm mobilidade eletrônica reduzida devido ao contato entre partículas, o que aumenta o espalhamento de elétrons livres [38]. Entretanto, quando utilizadas como fotoânodo, estruturas como nanofibras apresentam limitações causadas pela sua área superficial reduzida. Uma maneira de superar esta limitação é o uso de nanopartículas decoradas em sua superfície [94]. Há também a possibilidade de se obter combinações de estruturas 1D com nanotubos de carbono.

Um método versátil e simples de se produzir fibras ultrafinas de TiO<sub>2</sub> é a técnica de *electrospinning* [95]. Ela possui um arranjo relativamente simples que envolve eletrificar uma gota líquida para a formação de um jato. Esta gota é deformada em um cone de Taylor devido à repulsão eletrostática da superfície. Inicialmente, o jato é

deformado em uma linha reta antes de chicotear devido à instabilidade eletrostática. Por fim, o jato fica mais fino e é depositado sobre um coletor eletrificado [96].

Macdonald *et al.* [97] fabricaram um compósito de NTC e nanofibras de TiO<sub>2</sub> para ser aplicado como fotoânodo em DSSC, combinando NTCPS sintetizados pelo método de descarga por arco elétrico e nanofibras de TiO<sub>2</sub> obtidas por *electrospinning*. Os autores utilizaram um sol-gel contendo *n*-butóxido de titânio, polivinilpirrolidona (PVP) e ácido acético glacial em álcool etílico absoluto para a síntese das nanofibras. Em seguida, estas fibras foram pirolisadas a 500 °C para remover o PVP. O produto da pirólise foi misturado por ultrassom em uma solução contendo etanol e NTCPS até a formação de uma mistura de nanofibras de TiO<sub>2</sub> e NTC. Por fim, foi realizada secagem para remover o etanol da mistura. A inclusão dos NTC foi confirmada por espectroscopia Raman, que mostrou as bandas induzidas por desordem D em 1345 cm<sup>-1</sup> e G em 1575 cm<sup>-1</sup> para as amostras contendo NTCPS. Para caracterizar a atividade fotovoltaica, os autores aplicaram curvas J-V em DSSC fabricados com fotoânodos de nanofibras de TiO<sub>2</sub> puro e de TiO<sub>2</sub>/NTCPS e aplicaram curvas J-V para caracterizar a atividade fotovoltaica. A adição de nanotubos de carbono aumentou a eficiência das células solares em 67%, provavelmente devido aos NTC contribuírem com adição de canais de carga-transferência, o que aumentou o coeficiente de difusão.

Jung *et al.* [98] sintetizaram nanofibras ocas de TiO<sub>2</sub> preenchidas com NTC por *electrospinning* e impregnação. Foi utilizada uma solução contendo poliácridonitrila (PAN), DMF e NTCPS para a obtenção de nanofibras de PAM-CNT. As fibras como-obtidas foram impregnadas com uma solução contendo 0, 1, 5 e 10% em peso de isopropóxido de titânio (TTIP) e álcool isopropílico por 5 h, secas e então calcinadas a 550 °C por 1 h. A caracterização foi realizada por microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FE-MEV), análise termogravimétrica (TGA), calorimetria diferencial exploratória (DSC) e a área superficial foi calculada através do método Brunauer-Emmett-Teller (BET).

A adsorção e a capacidade fotocatalítica dos materiais obtidos foram investigadas com o uso do fotocatalisador em uma solução contendo azul de metileno sob agitação magnética. Inicialmente, foram colocados o fotocatalisador e a solução em uma câmara escura por 30 min, subsequentemente expondo a mistura à luz ultravioleta com comprimento de onda de 365 nm por 70 min. Para comparação, os

autores também produziram nanofibras ocas de  $\text{TiO}_2$  sem o preenchimento de NTC. Uma representação esquemática do método experimental adotado pode ser vista na Figura 21. Foi constatado o que os nanotubos de carbono estavam alinhados e preenchendo as nanofibras de  $\text{TiO}_2$  (Figura 22). Os autores atribuíram a diferença de diâmetros das nanofibras (entre 430 e 550 nm) à distribuição irregular de NTC em seu interior e sugeriram que o alinhamento dos nanotubos de carbono pode ter ocorrido devido às linhas de campo elétrico durante a injeção.

A adição de NTCPS aumentou a capacidade de adsorção das nanofibras de  $\text{TiO}_2$ , e a atividade fotocatalítica foi maior para a amostra impregnada com a solução contendo 5% em peso de TTIP. Foi constatado que os fotocatalisadores de NTC- $\text{TiO}_2$  degradaram mais eficientemente o azul de metileno comparados com as nanofibras de  $\text{TiO}_2$  puras. Os autores propuseram que os NTC podem ter introduzido elétrons fotogerados na banda de condução das fibras de  $\text{TiO}_2$ , contribuindo para o aumento da sua capacidade fotocatalítica.

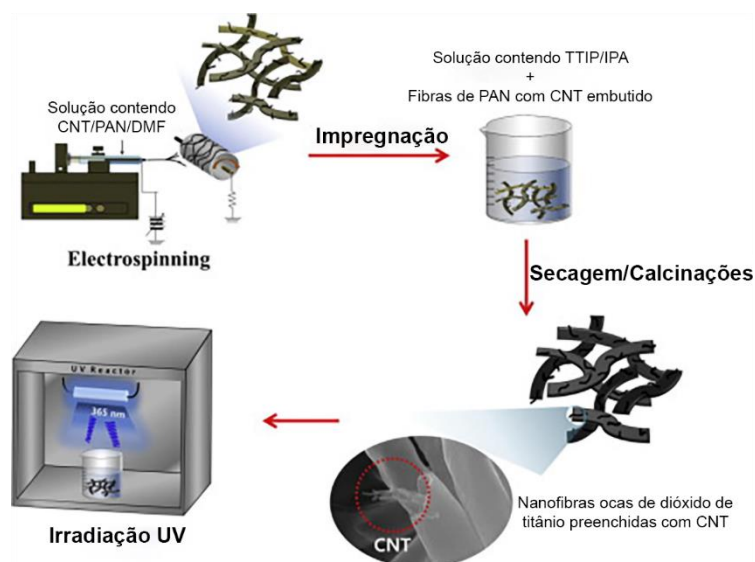


Figura 21 – Representação esquemática do método de obtenção de fibras ocas de  $\text{TiO}_2$  preenchidas por NTCPS (Fonte: [98])

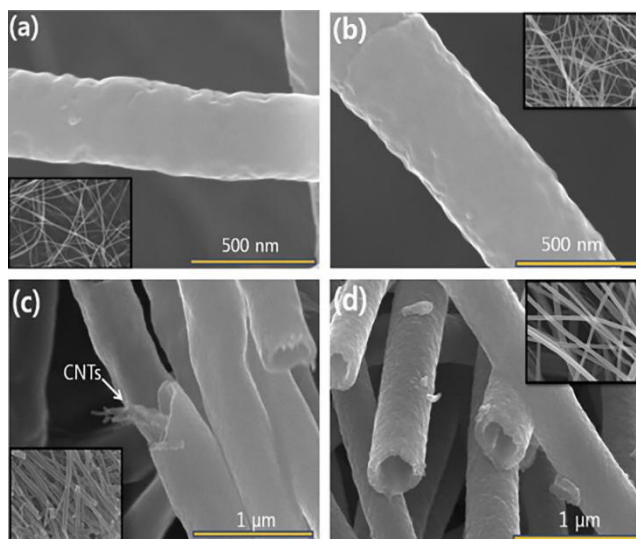


Figura 22 – Imagens de MEV de (a) fibras de PAN-NTC, (b) fibras de PAN-NTC impregnadas, (c) fibras de TiO<sub>2</sub> preenchidas com NTC e (d) fibras ocas de TiO<sub>2</sub> (Fonte: [98]).

### 3.3.3. TiO<sub>2</sub> como catalisador de NTC

Como mencionado anteriormente, o método CVD para obtenção de nanotubos de carbono envolve o uso de um precursor de carbono sob um substrato com a presença de um catalisador. Este catalisador tem a função de decompor e nuclear a fonte de carbono na forma de nanotubos, e os catalisadores mais comuns de serem utilizados são metais de transição como Fe, Ni e Co. Os substratos mais comuns de serem utilizados são Ni, SiO<sub>2</sub>, Cu/Ti/Si, vidro e aço inoxidável [99]. Mais recentemente, um tipo particular de substrato (TiO<sub>2</sub> dopado) tem sido pesquisado. Neste caso, os átomos do elemento dopante agem como catalisador para a formação de NTC [25].

Recentemente, Guaglianoni *et al.* [100] investigaram a influência de parâmetros da síntese CVD na obtenção de nanotubos de carbono utilizando nanotubos de TiO<sub>2</sub> dopados com cobalto (Co-TiO<sub>2</sub>) como catalisador. Os nanotubos de Co-TiO<sub>2</sub> foram sintetizados por anodização eletroquímica utilizando folha de titânio como substrato. Ao invés de realizar o tratamento térmico convencional para obter a fase anatase, o óxido metálico como-anodizado foi utilizado como catalisador para a produção de

NTCPM. Foi utilizado hexano como precursor de carbono e foram estudadas as temperaturas de síntese de 700 e 800 °C, bem como diferentes tempos de síntese (10, 20 e 30 min). As estruturas de Co-TiO<sub>2</sub>/NTC foram caracterizadas por difração de raios X, espectrometria Raman, MEV e MET. O espectro Raman mostrou os modos característicos de nanotubos de carbono para todas as amostras sintetizadas. A presença de NTC na superfície dos nanotubos de TiO<sub>2</sub> também foi confirmada com por MEV (Figura 23). Pela comparação da intensidade das bandas D e G ( $I_D/I_G$ ), os autores descobriram que tempos de síntese mais longos levam à obtenção de NTC mais defeituosos. Em testes de voltometria linear, a combinação de NTC e nanotubos de Co-TiO<sub>2</sub> apresentou uma densidade de fotocorrente 65 vezes maior que a de nanotubos de Co-TiO<sub>2</sub> puros sem a adição de NTCs. Uma possível aplicação para compósitos de nanotubos de TiO<sub>2</sub> e nanotubos de carbono é na separação eletrolítica da água para obtenção de H<sub>2</sub>.

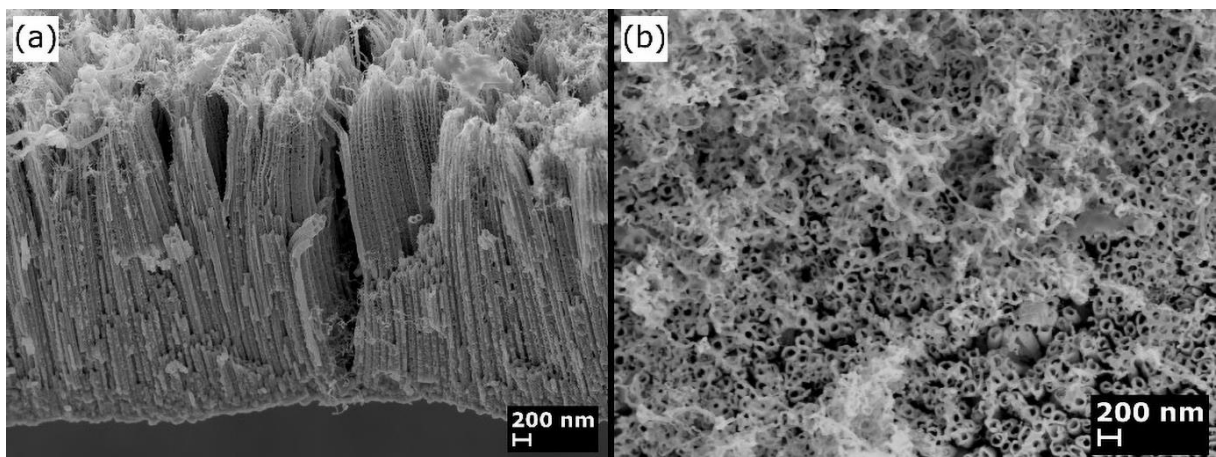


Figura 23 – Imagens de MEV da (a) lateral e (b) topo de nanotubos de Co-TiO<sub>2</sub> conectados com NTC obtidos por CVD a temperatura de 700 °C (Fonte: [101])

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia empregada neste estudo está apresentada no fluxograma da Figura 24. A etapa 1 consiste na obtenção de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  com níquel pelo método de anodização eletroquímica. A etapa 2 consiste na obtenção de nanotubos de carbono por meio do método de deposição química de vapor, usando as amostras sintetizadas na etapa 1 como substrato.

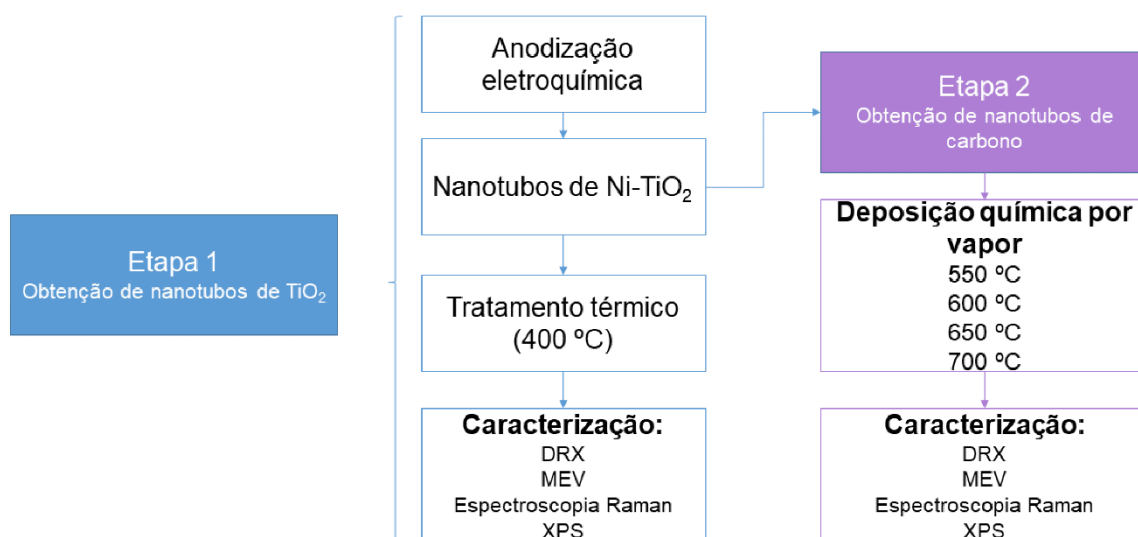


Figura 24 – Fluxograma do método experimental adotado neste estudo.

