

# NANOTUBOS DE TiO<sub>2</sub> DOPADOS COM ALUMÍNIO PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO (H<sub>2</sub>)

Maria Luisa Puga <sup>1</sup>

Carlos Pérez Bergmann <sup>2</sup>

## INTRODUÇÃO

A excepcional versatilidade do dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) coloca o semicondutor em posição de destaque para aplicações quimicamente estáveis, não tóxicas, biocompatíveis e ecologicamente corretas (ROY *et al.*, 2011). Entre elas, citam-se processos fotocatalíticos para armazenamento de energia, remoção de poluentes e produção de hidrogênio (H<sub>2</sub>) (CHENG *et al.*, 2019; ZHAO *et al.*, 2016). Todavia, o amplo *band gap* do TiO<sub>2</sub> (~3,2 eV) representa uma grande desvantagem, visto que apenas a radiação ultravioleta (UV), pequena fração do espectro da luz solar, é capaz de excitá-lo (FUJISHIMA *et al.*, 2000). Ainda, nanopartículas de TiO<sub>2</sub> são altamente suscetíveis à recombinação dos pares elétron-buraco durante a fotocatalise (NI *et al.*, 2007). Nesse aspecto, a alteração da morfologia para nanotubos de TiO<sub>2</sub> permite ampliar a área de superfície do material, proporcionando aumento no número de centros ativos e diminuição das possibilidades de recombinação de carga em reações catalíticas (KUMARAVEL *et al.*, 2019).

A dopagem das nanoestruturas de TiO<sub>2</sub>, por sua vez, otimizam as propriedades eletrônicas do material ao reduzirem seu *band gap* e deslocarem o intervalo de absorção da radiação UV para a luz visível. Os dopantes proporcionam ainda um aumento da eficiência fotocatalítica através da criação de vacâncias de oxigênio e de mecanismos de aprisionamento de elétrons, ambos inibindo a recombinação dos pares elétrons-buraco (MARSCHALL; WANG, 2014). Entre os materiais empregados, a dopagem com alumínio (Al), além de melhorar as propriedades de fotodegradação em relação ao TiO<sub>2</sub> puro, mostrou-se capaz de estabilizar a fase anatase, organização cristalina utilizada em processos catalíticos, a temperaturas notavelmente elevadas (VÁSQUEZ *et al.*, 2014). A maioria dos estudos, porém, utiliza titânio em pó como substrato, e as esparsas referências de nanotubos de Al-TiO<sub>2</sub>

---

<sup>1</sup> Mestranda em Ciência dos Materiais pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais (PPGE3M) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, [maria.puga@ufrgs.br](mailto:maria.puga@ufrgs.br);

<sup>2</sup> Professor orientador: Professor titular na Escola de Engenharia da UFRGS e doutor em Engenharia pela Rheinisch Westfälische Technische Hochschule Aachen, [bergmann@ufrgs.br](mailto:bergmann@ufrgs.br).

baseiam-se em métodos hidrotermais ou sol-gel (YAMAGUCHI; MUKAIDA, 1989; GAO *et al.*, 2015).