### 4.1. Materiais

Nanotubos de  $\text{TiO}_2$  foram produzidos por processo de anodização eletroquímica. Foi utilizada folha de titânio grau 2 (Realum, 0,1 mm de espessura, 99,7% de pureza), cortada em discos de aproximadamente 25 mm de diâmetro como substrato. Para a solução eletrolítica, foi utilizado etilenoglicol (Synth, 99,8%), DTPA (Sigma-Aldrich, 99,9%) como agente quelante; nitrato de níquel hexahidratado ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Dinâmica, PA) como precursor de níquel; fluoreto de amônio ( $\text{NH}_4\text{F}$ , Sigma-Aldrich, 99,9%) como precursor de flúor; e água ultrapura.

Os nanotubos de carbono foram produzidos por CVD utilizando os nanotubos de  $\text{Ni-TiO}_2$  como-anodizados como substrato. Para a síntese, foram utilizados hexano

(Synth, PA) como precursor de carbono; água ultrapura; gás argônio (Air Liquid, 99,99%) como gás de arraste; e hidrogênio (Air Liquid, 99,999%) para a ativação do catalisador.

## 4.2. Métodos

### 4.2.1. Síntese de nanotubos de Ni-TiO<sub>2</sub>

O equipamento apresentado na Figura 25(a) foi utilizado para a anodização dos nanotubos de Ni-TiO<sub>2</sub>. Ele consiste em uma fonte de corrente e tensão, em uma célula eletroquímica e em um computador para controle da fonte e coleta de dados. A célula utilizada consiste em dois eletrodos de carcaça de politetrafluoretileno (Teflon<sup>®</sup>), em uma folha de platina como cátodo e em uma folha de titânio como ânodo. A Figura 25(b) mostra a célula eletroquímica montada com a solução eletrolítica.

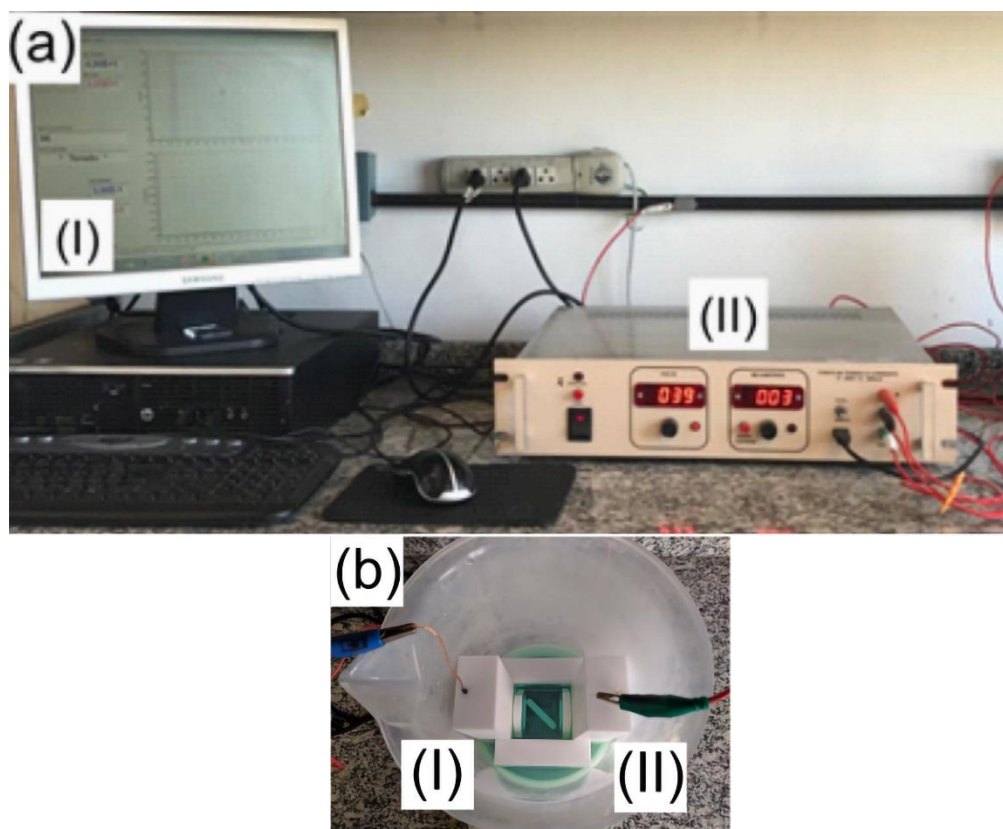


Figura 25 – (a) Equipamento utilizado para o processo de anodização: (I) computador para controle da fonte e coleta de dados, (II) Fonte de tensão e corrente. (b) Célula eletroquímica: (I) ânodo e (II) cátodo.

A solução eletrolítica utilizada consiste em 300 mL de etilenoglicol, 12,7 mM de DTPA , 12,7 mM nitrato de níquel hexahidratado, 0,5% em massa de  $\text{NH}_4\text{F}$  e 2% em volume de água ultrapura. As concentrações do eletrólito foram baseadas no trabalhos de Bonatto *et al.* [70], Venturini *et al.*[33] e Guaglianoni *et al.* [25,102].

As folhas de titânio foram limpas com banho de ultrassom em uma mistura de acetona e etanol (1:1) e secas ao ar. O substrato foi anodizado por 1 h com tensão de 40 V e com agitação magnética, além de temperatura constante de 25 °C. Após, foram lavadas com etanol. Uma amostra foi tratada termicamente a 400 °C por 3 h ao ar para comparação entre amostras obtidas por tratamento térmico tradicional e por síntese CVD.

#### 4.2.2. Deposição de nanotubos de carbono

Foi utilizado o método de Deposição Química de Vapor para obtenção dos nanotubos de carbono, utilizando como substrato e catalisador os nanotubos de Ni-TiO<sub>2</sub> como-anodizados. Os parâmetros experimentais de síntese foram baseados nos trabalhos de Guaglianoni *et al.* [25,102].

Foi utilizado um reator de leito fixo horizontal (Figura 26) composto por um tubo de quartzo (30 mm de diâmetro e 1 m de comprimento) aquecido por um forno elétrico tubular (Sanchis) com um termopar tipo k devidamente calibrado. A representação esquemática do reator é mostrada na Figura 27. O tubo possui entrada e saída para o fluxo gasoso, além de abertura para inserção e remoção das amostras. Foram utilizados dois borbulhadores conectados ao fluxo de gás. Um contendo o precursor de carbono (hexano) e o outro contendo água ultrapura. O fluxo dos gases foi controlado por fluxômetros manuais (DWYER) devidamente calibrados e o reator foi operado sob pressão ambiente. Foram utilizados dois borbulhadores conectados na saída do fluxo gasoso, um com água para resfriamento dos gases e um vazio para evitar o contra-fluxo de água. O reator foi preaquecido a 800 °C por alguns min para expurgar possíveis impurezas como oxigênio e vapor d'água. Após, o forno foi desligado e o substrato foi inserido quando a temperatura atingiu 400 °C.





Figura 26 – Reator CVD utilizado na deposição dos nanotubos de carbono.

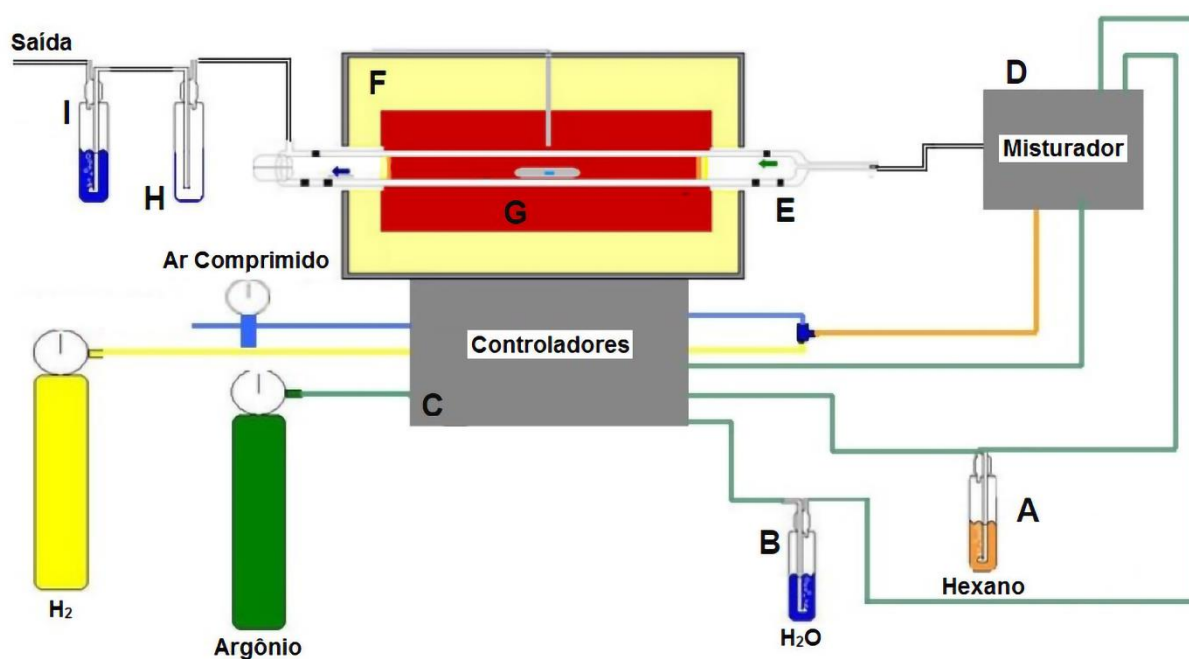


Figura 27 – Representação esquemática do reator utilizado para síntese de nanotubos de carbono. (A) Borbulhador com hexano, (B) borbulhador com água, (C) controladores de fluxo e temperatura, (D) misturador de gases, (E) entrada de gases, (F) forno elétrico, (G) amostras, (H) borbulhador de segurança, (I)

borbulhador com água para resfriamento e saída de gases.

O substrato foi colocado sobre um porta-amostras de quartzo e foi inserido no reator sob atmosfera de argônio de 250 mL/min. A temperatura foi mantida em 400 °C por 5 min para garantir a homogeneidade de temperatura no interior do reator e ao longo do substrato. Foram avaliadas as temperaturas de síntese de 550, 600, 650 e 700 °C com taxa de aquecimento de 100 °C/min. Embora Guaglianoni et al. tenham estudado a síntese de NTCs sobre nanotubos de TiO<sub>2</sub> em temperaturas mais elevadas (600-750 °C), temperaturas relativamente baixas de síntese (400-600 °C) já foram reportadas para a obtenção de nanotubos de carbono utilizando níquel como catalisador [103]. Quando a temperatura de síntese foi atingida, o fluxo de argônio foi interrompido e gás hidrogênio foi introduzido com fluxo de 300 mL/min. Subsequentemente, hexano (fluxo de 100 mL/min) e vapor d'água (fluxo de 50 mL/min) foram introduzidos no reator junto com o gás hidrogênio por 10 min. Ao fim do tempo de síntese, o fluxo de hexano, de vapor d'água e de gás hidrogênio foram interrompidos e o resfriamento foi realizado sob atmosfera de argônio (fluxo de 250 mL/min). As amostras foram removidas quando a temperatura atingiu 400 °C. A identificação das amostras está descrita na Tabela 2.

Tabela 2 – Parâmetros de síntese das amostras

	<b>Amostra</b>	<b>Temperatura</b>	<b>Tratamento térmico</b>
I	Ar-400	400 °C	Convencional (ar)
II	CVD-550	550 °C	CVD
III	CVD-600	600 °C	CVD
IV	CVD-650	650 °C	CVD
V	CVD-700	700 °C	CVD

### 4.2.3. Caracterização

#### 4.2.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura

A análise morfológica das amostras foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Foi utilizado um microscópio da marca Carl Zeiss, modelo

EVOMA10 operando a 10 kV. As amostras foram fixadas em um porta amostras com o auxílio de uma fita dupla-face de carbono.

O diâmetro externo médio e comprimento médio dos nanotubos de Ni-TiO<sub>2</sub> foram calculados com o uso do *software* ImageJ2. Para o diâmetro médio, foram desenhados 50 círculos em nanotubos escolhidos aleatoriamente em uma microscopia com magnificação original de 40.000 vezes realizada na superfície de uma amostra como-anodizada (Figura 28). A área dos círculos foi medida com auxílio do *software* e o diâmetro externo médio foi calculado utilizando a Equação 1, onde  $i$  corresponde ao círculo desenhado e  $A_i$  corresponde à área do círculo  $i$ . Para o comprimento, foram desenhadas 15 retas paralelas aos nanotubos de Ni-TiO<sub>2</sub> em uma microscopia com magnificação original de 70.000 vezes e foi calculada a média dos comprimentos destas retas.

$$\text{diâmetro médio} = \frac{\sum_{i=1}^{50} 2 \cdot \sqrt{A_i/\pi}}{50} \quad (1)$$

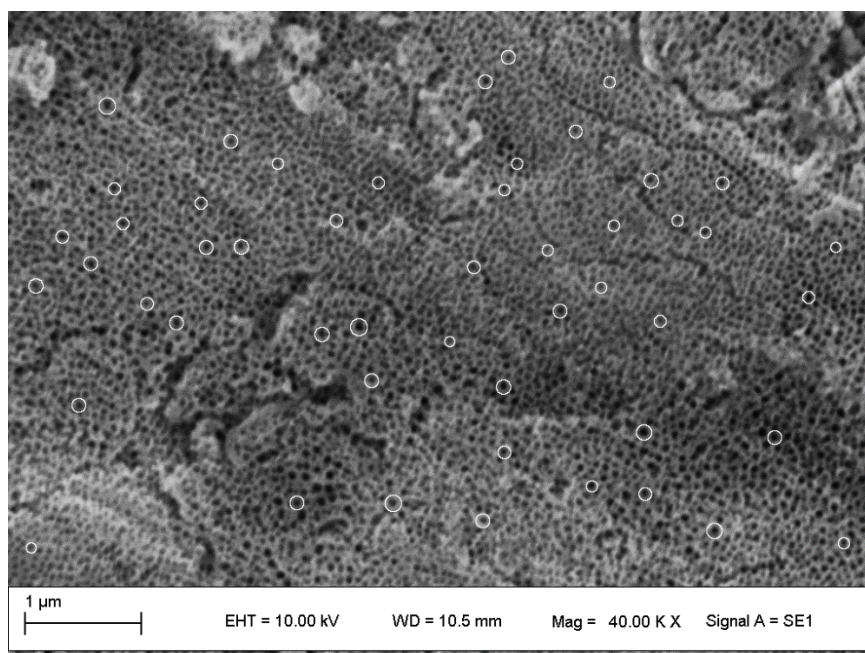


Figura 28 – Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura na superfície de amostra como-anodizada utilizada para determinação do diâmetro externo médio dos nanotubos de TiO<sub>2</sub>

#### 4.2.3.2. Difração de Raios X

A composição de fases das amostras foi analisada por difração de raios X (DRX). Foi utilizado um difratômetro da marca Phillips modelo X'Pert MPD usando

radiação Cu-K $\alpha$  ( $\lambda=1,54184 \text{ \AA}$ ) trabalhando a 40 kV e 40 mA com intervalo  $2\theta$  de 20 a 75 $^\circ$  e passo de 0,05 $^\circ$ /1 s. As fases foram identificadas com uso do banco de dados ICSD.

#### 4.2.3.3. Espectroscopia Raman

O espectro Raman foi obtido com uso de um espectrômetro confocal Raman (InVia Raman Spectrometer System, Renishaw) com comprimento de onda do laser de 532 nm. Foi analisado o intervalo de 100 a 3200  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 4.2.3.4. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

O estado químico da superfície das amostras foi analisado por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), utilizando um espectrômetro Omicron-SPHERA com radiação Al K $\alpha$  (1486,6 eV). Os dados adquiridos foram analisados com auxílio do *software* XPSPeak4.1. As curvas utilizadas para deconvolução dos picos foram combinações de curvas Gaussianas e Lorentzianas (GL30). A deconvolução das curvas de picos característicos do orbital 1s do carbono foi baseada no trabalho realizado por Varga *et al.* [104]. A calibração foi realizada com a energia característica de 285,0 eV para as ligações  $sp^2$  do carbono.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1. Síntese de nanotubos de Ni-TiO<sub>2</sub> e nanotubos de Ni-TiO<sub>2</sub>/NTC

A Figura 29 apresenta imagens por microscopia eletrônica de varredura das amostras como-anodizada, mostrando uma visão superior e uma visão lateral. Como pode ser observado pelas imagens, foi possível a obtenção de nanotubos de Ni-TiO<sub>2</sub> altamente ordenados com as condições de síntese empregadas. Os nanotubos como-anodizados possuem aproximadamente as seguintes dimensões: diâmetro externo médio de aproximadamente 110 nm (Figura 30a) e comprimento médio de aproximadamente 3 μm (Figura 30b).

Já é sabido que o uso de DTPA como agente quelante pode suprimir a formação de *nanograss* na superfície de nanotubos de TiO<sub>2</sub> obtidos por anodização eletroquímica [70]. A ausência desta camada passiva nos nanotubos sintetizados mostra que o precursor de níquel não interferiu com a capacidade do DTPA de dissociar espécies [TiF<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>. As dimensões dos nanotubos obtidos são significativamente maiores do que daquelas de nanotubos de Ni-TiO<sub>2</sub> obtidos por anodização de uma liga metálica de titânio e níquel [105–107]. Porém, possuem diâmetros inferiores aos de nanotubos sintetizados por anodização com o uso de outros elementos dopantes [108,109]. Isto indica que a presença do nitrato de níquel no eletrólito pode estar influenciando a taxa de dissolução do óxido de titânio durante o processo de anodização.

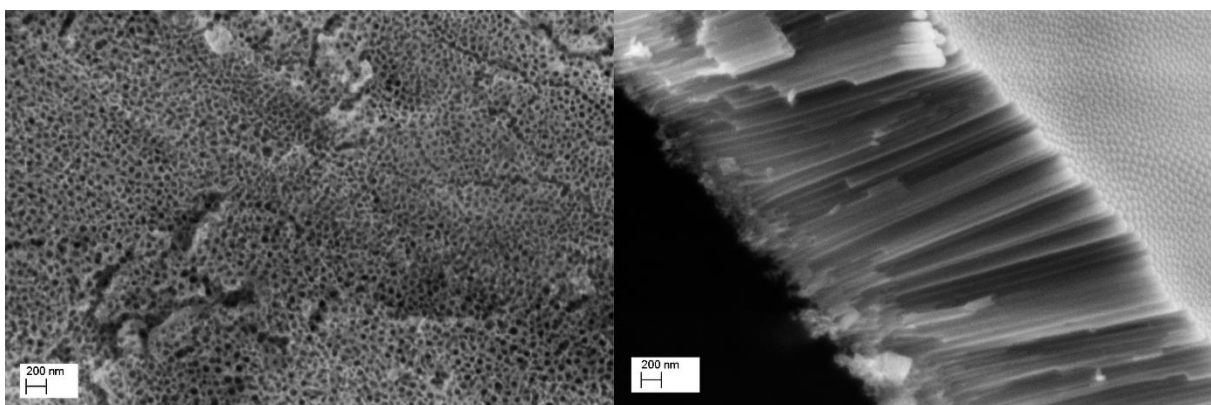


Figura 29 – Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura realizada em amostra como-anodizada, mostrando (a) visão superior e (b) visão lateral

Posteriormente, os nanotubos de Ni-TiO<sub>2</sub> foram utilizados como substrato para a síntese de NTCs por CVD. Como pode ser visto pelas imagens por MEV das Figura 30a e Figura 32a, a temperatura de síntese de 550 °C não foi suficiente para formação de nanoestruturas de carbono na superfície dos nanotubos de Ni-TiO<sub>2</sub>. Por outro lado, para as amostras sintetizadas a 600, 650 e 700 °C (Figura 31b-d), a superfície está uniformemente coberta por nanoestruturas de carbono.

A Figura 31 mostra imagem por MEV da vista lateral das nanoestruturas obtidas, sendo possível observar a intensificação da formação destas nanoestruturas com o aumento de temperatura. Diferente do apresentado por Guaglianoni *et al.* [25], a temperatura necessária para formação de nanotubos de carbono foi muito inferior. Os autores observaram o aparecimento de uma pequena quantidade de estruturas carbonosas somente a partir de 700 °C. Esta diminuição na temperatura pode ocorrer devida à temperatura de síntese ótima de grafitação ser próxima de 700 °C para NTCs obtidos por CVD com o uso de catalisadores a base de cobalto [84]. Dessa forma, foi possível reduzir consideravelmente a temperatura de síntese no presente trabalho e obter resposta similar em termos de deposição. Além disso, nota-se pelas imagens da Figura 31 que os nanotubos de titânia mantiveram sua integridade e apresentaram comprimento relativamente constante (entre 2 e 3 µm) independentemente das temperaturas de síntese.



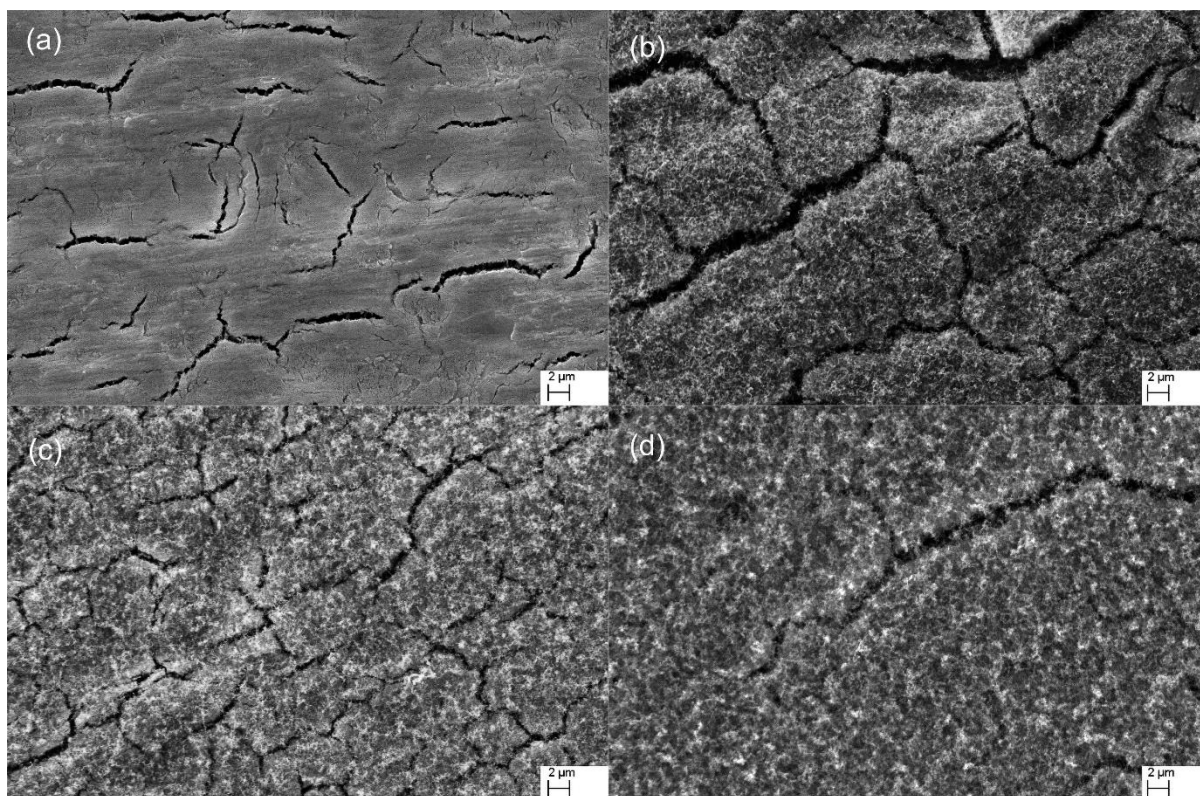


Figura 30 – Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura realizada na superfície das amostras (a) CVD-550, (b) CVD-600, (c) CVD-650 e (d) CVD-700.

Na Figura 30, também é observado um aumento na quantidade de fissuras na superfície das amostras para temperaturas superiores de síntese. Este fenômeno provavelmente ocorre devido à transformação da fase anatase em rutilo, uma vez que esta transformação leva a uma retração volumétrica de aproximadamente 8% [110]. Além disto, não foi encontrada evidência de nanoestruturas carbônicas crescendo dentro das fissuras.

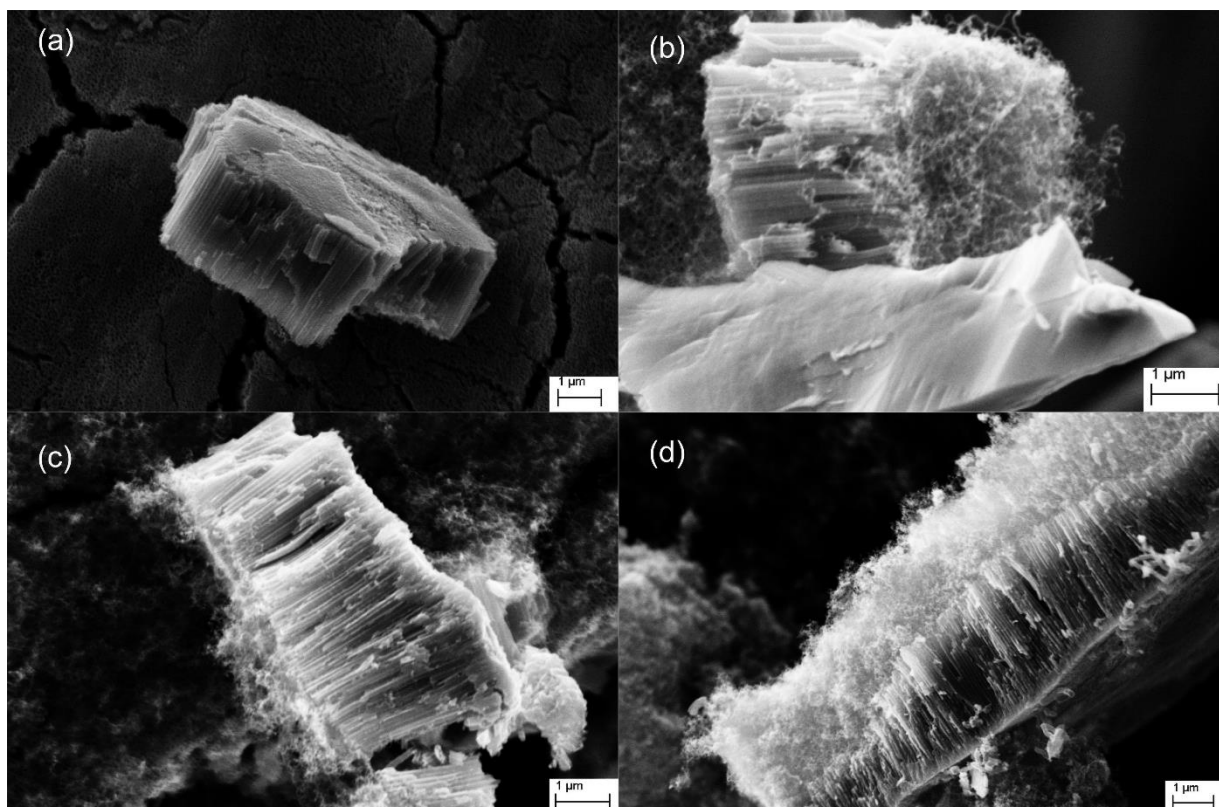


Figura 31 – Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura realizada na lateral das amostras (a) CVD-550, (b) CVD-600, (c) CVD-650 e (d) CVD-700.

## 5.2. Caracterização estrutural

### 5.2.1 Difração de raios X

A análise cristalográfica foi realizada por difração de raios X (DRX) para avaliar a influência da temperatura de síntese na estrutura e na formação de fases das amostras (Figura 32). A amostra sinterizada a 400 °C ao ar apresentou as reflexões características para a fase anatase (ICSD 71-1167, grupo espacial  $I4_1/amd$ , número 141), com o padrão principal em  $2\theta = 25^\circ$ . Também é possível observar o padrão característicos de titânio metálico (ICSD 01-1197, grupo espacial  $P6_3/mmc$ , número 194). Este padrão é proveniente do substrato e provavelmente ocorre devido à pequena espessura das camadas de óxido. Embora não tenha sido encontrada evidência de fases de níquel metálico, ou de óxido de níquel ou mudanças nas posições de padrões de outras fases.

Todas as amostras tratadas termicamente pelo método CVD (CVD-550, CVD-600, CVD-650 e CVD-700) apresentaram difratogramas com a fase anatase,



com o padrão principal em  $2\theta = 25^\circ$ , bem como com a fase rutilo (ICSD 76-1939, grupo espacial  $P4_2/mmm$ , número 136), com o pico principal em  $2\theta = 27^\circ$ . Com o aumento da temperatura, o pico principal da fase rutilo se torna mais intenso, indicando que a fase anatase está se transformando em rutilo em temperaturas mais elevadas. Também há um pico em  $2\theta = 59^\circ$  provavelmente correspondente a hidreto de titânio (ICSD 9-0371, grupo espacial  $I4/mmm$ , número 139) formado devido ao uso de hidrogênio durante a síntese por CVD. A presença de hidreto de titânio também é evidenciada pela alta intensidade relativa observada na reflexão encontrada em  $2\theta = 35^\circ$ , uma vez que esta reflexão é esperada para as fases de hidreto de titânio e titânio metálico. As reflexões características de titânio- $\alpha$  podem ser identificadas em todas as amostras, provavelmente proveniente do substrato de titânio e pela baixa espessura da camada de óxido e de estruturas carbonosas.

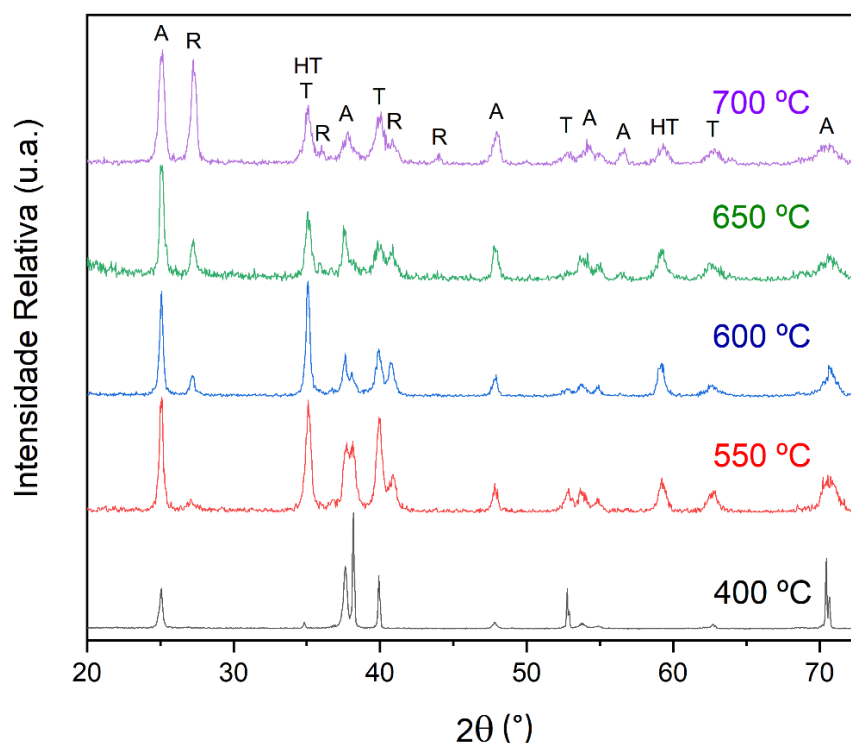


Figura 32 – Difratogramas de raios X das amostras sintetizadas. Picos indicados com A são referentes à fase anatase, R à fase rutilo, HT ao hidreto de titânio e T ao titânio metálico.

Embora a transformação da fase anatase para rutilo costume ocorrer em temperaturas próximas a  $750^\circ\text{C}$  [40] e a presença de níquel possa estabilizar a anatase e inibir a transição de fase [77], o uso de atmosferas redutoras (e.g.  $\text{H}_2$ ) pode

levar a um aumento de vacâncias de oxigênio na rede, o que reduziria o tempo necessário para que a transformação de fase ocorra [40]. Por isso, a fase rutilo é observada já no difratograma da amostra sintetizada a 550 °C.

O uso de atmosfera contendo gás hidrogênio também contribuiu para a formação de hidreto de titânio na amostra. Embora o  $TiH_2$  auxilie para a fragilização do substrato de titânio [111], a presença do hidreto pode aumentar a capacidade do dióxido de titânio na reação fotocatalítica de *water splitting* [112].

Como também pode ser observado na Figura 32, há uma intensificação no ruído acompanhado do aumento de temperatura de síntese. Isso pode estar relacionado a deformações do substrato (Figura 33). Essa deformação pode ocorrer devido ao aumento de tensão entre a camada de nanotubos de  $TiO_2$  e a folha de titânio causado pela transformação de fase de anatase para rutilo.



Figura 33 – Fotografia das amostras CVD-550 (esquerda) e CVD-650 (direita)

### 5.2.2 Espectroscopia RAMAN

A Figura 34 mostra os espectros Raman obtidos para as amostras na faixa de 100 até 700  $cm^{-1}$ . A fase anatase tem seis modos Raman ativos,  $E_{g(1)}$  (147  $cm^{-1}$ ),  $E_{g(2)}$  (198  $cm^{-1}$ ),  $B_{1g(1)}$  (398  $cm^{-1}$ ),  $A_{1g}/B_{1g(2)}$  (sobrepostos em 515  $cm^{-1}$ ),  $E_{g(3)}$  (640  $cm^{-1}$ ) [113]. Estes modos podem ser observados em todas as amostras. Além disto, não foi possível observar os modos correspondentes à fase rutilo. O primeiro modo  $E_g$  pode ser associado com a quantidade de vacâncias de oxigênio na rede cristalina, enquanto o modo  $E_{g(2)}$  pode ser associado com o grau de cristalinidade do material [114,115].

Como pode ser observado na Figura 34b, o aumento de temperatura de síntese gera um desvio para o vermelho (para a esquerda) no modo  $E_{g(1)}$ , mais facilmente identificado na amostra preparada em 700 °C. Defeitos na rede, tais como vacâncias de oxigênio, podem gerar desvios para o azul (para a direita) no espectro Raman [116], o que indica que as amostras preparadas em temperaturas mais elevadas podem apresentar um número menor de vacâncias de oxigênio. Isto pode ter sido causado por átomos de níquel sendo reduzidos durante a síntese e saindo da rede cristalina do  $TiO_2$  na transformação de fase de anatase para rutilo que ocorre durante o processo de CVD, fazendo com que o metal se torne disponível para catalisar nanotubos de carbono. É importante mencionar que a razão de sinal/ruído aumentou para as amostras sintetizadas em maior temperatura, provavelmente devido a uma maior quantidade de estruturas carbônicas na superfície da amostra, tornando menos provável a incidência do laser na camada de óxido.

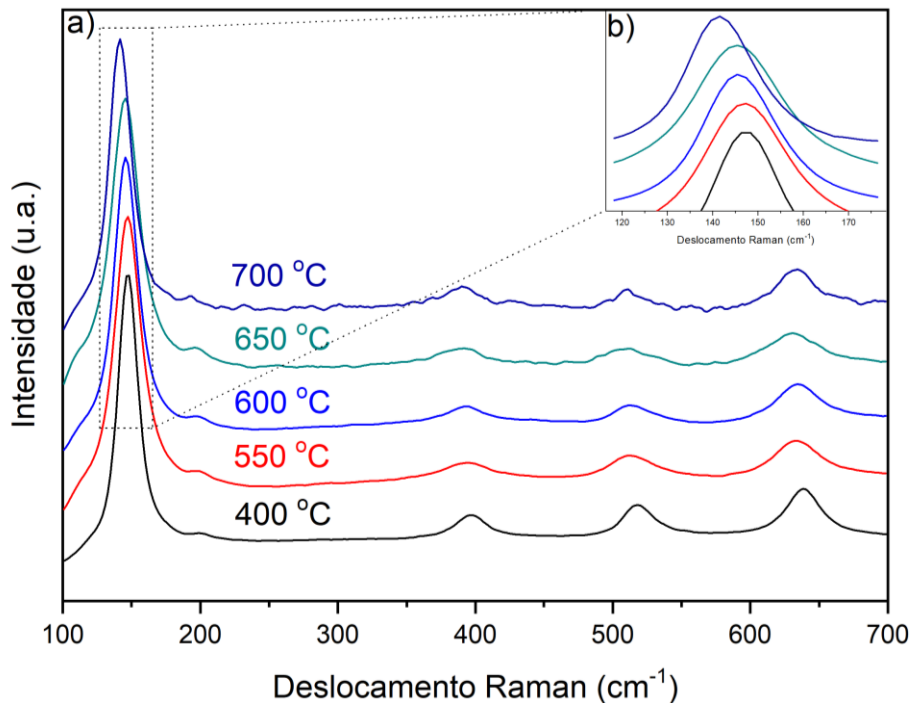


Figura 34 – (a) Espectros Raman na faixa de 100 a 700  $cm^{-1}$  das amostras obtidas. (b) Detalhe do modo vibracional  $E_{g(1)}$ .

A Figura 35 mostra os espectros Raman das amostras pós-CVD na faixa de 1100 até 1800  $cm^{-1}$ . As bandas D (1342  $cm^{-1}$ ) e G (1598  $cm^{-1}$ ), modos Raman ativos característicos de NTC, estão presentes em todas as amostras. A banda G

geralmente é associada com a natureza gráfica dos nanotubos de carbono, enquanto a banda D é associada com defeitos na estrutura dos nanotubos, tais como vacâncias e carbono amorfo [117]. Estas bandas são mais estreitas nas amostras preparadas a 650 e 700 °C, o que é um indicativo de que há menos carbono amorfo nestas amostras se comparados com os das amostras preparadas em menor temperatura [118]. Outro indicativo da formação de carbono amorfo sobre as amostras é a região do espectro na faixa de 2400 até 3200  $\text{cm}^{-1}$ . Para as amostras preparadas em 550 e 600 °C, não é possível observar as bandas G' e D'+D (localizadas em aproximadamente 2650 e 2950  $\text{cm}^{-1}$ ), enquanto para as amostras CVD-650 e CVD-700 estas bandas podem ser percebidas. Isto indica que há uma grande quantidade de carbono amorfo na superfície das amostras preparadas em menores temperaturas e uma maior grafitização das nanoestruturas carbonosas para as amostras preparadas em 650 e 700 °C [119]. É importante ressaltar que o formato e razão entre bandas mostra que os nanotubos de carbono obtidos são de paredes múltiplas [120], o que é consistente com a literatura para NTCs obtidos por CVD com uso de níquel como catalisador [35].

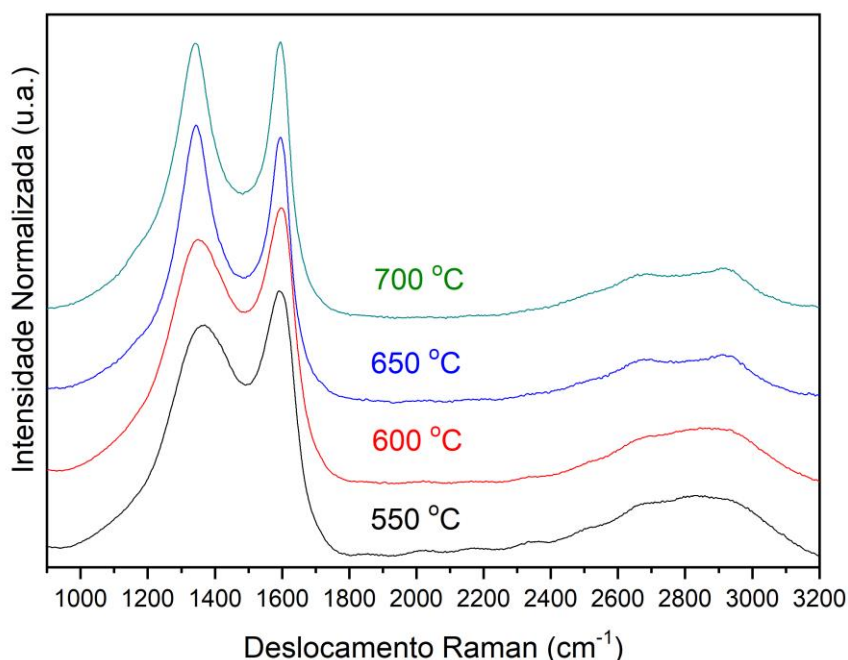


Figura 35 – Espectros Raman na faixa de 1000 até 3200  $\text{cm}^{-1}$  das amostras pós-CVD.

Uma maneira de analisar a densidade de defeitos em nanotubos de carbono é pelo cálculo da razão entre as intensidades das bandas D e G ( $I_D/I_G$ ) [121,122]. Os valores calculados de  $I_D/I_G$  estão apresentados na Tabela 3. Como pode ser observado, há um aumento na razão  $I_D/I_G$  com o uso de temperaturas superiores de síntese (de 0,88 para a amostra CVD-550 até 0,98 para a amostra CVD-700), o que indica que os NTCs sintetizados têm uma estrutura grafítica mais defeituosa. Nanotubos de carbono sintetizados utilizando Ni como catalisador tendem a apresentar defeitos do tipo bambu [86], o que poderia explicar o aumento da razão  $I_D/I_G$  com o aumento de temperatura de síntese. Os valores encontrados estão coerentes com a literatura. Outros autores encontraram índices de  $I_D/I_G$  entre 0,23 e 1,2 para nanotubos de carbono obtidos por síntese CVD utilizando níquel como catalisador [86,123,124].

Tabela 3 – Razão  $I_D/I_G$  das amostras preparadas por CVD

Temperatura (°C)	$I_D/I_G$
550	0,876
600	0,912
650	1,029
700	0,979

### 5.2.3 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

Para investigar a inserção do níquel na rede cristalina do  $TiO_2$ , bem como as estruturas carbônicas formadas, foi realizada espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS). A Figura 36 mostra a análise de XPS realizada na amostra preparada a 400 °C em atmosfera de ar e da amostra preparada em 700 °C via CVD. Nas condições utilizadas, o limite de detecção esperado para o níquel é de aproximadamente 1000 ppm em uma matriz de titânio. Portanto, pequenas quantidades do elemento provavelmente dificultam a resolução de bandas

características de níquel por esta técnica [125]. Por outro lado, as bandas características de Ti 2p e O 1s podem ser observados claramente em 459 e 530 eV, respectivamente. Para a amostra preparada a 400 °C, a banda correspondente ao carbono pode ser associada a resíduos provenientes da solução eletrolítica, enquanto a banda de C 1s da amostra pós-CVD deve se originar majoritariamente das estruturas carbônicas sintetizadas e, portanto, possui uma intensidade relativa aumentada.

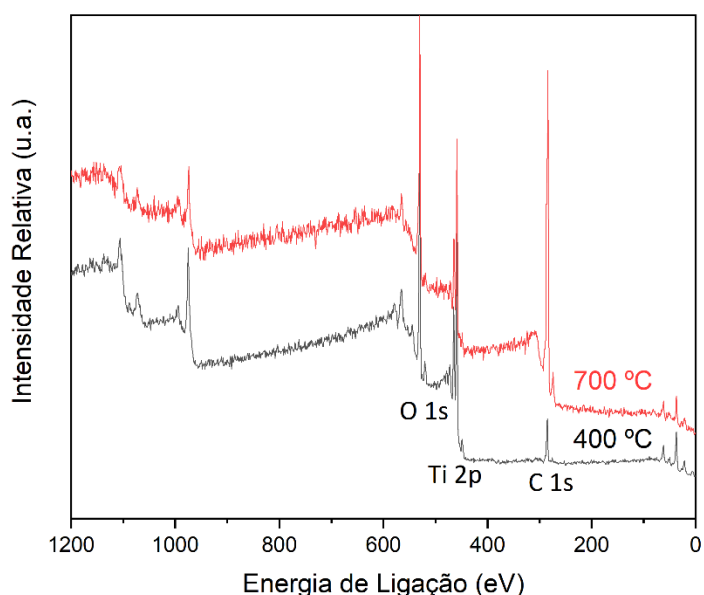


Figura 36 – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X realizada nas amostras Ar-400 e CVD-700.

A Figura 37 mostra o espectro de alta resolução de C 1s para todas as amostras analisadas. A banda principal de carbono foi calibrado em 285 eV. É aparente que a banda de carbono da amostra preparada em 700 °C apresenta um ombro, isto é provavelmente devido a ligações C-O e C=O presentes nos nanotubos de carbono [126,127].

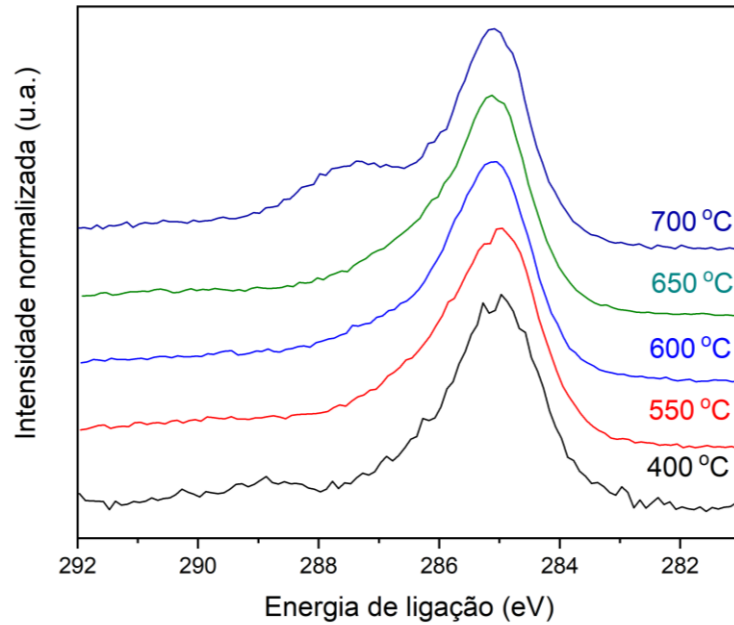


Figura 37 – Espectros em alta resolução do pico C 1s para todas as amostras analisadas.

A Figura 38 apresenta a deconvolução do espectro em alta resolução da região do C 1s para a amostra CVD-700. Como pode ser visto, há quatro bandas principais distintas. A banda de maior intensidade foi atribuída a ligações C-C  $sp^1$  com energia em 285,0 eV. As bandas restantes foram atribuídas, em ordem de energia de ligação, a ligações C-OH, C=O e COOH, sugerindo que ocorreu a funcionalização da superfície dos nanotubos durante a síntese. Esta funcionalização pode estar ocorrendo durante o processo de CVD devido à presença de vapor d'água no reator [128].

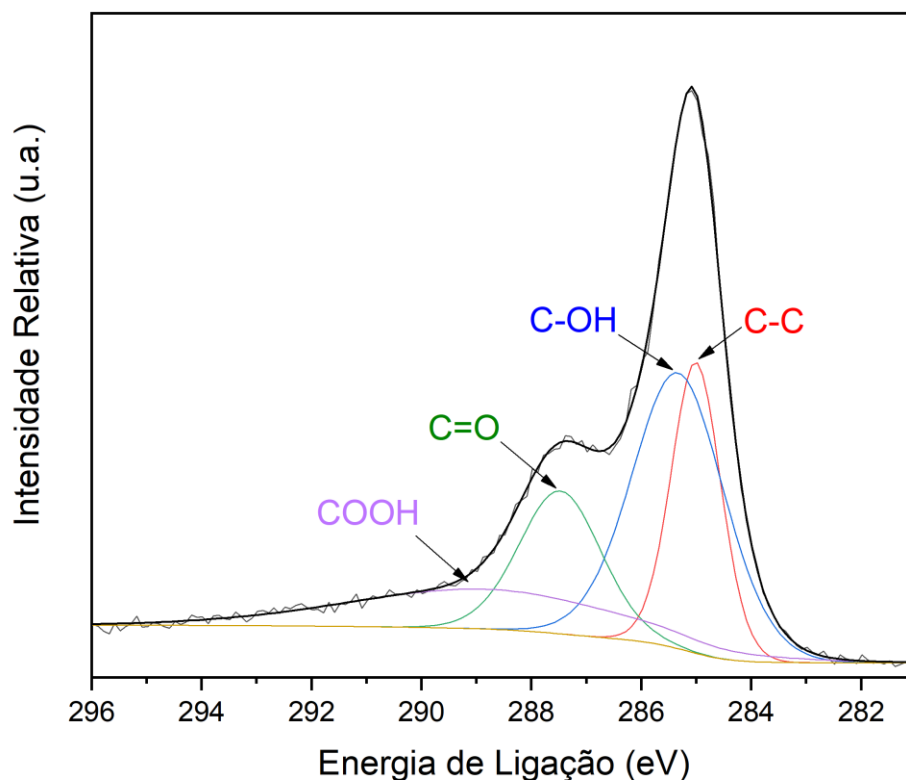


Figura 38 – Deconvolução do espectro em alta resolução da região C 1s da amostra CVD-700.

O espectro em alta resolução do Ti 2p está apresentado na Figura 39. Para a amostra preparada ao ar em 400 °C, as bandas Ti 2p<sub>3/2</sub> e Ti 2p<sub>1/2</sub> apresentam energia de ligação de 458,92 e 464,56 eV, respectivamente, sendo consistente com a literatura para esta condição [129]. O mesmo dubleto apresenta energias variando de 459,84 (CVD-550) até 460,06 eV (CVD-700) para as amostras preparadas via CVD. Este comportamento é esperado, visto que a banda Ti 2p<sub>3/2</sub> se desloca para maiores energias quando ligado com estruturas carbonosas [130], o que evidencia uma forte interação entre Ti e C.



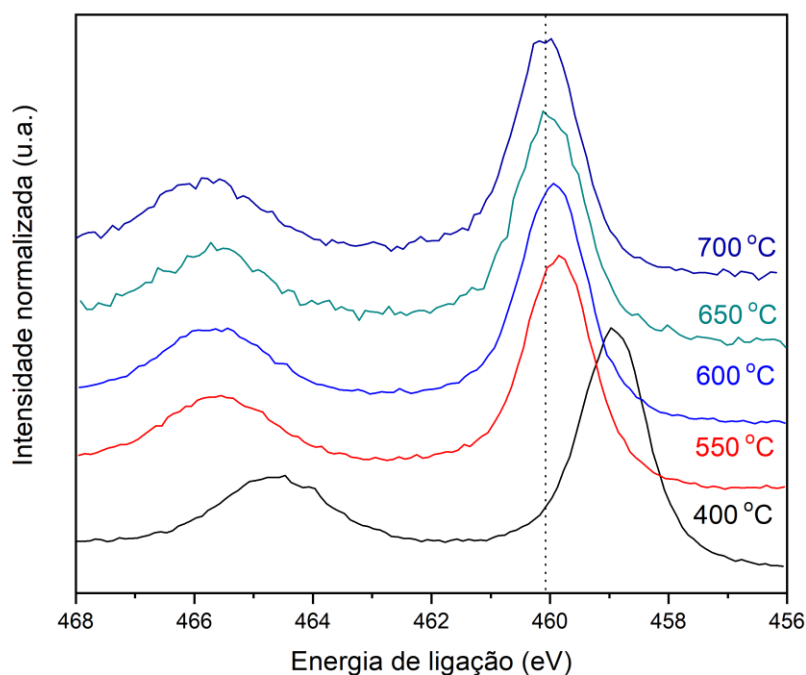


Figura 39 – Espectro de alta resolução na banda Ti 2p para as amostras sintetizadas.

A energia de ligação das bandas Ti 2p<sub>3/2</sub> das amostras preparadas via CVD pode ser vista na Tabela 4. A inserção substitucional do íon Ni<sup>2+</sup> na rede do TiO<sub>2</sub> resulta em um aumento de vacâncias de oxigênio, deslocando a banda Ti 2p<sub>3/2</sub> em direção a menores energias [131]. Isto é consistente com a hipótese de que o níquel está sendo reduzido e deixando a rede cristalina do óxido, considerando o aumento da energia de ligação da banda Ti 2p<sub>3/2</sub> entre as amostras CVD-550 até CVD-700. Não foi detectado nenhuma banda correspondente a oxycarbeto de titânio (TiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub>) ou a outros subóxidos de titânio (como Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub> ou Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>) nas amostras analisadas, o que sugere que não está ocorrendo redução parcial do Ti<sup>4+</sup> para Ti<sup>3+</sup> nessas condições de síntese [132].

Tabela 4 – Energia de ligação da banda Ti 2p<sub>3/2</sub> das amostras preparadas via CVD

<b>Amostra</b>	<b>Energia de Ligação (eV)</b>
<b>CVD-550</b>	459,84
<b>CVD-600</b>	459,94
<b>CVD-650</b>	460,00
<b>CVD-700</b>	460,06

Como demonstrado até aqui, os nanotubos de Ni-TiO<sub>2</sub> foram eficazes para a obtenção de nanotubos de carbono. Para explicar este fenômeno, a seguinte hipótese é levantada: com o aumento de temperatura de síntese ocorre a transformação da fase anatase para rutilo. Esta transformação faz com que o níquel presente na rede se reduza e se torne disponível como catalisador para a formação de nanotubos de carbono. Os resultados obtidos suportam esta hipótese.

Com o aumento de temperatura, foi observado um aumento aparente na quantidade de NTCs obtidos. Além disto, a análise cristalográfica evidenciou a transformação de fase anatase para rutilo com o aumento da temperatura de síntese. A espectroscopia Raman indica que há um menor número de vacâncias de oxigênio para as amostras, o que é coerente com a hipótese de que o níquel deixa a rede cristalina do dióxido de titânio. Outro indício de que os átomos de níquel estão sendo reduzidos e deixando a rede cristalina é o aumento da energia de ligação da banda Ti 2p observado na análise XPS, o que indica uma menor quantidade de vacâncias de O<sub>2</sub> na rede cristalina do óxido de titânio. É importante ressaltar que, embora não tenha sido encontrada evidência da presença de níquel na rede por difração de raios x, estudos realizados com nanotubos de TiO<sub>2</sub> sem dopantes tratados termicamente em altas temperaturas e atmosferas ricas em carbono não demonstram a obtenção de NTCs [132].

## 6. CONCLUSÕES

A partir dos resultados experimentais obtidos neste trabalho, pode-se inferir as seguintes conclusões:

- Foi possível sintetizar nanotubos de dióxido de titânio dopados com níquel pelo método de anodização eletroquímica utilizando nitrato de níquel no eletrólito;
- Os nanotubos de Ni-TiO<sub>2</sub> sintetizados se mostraram eficientes como catalisadores de nanotubos de carbono pelo método de Deposição Química de Vapor.
- A estrutura híbrida desejada foi obtida em temperaturas bem menores do que o reportado na literatura.
- Foram observados mais nanotubos de carbono com o aumento da temperatura de síntese.
- Temperaturas de síntese mais elevadas produziram NTCs mais defeituosos (maior I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>).
- A transição de fase anatase-rutilo ocorreu durante a síntese de NTCs por CVD, evidenciada pelas análises de difração de raios X. Esta transformação influencia a formação de nanotubos de carbono. Durante a transformação, átomos de níquel se tornam disponíveis como catalisadores após saírem da rede do TiO<sub>2</sub>, conforme constatado por Espectrometria de fotoelétrons excitados por raios X.

## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados apresentados nesta dissertação, pode-se propor como trabalhos futuros:

- Avaliar as propriedades fotofísicas dos nanotubos de Ni-TiO<sub>2</sub> e das nanoestruturas híbridas de nanotubos de Ni-TiO<sub>2</sub> e nanotubos de carbono;
- Avaliar as características dos NTCs sintetizados por microscopia eletrônica de transmissão;
- Investigar a influência de outros parâmetros de síntese na formação dos nanotubos de Ni-TiO<sub>2</sub> (tempo de síntese, diferença de potencial) e dos nanotubos de carbono (tempo de síntese e fluxo gasoso);
- Investigar a influência do nitrato de níquel na formação dos nanotubos de dióxido de titânio.

## REFERÊNCIAS

- [1] K. Arifin, R.M. Yunus, L.J. Minggu, M.B. Kassim, Improvement of TiO<sub>2</sub> nanotubes for photoelectrochemical water splitting: Review, *Int. J. Hydrogen Energy*. 46 (2021) 4998–5024. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.11.063>.
- [2] M.M. Maja, S.F. Ayano, The Impact of Population Growth on Natural Resources and Farmers' Capacity to Adapt to Climate Change in Low-Income Countries, *Earth Syst. Environ.* 2021 52. 5 (2021) 271–283. <https://doi.org/10.1007/S41748-021-00209-6>.
- [3] E.A. Nunes Simonetti, T. Cardoso de Oliveira, Á. Enrico do Carmo Machado, A.A. Coutinho Silva, A. Silva dos Santos, L. de Simone Cividanes, TiO<sub>2</sub> as a gas sensor: The novel carbon structures and noble metals as new elements for enhancing sensitivity – A review, *Ceram. Int.* (2021). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.03.189>.
- [4] A. FUJISHIMA, K. HONDA, Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature*. 238 (1972) 37–38. <https://doi.org/10.1038/238037a0>.
- [5] Z. Zhu, Y. Zhou, H. Yu, T. Nomura, B. Fugetsu, Photodegradation of Humic Substances on MWCNT/Nanotubular-TiO<sub>2</sub> Composites, *Chem. Lett.* 35 (2006) 890–891. <https://doi.org/10.1246/cl.2006.890>.
- [6] S. Da Dalt, A.K. Alves, C.P. Bergmann, Photocatalytic degradation of methyl orange dye in water solutions in the presence of MWCNT/TiO<sub>2</sub> composites, *Mater. Res. Bull.* 48 (2013) 1845–1850. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.01.022>.
- [7] J. Liu, H. Feng, J. Jiang, D. Qian, J. Li, S. Peng, Y. Liu, Anatase-TiO<sub>2</sub>/CNTs nanocomposite as a superior high-rate anode material for lithium-ion batteries, *J. Alloys Compd.* 603 (2014) 144–148. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.03.089>.
- [8] W.-C. Lo, S.-H. Su, H.-J. Chu, J.-L. He, TiO<sub>2</sub>-CNTs grown on titanium as an anode layer for lithium-ion batteries, *Surf. Coatings Technol.* 337 (2018) 544–551. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.01.029>.

- [9] A. Tyagi, N. Singh, Y. Sharma, R.K. Gupta, Improved supercapacitive performance in electrospun TiO<sub>2</sub> nanofibers through Ta-doping for electrochemical capacitor applications, *Catal. Today*. 325 (2019) 33–40. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.06.026>.
- [10] T. Li, Y. Wu, Q. Wang, D. Zhang, A. Zhang, M. Miao, TiO<sub>2</sub> crystalline structure and electrochemical performance in two-ply yarn CNT/TiO<sub>2</sub> asymmetric supercapacitors, *J. Mater. Sci.* 52 (2017) 7733–7743. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1033-6>.
- [11] Z. Dong, D. Ding, T. Li, C. Ning, Ni-doped TiO<sub>2</sub> nanotubes photoanode for enhanced photoelectrochemical water splitting, *Appl. Surf. Sci.* 443 (2018) 321–328. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.03.031>.
- [12] Z. Dong, D. Ding, T. Li, C. Ning, Facile preparation of Ti<sub>3+</sub>/Ni co-doped TiO<sub>2</sub> nanotubes photoanode for efficient photoelectrochemical water splitting, *Appl. Surf. Sci.* 480 (2019) 219–228. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.02.237>.
- [13] A.J. Haider, Z.N. Jameel, I.H.M. Al-Hussaini, Review on: Titanium Dioxide Applications, *Energy Procedia*. 157 (2019) 17–29. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2018.11.159>.
- [14] S.-D. Mo, W.Y. Ching, Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite, *Phys. Rev. B*. 51 (1995) 13023–13032. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.51.13023>.
- [15] S. Wannapop, A. Somdee, Enhanced visible light absorption of TiO<sub>2</sub> nanorod photoanode by NiTiO<sub>3</sub> decoration for high-performance photoelectrochemical cells, *Ceram. Int.* 46 (2020) 25758–25765. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.07.054>.
- [16] N. G., D.R. A., A.I. A., J. R.L., Tuning the optical band Gap of pure TiO<sub>2</sub> via photon induced method, *Optik (Stuttg)*. 179 (2019) 889–894. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2018.11.009>.
- [17] F.M. Pesci, G. Wang, D.R. Klug, Y. Li, A.J. Cowan, Efficient Suppression of Electron–Hole Recombination in Oxygen-Deficient Hydrogen-Treated TiO<sub>2</sub> Nanowires for Photoelectrochemical Water Splitting, *J. Phys. Chem. C*. 117 (2013) 25837–25844. <https://doi.org/10.1021/jp4099914>.

- [18] S. Al Jitan, G. Palmisano, C. Garlisi, Synthesis and Surface Modification of TiO<sub>2</sub>-Based Photocatalysts for the Conversion of CO<sub>2</sub>, *Catalysts*. 10 (2020) 227. <https://doi.org/10.3390/catal10020227>.
- [19] I. Ullah, A. Haider, N. Khalid, S. Ali, S. Ahmed, Y. Khan, N. Ahmed, M. Zubair, Tuning the band gap of TiO<sub>2</sub> by tungsten doping for efficient UV and visible photodegradation of Congo red dye, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 204 (2018) 150–157. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2018.06.046>.
- [20] Y. Wang, Y. He, Q. Lai, M. Fan, Review of the progress in preparing nano TiO<sub>2</sub>: An important environmental engineering material, *J. Environ. Sci.* 26 (2014) 2139–2177. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2014.09.023>.
- [21] L. Acauan, A.C. Dias, M.B. Pereira, F. Horowitz, C.P. Bergmann, Influence of Different Defects in Vertically Aligned Carbon Nanotubes on TiO<sub>2</sub> Nanoparticle Formation through Atomic Layer Deposition, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 8 (2016) 16444–16450. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b04001>.
- [22] N.T. Hieu, S.J. Baik, O.H. Chung, J.S. Park, Fabrication and characterization of electrospun carbon nanotubes/titanium dioxide nanofibers used in anodes of dye-sensitized solar cells, *Synth. Met.* 193 (2014) 125–131. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2014.04.010>.
- [23] L. Yang, W.W.-F. Leung, Electrospun TiO<sub>2</sub> Nanorods with Carbon Nanotubes for Efficient Electron Collection in Dye-Sensitized Solar Cells, *Adv. Mater.* 25 (2013) 1792–1795. <https://doi.org/10.1002/adma.201204256>.
- [24] Y.-E. Zhu, L. Yang, J. Sheng, Y. Chen, H. Gu, J. Wei, Z. Zhou, Fast Sodium Storage in TiO<sub>2</sub> @CNT@C Nanorods for High-Performance Na-Ion Capacitors, *Adv. Energy Mater.* 7 (2017) 1701222. <https://doi.org/10.1002/aenm.201701222>.
- [25] W.C. Guaglianoni, C.L. Florence, F. Bonatto, J. Venturini, S. Arcaro, A.K. Alves, C.P. Bergmann, Novel nanoarchitected cobalt-doped TiO<sub>2</sub> and carbon nanotube arrays: Synthesis and photocurrent performance, *Ceram. Int.* 45 (2019) 2439–2445. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.10.169>.
- [26] P. Roy, S. Berger, P. Schmuki, TiO<sub>2</sub> Nanotubes: Synthesis and Applications, *Angew. Chemie Int. Ed.* 50 (2011) 2904–2939. <https://doi.org/10.1002/anie.201001374>.

- [27] R.H. Baughman, A.A. Zakhidov, W.A. de Heer, Carbon Nanotubes--the Route Toward Applications, *Science* (80-. ). 297 (2002) 787–792. <https://doi.org/10.1126/science.1060928>.
- [28] P. Serp, J.L. Figueiredo, Carbon Materials for Catalysis, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2008. <https://doi.org/10.1002/9780470403709>.
- [29] K. Woan, G. Pyrgiotakis, W. Sigmund, Photocatalytic Carbon-Nanotube-TiO<sub>2</sub> Composites, *Adv. Mater.* 21 (2009) 2233–2239. <https://doi.org/10.1002/adma.200802738>.
- [30] C. Chen, Y. Fan, J. Gu, L. Wu, S. Passerini, L. Mai, One-dimensional nanomaterials for energy storage, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 51 (2018) 113002. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aaa98d>.
- [31] M. Shaban, A.M. Ahmed, N. Shehata, M.A. Betiha, A.M. Rabie, Ni-doped and Ni/Cr co-doped TiO<sub>2</sub> nanotubes for enhancement of photocatalytic degradation of methylene blue, *J. Colloid Interface Sci.* (2019). <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2019.07.070>.
- [32] X. Wei, H. Wang, G. Zhu, J. Chen, L. Zhu, Iron-doped TiO<sub>2</sub> nanotubes with high photocatalytic activity under visible light synthesized by an ultrasonic-assisted sol-hydrothermal method, *Ceram. Int.* 39 (2013) 4009–4016. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.10.251>.
- [33] J. Venturini, F. Bonatto, W.C. Guaglianoni, T. Lemes, S. Arcaro, A.K. Alves, C.P. Bergmann, Cobalt-doped titanium oxide nanotubes grown via one-step anodization for water splitting applications, *Appl. Surf. Sci.* 464 (2019) 351–359. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.09.093>.
- [34] Z. Dong, D. Ding, T. Li, C. Ning, Ni-doped TiO<sub>2</sub> nanotubes photoanode for enhanced photoelectrochemical water splitting, *Appl. Surf. Sci.* 443 (2018) 321–328. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.03.031>.
- [35] A. DUPUIS, The catalyst in the CCVD of carbon nanotubes—a review, *Prog. Mater. Sci.* 50 (2005) 929–961. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2005.04.003>.
- [36] M.F. Abdel Messih, M.A. Ahmed, A. Soltan, S.S. Anis, Facile approach for homogeneous dispersion of metallic silver nanoparticles on the surface of mesoporous titania for photocatalytic degradation of methylene blue and indigo



- carmines dyes, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 335 (2017) 40–51. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.11.001>.
- [37] K.Ö. Hamaloğlu, E. Sağ, A. Tuncel, Bare, gold and silver nanoparticle decorated, monodisperse-porous titania microbeads for photocatalytic dye degradation in a newly constructed microfluidic, photocatalytic packed-bed reactor, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 332 (2017) 60–65. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.08.015>.
- [38] G.K. Mor, K. Shankar, M. Paulose, O.K. Varghese, C.A. Grimes, Use of Highly-Ordered TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays in Dye-Sensitized Solar Cells, *Nano Lett.* 6 (2006) 215–218. <https://doi.org/10.1021/nl052099j>.
- [39] R. Leary, A. Westwood, Carbonaceous nanomaterials for the enhancement of TiO<sub>2</sub> photocatalysis, *Carbon N. Y.* 49 (2011) 741–772. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.10.010>.
- [40] D.A.H. Hanaor, C.C. Sorrell, Review of the anatase to rutile phase transformation, *J. Mater. Sci.* 46 (2011) 855–874. <https://doi.org/10.1007/s10853-010-5113-0>.
- [41] V. Etacheri, C. Di Valentin, J. Schneider, D. Bahnemann, S.C. Pillai, Visible-light activation of TiO<sub>2</sub> photocatalysts: Advances in theory and experiments, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 25 (2015) 1–29. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2015.08.003>.
- [42] S.M. Gupta, M. Tripathi, A review of TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *Chinese Sci. Bull.* 56 (2011) 1639–1657. <https://doi.org/10.1007/s11434-011-4476-1>.
- [43] S.C. Fu, X.L. Zhong, Y. Zhang, T.W. Lai, K.C. Chan, K.Y. Lee, C.Y.H. Chao, Bio-inspired cooling technologies and the applications in buildings, *Energy Build.* 225 (2020) 110313. <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2020.110313>.
- [44] G.-J. Wang, M.-W. Lee, Y.-H. Chen, A TiO<sub>2</sub>/CNT Coaxial Structure and Standing CNT Array Laminated Photocatalyst to Enhance the Photolysis Efficiency of TiO<sub>2</sub>, *Photochem. Photobiol.* 84 (2008) 1493–1499. <https://doi.org/10.1111/j.1751-1097.2008.00374.x>.
- [45] G. Cabello, R.A. Davoglio, E.C. Pereira, Microwave-assisted synthesis of anatase-TiO<sub>2</sub> nanoparticles with catalytic activity in oxygen reduction, *J.*

Electroanal. Chem. 794 (2017) 36–42.  
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.04.004>.

- [46] M. Jin, X. Zhang, H. Pu, S. Nishimoto, T. Murakami, A. Fujishima, Photochromism-based detection of volatile organic compounds by W-doped TiO<sub>2</sub> nanofibers, *J. Colloid Interface Sci.* 362 (2011) 188–193. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.06.041>.
- [47] R. Sait, S. Govindarajan, R. Cross, Nitridation of optimised TiO<sub>2</sub> nanorods through PECVD towards neural electrode application, *Materialia*. 4 (2018) 127–138. <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2018.09.015>.
- [48] A. Perraudieu, C. Dublanche-Tixier, P. Tristant, C. Chazelas, Dynamic mode optimization for the deposition of homogeneous TiO<sub>2</sub> thin film by atmospheric pressure PECVD using a microwave plasma torch, *Appl. Surf. Sci.* 493 (2019) 703–709. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.07.057>.
- [49] S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature*. 354 (1991) 56–58. <https://doi.org/10.1038/354056a0>.
- [50] P. Hoyer, Formation of a Titanium Dioxide Nanotube Array, *Langmuir*. 12 (1996) 1411–1413. <https://doi.org/10.1021/la9507803>.
- [51] Y. Xie, D. Kocaeffe, C. Chen, Y. Kocaeffe, Review of Research on Template Methods in Preparation of Nanomaterials, *J. Nanomater.* 2016 (2016) 1–10. <https://doi.org/10.1155/2016/2302595>.
- [52] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, Formation of Titanium Oxide Nanotube, *Langmuir*. 14 (1998) 3160–3163. <https://doi.org/10.1021/la9713816>.
- [53] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, Titania Nanotubes Prepared by Chemical Processing, *Adv. Mater.* 11 (1999) 1307–1311. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(199910\)11:15<1307::AID-ADMA1307>3.0.CO;2-H](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199910)11:15<1307::AID-ADMA1307>3.0.CO;2-H).
- [54] S. Zhang, L.-M. Peng, Q. Chen, G.H. Du, G. Dawson, W.Z. Zhou, Formation Mechanism of H<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> Nanotubes, *Phys. Rev. Lett.* 91 (2003) 256103. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.256103>.
- [55] F. Keller, M.S. Hunter, D.L. Robinson, Structural Features of Oxide Coatings on

- Aluminum, J. Electrochem. Soc. 100 (1953) 411. <https://doi.org/10.1149/1.2781142>.
- [56] H. Masuda, K. Fukuda, Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a Two-Step Replication of Honeycomb Structures of Anodic Alumina, *Science* (80-. ). 268 (1995) 1466–1468. <https://doi.org/10.1126/science.268.5216.1466>.
- [57] H. Tsuchiya, J.M. Macak, I. Sieber, P. Schmuki, Self-Organized High-Aspect-Ratio Nanoporous Zirconium Oxides Prepared by Electrochemical Anodization, *Small*. 1 (2005) 722–725. <https://doi.org/10.1002/sml.200400163>.
- [58] H. Tsuchiya, P. Schmuki, Thick self-organized porous zirconium oxide formed in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/NH<sub>4</sub>F electrolytes, *Electrochem. Commun.* 6 (2004) 1131–1134. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2004.09.003>.
- [59] R.L. Karlinsey, Preparation of self-organized niobium oxide microstructures via potentiostatic anodization, *Electrochem. Commun.* 7 (2005) 1190–1194. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2005.08.027>.
- [60] J. Choi, J.H. Lim, J. Lee, K.J. Kim, Porous niobium oxide films prepared by anodization–annealing–anodization, *Nanotechnology*. 18 (2007) 055603. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/5/055603>.
- [61] C.J. DELL’OCA, D.L. PULFREY, L. YOUNG, Anodic Oxide Films, in: New York: Academic Press, 1971: pp. 1–79. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-533006-0.50008-6>.
- [62] V. Zwillling, M. Aucouturier, E. Darque-Ceretti, Anodic oxidation of titanium and TA6V alloy in chromic media. An electrochemical approach, *Electrochim. Acta*. 45 (1999) 921–929. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(99\)00283-2](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(99)00283-2).
- [63] J.J. Kelly, The influence of fluoride ions on the passive dissolution of titanium, *Electrochim. Acta*. 24 (1979) 1273–1282. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(79\)87084-X](https://doi.org/10.1016/0013-4686(79)87084-X).
- [64] W.C. Guaglianoni, T.L. Ruwer, L.E.N. Caldeira, T.B. Wermuth, J. Venturini, C.P. Bergmann, Single-step synthesis of Fe-TiO<sub>2</sub> nanotube arrays with improved light harvesting properties for application as photoactive electrodes, *Mater. Sci. Eng. B*. 263 (2021) 114896. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2020.114896>.
- [65] P. Roy, S. Berger, P. Schmuki, TiO<sub>2</sub> nanotubes: Synthesis and applications,

- Angew. Chemie - Int. Ed. 50 (2011) 2904–2939.  
<https://doi.org/10.1002/anie.201001374>.
- [66] J.M. Macak, H. Tsuchiya, A. Ghicov, K. Yasuda, R. Hahn, S. Bauer, P. Schmuki, TiO<sub>2</sub> nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 11 (2007) 3–18.  
<https://doi.org/10.1016/j.cossms.2007.08.004>.
- [67] S. Berger, J. Kunze, P. Schmuki, D. LeClere, A.T. Valota, P. Skeldon, G.E. Thompson, A lithographic approach to determine volume expansion factors during anodization: Using the example of initiation and growth of TiO<sub>2</sub>-nanotubes, *Electrochim. Acta.* 54 (2009) 5942–5948.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.05.064>.
- [68] D. Kim, A. Ghicov, P. Schmuki, TiO<sub>2</sub> Nanotube arrays: Elimination of disordered top layers (“nanograss”) for improved photoconversion efficiency in dye-sensitized solar cells, *Electrochem. Commun.* 10 (2008) 1835–1838.  
<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2008.09.029>.
- [69] Q. Gui, D. Yu, D. Li, Y. Song, X. Zhu, L. Cao, S. Zhang, W. Ma, S. You, Efficient suppression of nanograss during porous anodic TiO<sub>2</sub> nanotubes growth, *Appl. Surf. Sci.* 314 (2014) 505–509. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.07.046>.
- [70] F. Bonatto, J. Venturini, A.C. Frantz, T.C.L. dos Santos, C.P. Bergmann, A.G. Brolo, One-step synthesis of nanograss-free TiO<sub>2</sub> nanotubes using DTPA-enriched electrolytes, *Ceram. Int.* 44 (2018) 22345–22351.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.08.360>.
- [71] Y.-C. Nah, I. Paramasivam, P. Schmuki, Doped TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> Nanotubes: Synthesis and Applications, *ChemPhysChem.* 11 (2010) 2698–2713.  
<https://doi.org/10.1002/cphc.201000276>.
- [72] V. Etacheri, M.K. Seery, S.J. Hinder, S.C. Pillai, Oxygen Rich Titania: A Dopant Free, High Temperature Stable, and Visible-Light Active Anatase Photocatalyst, *Adv. Funct. Mater.* 21 (2011) 3744–3752.  
<https://doi.org/10.1002/adfm.201100301>.
- [73] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides, *Science* (80-. ). 293 (2001) 269–271.  
<https://doi.org/10.1126/science.1061051>.

- [74] H. Yamashita, Y. Ichihashi, M. Takeuchi, S. Kishiguchi, M. Anpo, Characterization of metal ion-implanted titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation, *J. Synchrotron Radiat.* 6 (1999) 451–452. <https://doi.org/10.1107/S0909049598017257>.
- [75] Y.M. Lin, Z.Y. Jiang, C.Y. Zhu, X.Y. Hu, X.D. Zhang, J. Fan, Visible-light photocatalytic activity of Ni-doped TiO<sub>2</sub> from ab initio calculations, *Mater. Chem. Phys.* 133 (2012) 746–750. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.01.083>.
- [76] Z. Yao, F. Jia, S. Tian, C. Li, Z. Jiang, X. Bai, Microporous Ni-Doped TiO<sub>2</sub> film Photocatalyst by Plasma Electrolytic Oxidation, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2 (2010) 2617–2622. <https://doi.org/10.1021/am100450h>.
- [77] D. Jing, Y. Zhang, L. Guo, Study on the synthesis of Ni doped mesoporous TiO<sub>2</sub> and its photocatalytic activity for hydrogen evolution in aqueous methanol solution, *Chem. Phys. Lett.* 415 (2005) 74–78. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2005.08.080>.
- [78] N. Anzar, R. Hasan, M. Tyagi, N. Yadav, J. Narang, Carbon nanotube - A review on Synthesis, Properties and plethora of applications in the field of biomedical science, *Sensors Int.* 1 (2020) 100003. <https://doi.org/10.1016/j.sintl.2020.100003>.
- [79] M. Kumar, Y. Ando, Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes: A Review on Growth Mechanism and Mass Production, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 10 (2010) 3739–3758. <https://doi.org/10.1166/jnn.2010.2939>.
- [80] M. Kumar, Carbon Nanotube Synthesis and Growth Mechanism, in: *Carbon Nanotub. - Synth. Charact. Appl.*, InTech, 2011. <https://doi.org/10.5772/19331>.
- [81] A. Eatemadi, H. Daraee, H. Karimkhanloo, M. Kouhi, N. Zarghami, A. Akbarzadeh, M. Abasi, Y. Hanifehpour, S.W. Joo, Carbon nanotubes: properties, synthesis, purification, and medical applications, *Nanoscale Res. Lett.* 9 (2014) 393. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-9-393>.
- [82] W.Z. Li, J.G. Wen, Z.F. Ren, Effect of temperature on growth and structure of carbon nanotubes by chemical vapor deposition, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 74 (2002) 397–402. <https://doi.org/10.1007/s003390201284>.

- [83] D. Méhn, A. Fonseca, G. Bister, J.. Nagy, A comparison of different preparation methods of Fe/Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sol–gel catalyst for synthesis of single wall carbon nanotubes, *Chem. Phys. Lett.* 393 (2004) 378–384. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.06.071>.
- [84] V. Ivanov, J.B. Nagy, P. Lambin, A. Lucas, X.B. Zhang, X.F. Zhang, D. Bernaerts, G. Van Tendeloo, S. Amelinckx, J. Van Landuyt, The study of carbon nanotubules produced by catalytic method, *Chem. Phys. Lett.* 223 (1994) 329–335. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(94\)00467-6](https://doi.org/10.1016/0009-2614(94)00467-6).
- [85] A. Fonseca, K. Hernadi, J.B. Nagy, D. Bernaerts, A.A. Lucas, Optimization of catalytic production and purification of buckytubes, *J. Mol. Catal. A Chem.* 107 (1996) 159–168. [https://doi.org/10.1016/1381-1169\(95\)00211-1](https://doi.org/10.1016/1381-1169(95)00211-1).
- [86] J. Sengupta, C. Jacob, The effect of Fe and Ni catalysts on the growth of multiwalled carbon nanotubes using chemical vapor deposition, *J. Nanoparticle Res.* 12 (2010) 457–465. <https://doi.org/10.1007/s11051-009-9667-1>.
- [87] S. Banerjee, S.S. Wong, Synthesis and Characterization of Carbon Nanotube–Nanocrystal Heterostructures, *Nano Lett.* 2 (2002) 195–200. <https://doi.org/10.1021/nl015651n>.
- [88] Y. Yao, G. Li, S. Ciston, R.M. Lueptow, K.A. Gray, Photoreactive TiO<sub>2</sub> /Carbon Nanotube Composites: Synthesis and Reactivity, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 4952–4957. <https://doi.org/10.1021/es800191n>.
- [89] N. Naffati, M.J. Sampaio, E.S. Da Silva, M.F. Nsib, Y. Arfaoui, A. Houas, J.L. Faria, C.G. Silva, Carbon-nanotube/TiO<sub>2</sub> materials synthesized by a one-pot oxidation/hydrothermal route for the photocatalytic production of hydrogen from biomass derivatives, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 115 (2020) 105098. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2020.105098>.
- [90] L. Bazli, M. Siavashi, A. Shiravi, A Review of Carbon nanotube/TiO<sub>2</sub> Composite prepared via Sol-Gel method, *J. Compos. Compd.* 1 (2019) 1–12. <https://doi.org/10.29252/jcc.1.1.1>.
- [91] M. Jung de Andrade, M.D. Lima, L. Stein, C. Pérez, S. Roth, Single-walled carbon nanotube silica composites obtained by an inorganic sol–gel route, *Phys. Status Solidi.* 244 (2007) 4218–4222. <https://doi.org/10.1002/pssb.200776114>.

- [92] M.J. de Andrade, M.D. Lima, C.P. Bergmann, G.D.O. Ramminger, N.M. Balzaretto, T.M.H.H. Costa, M.R. Gallas, Carbon nanotube/silica composites obtained by sol–gel and high-pressure techniques, *Nanotechnology*. 19 (2008) 265607. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/26/265607>.
- [93] S. Zhao, H. Ding, J. Chen, C. Yang, X. Xian, Facile synthesis of CNTs@TiO<sub>2</sub> composites by solvothermal reaction for high-rate and long-life lithium-ion batteries, *J. Phys. Chem. Solids*. 152 (2021) 109950. <https://doi.org/10.1016/j.jpccs.2021.109950>.
- [94] G.S. Anjusree, T.G. Deepak, K.R.N. Pai, J. Joseph, T.A. Arun, S. V. Nair, A.S. Nair, TiO<sub>2</sub> nanoparticles @ TiO<sub>2</sub> nanofibers—an innovative one-dimensional material for dye-sensitized solar cells, *RSC Adv*. 4 (2014) 22941–22945. <https://doi.org/10.1039/c4ra03701d>.
- [95] B.A. Marinho, S.M.A.G.U. de Souza, A.A.U. de Souza, D. Hotza, Electrospun TiO<sub>2</sub> nanofibers for water and wastewater treatment: a review, *J. Mater. Sci*. 56 (2021) 5428–5448. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-05610-6>.
- [96] J. Xue, T. Wu, Y. Dai, Y. Xia, Electrospinning and Electrospun Nanofibers: Methods, Materials, and Applications, *Chem. Rev*. 119 (2019) 5298–5415. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00593>.
- [97] T.J. Macdonald, D.D. Tune, M.R. Dewi, C.T. Gibson, J.G. Shapter, T. Nann, A TiO<sub>2</sub> Nanofiber-Carbon Nanotube-Composite Photoanode for Improved Efficiency in Dye-Sensitized Solar Cells, *ChemSusChem*. 8 (2015) 3396–3400. <https://doi.org/10.1002/cssc.201500945>.
- [98] J.-Y. Jung, D. Lee, Y.-S. Lee, CNT-embedded hollow TiO<sub>2</sub> nanofibers with high adsorption and photocatalytic activity under UV irradiation, *J. Alloys Compd*. 622 (2015) 651–656. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.09.068>.
- [99] J. Prasek, J. Drbohlavova, J. Chomoucka, J. Hubalek, O. Jasek, V. Adam, R. Kizek, Methods for carbon nanotubes synthesis—review, *J. Mater. Chem*. 21 (2011) 15872. <https://doi.org/10.1039/c1jm12254a>.
- [100] W. Campos Guaglianoni, A.P. Garcia, T.M. Basegio, M.A. Arcari Bassani, S. Arcaro, C. Pérez Bergmann, Influence of CVD parameters on Co-TiO<sub>2</sub> /CNT properties: A route to enhance energy harvesting from sunlight, *Int. J. Appl. Ceram. Technol*. 18 (2021) 1297–1306. <https://doi.org/10.1111/ijac.13773>.

- [101] G. da Rosa Cunha, W.C. Guaglianoni, C.P. Bergmann, CNT/TiO<sub>2</sub> Hybrid Nanostructured Materials: Synthesis, Properties and Applications, in: Springer, Cham, 2022: pp. 185–204. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-86822-2\\_11](https://doi.org/10.1007/978-3-030-86822-2_11).
- [102] W. Campos Guaglianoni, UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL Nanoarquiteturas de Nanotubos de Carbono e Nanotubos de TiO<sub>2</sub> Dopados com Cobalto: Síntese, Caracterização Microestrutural e de Propriedades Fotoeletroquímicas para Aplicação na Produção de H<sub>2</sub> por Water Splitting, 2019. <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/201340> (accessed October 22, 2021).
- [103] J. Ziebro, I. Łukasiewicz, E. Borowiak-Palen, B. Michalkiewicz, Low temperature growth of carbon nanotubes from methane catalytic decomposition over nickel supported on a zeolite, *Nanotechnology*. 21 (2010). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/21/14/145308>.
- [104] M. Varga, T. Izak, V. Vretenar, H. Kozak, J. Holovsky, A. Artemenko, M. Hulman, V. Skakalova, D.S. Lee, A. Kromka, Diamond/carbon nanotube composites: Raman, FTIR and XPS spectroscopic studies, *Carbon N. Y.* 111 (2017) 54–61. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.09.064>.
- [105] R. Hang, Y. Liu, L. Zhao, A. Gao, L. Bai, X. Huang, X. Zhang, B. Tang, P.K. Chu, Fabrication of Ni-Ti-O nanotube arrays by anodization of NiTi alloy and their potential applications, (2014). <https://doi.org/10.1038/srep07547>.
- [106] Z. Dong, D. Ding, T. Li, C. Ning, Facile preparation of Ti<sub>3</sub><sup>+</sup>/Ni co-doped TiO<sub>2</sub> nanotubes photoanode for efficient photoelectrochemical water splitting, *Appl. Surf. Sci.* 480 (2019) 219–228. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2019.02.237>.
- [107] R. Qin, D.Y. Ding, C.Q. Ning, H.G. Liu, B.S. Zhu, M. Li, D.L. Mao, Ni-doped TiO<sub>2</sub> nanotube arrays on shape memory alloy, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 6308–6313. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.02.072>.
- [108] J. Venturini, F. Bonatto, W.C. Guaglianoni, T. Lemes, S. Arcaro, A.K. Alves, C.P. Bergmann, Cobalt-doped titanium oxide nanotubes grown via one-step anodization for water splitting applications, *Appl. Surf. Sci.* 464 (2019) 351–359. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.09.093>.
- [109] W.C. Guaglianoni, C.L. Florence, F. Bonatto, J. Venturini, S. Arcaro, A.K. Alves, C.P. Bergmann, Novel nanoarchitected cobalt-doped TiO<sub>2</sub> and carbon nanotube arrays: Synthesis and photocurrent performance, *Ceram. Int.* 45



- (2019) 2439–2445. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.10.169>.
- [110] R.D. SHANNON, J.A. PASK, Kinetics of the Anatase-Rutile Transformation, *J. Am. Ceram. Soc.* 48 (1965) 391–398. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1965.tb14774.x>.
- [111] K.B. Park, J. Choi, T.-W. Na, J.-W. Kang, K. Park, H.-K. Park, metals Oxygen Reduction Behavior of HDH TiH<sub>2</sub> Powder during Dehydrogenation Reaction, (n.d.). <https://doi.org/10.3390/met9111154>.
- [112] S. Ma, S.-D. Huang, Y.-H. Fang, Z.-P. Liu, TiH Hydride Formed on Amorphous Black Titania: Unprecedented Active Species for Photocatalytic Hydrogen Evolution, (2018). <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b03077>.
- [113] U. Balachandran, N.G. Eror, Raman spectra of titanium dioxide, *J. Solid State Chem.* 42 (1982) 276–282. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(82\)90006-8](https://doi.org/10.1016/0022-4596(82)90006-8).
- [114] J.C. Parker, R.W. Siegel, Calibration of the Raman spectrum to the oxygen stoichiometry of nanophase TiO<sub>2</sub>, *Appl. Phys. Lett.* 57 (1990) 943–945. <https://doi.org/10.1063/1.104274>.
- [115] D. Wang, J. Zhao, B. Chen, C. Zhu, Lattice vibration fundamentals in nanocrystalline anatase investigated with Raman scattering, *J. Phys. Condens. Matter.* 20 (2008). <https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/8/085212>.
- [116] A. Chanda, K. Rout, M. Vasundhara, S.R. Joshi, J. Singh, Structural and magnetic study of undoped and cobalt doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles, (2018). <https://doi.org/10.1039/c8ra00626a>.
- [117] M.S. Dresselhaus, A. Jorio, M. Hofmann, G. Dresselhaus, R. Saito, Perspectives on carbon nanotubes and graphene Raman spectroscopy, *Nano Lett.* 10 (2010) 751–758. <https://doi.org/10.1021/nl904286r>.
- [118] A.C. Ferrari, J. Robertson, Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 64 (2001) 075414. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.075414>.
- [119] A. Jorio, R. Saito, Raman spectroscopy for carbon nanotube applications, *J. Appl. Phys.* 129 (2021) 021102. <https://doi.org/10.1063/5.0030809>.
- [120] R.J.K. S. COSTA, E. BOROWIAK-PALEN \*, M. KRUSZYŃSKA, A. BACHMATIUK, Characterization of carbon nanotubes by Raman spectroscopy,

Mater. Sci. 6 (2008) 433–441.

- [121] R. Saito, M. Hofmann, G. Dresselhaus, A. Jorio, M.S. Dresselhaus, Raman spectroscopy of graphene and carbon nanotubes, *Adv. Phys.* 60 (2011) 413–550. <https://doi.org/10.1080/00018732.2011.582251>.
- [122] C.-M. Chen, Y.-M. Dai, J.G. Huang, J.-M. Jehng, Intermetallic catalyst for carbon nanotubes (CNTs) growth by thermal chemical vapor deposition method, *Carbon N. Y.* 44 (2006) 1808–1820. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2005.12.043>.
- [123] L. Ma, A. Chen, Z. Zhang, J. Lu, H. He, C. Li, In-situ fabrication of CNT/TiO<sub>2</sub> interpenetrating network film on nickel substrate by chemical vapour deposition and application in photoassisted water electrolysis, *Catal. Commun.* 21 (2012) 27–31. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2012.01.013>.
- [124] J. Lin, H. Jin, X. Ge, Y. Yang, G. Huang, J. Wang, F. Li, H. Li, S. Wang, Investigation of the parameters of carbon nanotube growth on zirconium diboride supported Ni catalyst via CVD, *Diam. Relat. Mater.* 115 (2021) 108347. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2021.108347>.
- [125] A.G. Shard, Detection limits in XPS for more than 6000 binary systems using Al and Mg K $\alpha$  X-rays, *Surf. Interface Anal.* 46 (2014) 175–185. <https://doi.org/10.1002/sia.5406>.
- [126] H. Wang, A. Zhou, F. Peng, H. Yu, J. Yang, Mechanism study on adsorption of acidified multiwalled carbon nanotubes to Pb(II), *J. Colloid Interface Sci.* 316 (2007) 277–283. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2007.07.075>.
- [127] M. Varga, T. Izak, V. Vretenar, H. Kozak, J. Holovsky, A. Artemenko, M. Hulman, V. Skakalova, D.S. Lee, A. Kromka, Diamond/carbon nanotube composites: Raman, FTIR and XPS spectroscopic studies, *Carbon N. Y.* 111 (2017) 54–61. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.09.064>.
- [128] M. Ran, W. Sun, Y. Liu, W. Chu, C. Jiang, Functionalization of multi-walled carbon nanotubes using water-assisted chemical vapor deposition, *J. Solid State Chem.* 197 (2013) 517–522. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.08.014>.
- [129] E. McCafferty, J.P. Wightman, Determination of the concentration of surface hydroxyl groups on metal oxide films by a quantitative XPS method, *Surf. Interface Anal.* 26 (1998) 549–564. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-)

9918(199807)26:8<549::AID-SIA396>3.3.CO;2-H.

- [130] B.S. Huang, F.Y. Chang, M.Y. Wey, An efficient composite growing N-doped TiO<sub>2</sub> on multi-walled carbon nanotubes through sol-gel process, *J. Nanoparticle Res.* 12 (2010) 2503–2510. <https://doi.org/10.1007/s11051-009-9818-4>.
- [131] W.F. Chen, P. Koshy, Y. Huang, E. Adabifiroozjaei, Y. Yao, C.C. Sorrell, Effects of precipitation, liquid formation, and intervalence charge transfer on the properties and photocatalytic performance of cobalt- or vanadium-doped TiO<sub>2</sub> thin films, *Int. J. Hydrogen Energy.* 41 (2016) 19025–19056. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.08.115>.
- [132] F. Schmidt-Stein, S. Thiemann, S. Berger, R. Hahn, P. Schmuki, Mechanical properties of anatase and semi-metallic TiO<sub>2</sub> nanotubes, *Acta Mater.* 58 (2010) 6317–6323. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.07.053>.