Com o objetivo de suprir as lacunas da literatura, este trabalho apresenta, pela primeira vez, a produção em uma única etapa de nanotubos dopados de Al-TiO<sub>2</sub> via anodização eletroquímica. A inserção do Al na rede da anatase mostrou-se uma alternativa promissora, visto que seu desempenho fotoeletroquímico desenvolveu densidade de corrente duas vezes maior em relação aos nanotubos de TiO<sub>2</sub> não dopados. Globalmente, esses resultados abrem possibilidades para a futura utilização do material em células para conversão direta da luz solar em energia química (H<sub>2</sub>) para a geração de combustível alternativo e sustentável.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Nanotubos de TiO<sub>2</sub>, puros e dopados com alumínio, foram anodizados a partir de dois eletrólitos distintos. A composição da solução-base para a formação das estruturas encontra-se disponível na literatura (VENTURINI *et al.*, 2019). Para a dopagem, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O foi adicionado ao eletrólito (PUGA *et al.*, 2021). O processo de anodização se deu em um sistema de dois eletrodos, com discos de platina e titânio atuando como cátodo e ânodo, respectivamente. O processo foi conduzido por 1 h sob agitação e temperatura constantes em diferentes voltagens, 40 e 60 V. As amostras foram submetidas a tratamento térmico ao ar (450°C, 3 h, 10°C.min<sup>-1</sup>) para formação da fase anatase. A morfologia dos nanotubos foi caracterizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A refletância difusa foi realizada para a faixa de 200 a 800 nm, e as curvas foram submetidas ao método de Kubelka-Munk para análise do *band gap*. O comportamento fotoeletroquímico e a densidade de fotocorrente foram avaliadas por voltametria linear na região de potencial entre -0,7 e 0,7 V versus Ag/AgCl, a intervalos subsequentes de luz e escuridão.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A caracterização morfológica das amostras anodizadas a 40 e 60 V, realizada por MEV, comprovou a formação de nanotubos para ambos os eletrólitos produzidos, sendo esses puro e com adição de Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. As estruturas nanotubulares de Al-TiO<sub>2</sub> apresentaram redução de seu diâmetro externo e espessura de camada em relação aos nanotubos de TiO<sub>2</sub> puros fabricados em condições equivalentes. Embora a amostra de Al-TiO<sub>2</sub> anodizada a 40 V

não tenha apresentado variação significativa em seu diâmetro, a utilização de voltagem mais elevada (60 V) causou a redução de aproximadamente 60% frente aos nanotubos puros produzidos na mesma voltagem (de 350 para 110 nm, respectivamente). Em comparação com a espessura média de camada para nanotubos de  $\text{TiO}_2$ , de cerca de 5  $\mu\text{m}$  (ROY *et al.*, 2011), as amostras de  $\text{Al-TiO}_2$  apresentam comprimentos excepcionalmente diminutos, de 1,2  $\mu\text{m}$  a 40 V e 1,5  $\mu\text{m}$  a 60 V. Os autores sugerem que a redução observada vincule-se à atuação do alumínio como barreira, dificultando o transporte de massa efetivo através da camada sólida de óxido ou dificultando a injeção de elétrons necessária ao crescimento dos nanotubos.

Em análise de refletância difusa, as amostras de  $\text{Al-TiO}_2$  anodizadas a 60 V exibiram um valor de reflexão na faixa ultravioleta quase duas vezes superior ao mensurado para o  $\text{TiO}_2$  não dopado. Além disso, os nanotubos de  $\text{Al-TiO}_2$  produzidos em ambas as voltagens apresentaram maior absorção na faixa de luz visível do que as amostras de  $\text{TiO}_2$  puro. A partir destes resultados, sinaliza-se que adição de alumínio seria responsável pelo desenvolvimento de centros de cor nas amostras, estando o efeito acentuado na região da luz visível, assim, ligado a um processo de dopagem bem-sucedido.

O *band gap* das amostras puras e com alumínio foram calculados pelo método de Kubelka-Munk a partir dos espectros de refletância difusa. Para os nanotubos dopados, observa-se uma redução no nível de energia em relação às estruturas de  $\text{TiO}_2$  puro a 40 V (de 3,0 para 2,95 eV) e a 60 V (de 2,9 para 2,8 eV), confirmando que o método desenvolvido é eficiente na produção de amostras dopadas de  $\text{Al-TiO}_2$ . Na prática, o estreitamento do *band gap* abre a possibilidade para o maior aproveitamento do espectro da luz solar na conversão de energia, visto que os nanotubos dopados com Al são capazes de operar eficientemente em valores energéticos inferiores, próximos ao intervalo visível.

Considerando os resultados promissores, avaliaram-se as amostras frente à possível aplicação em eletrodos para conversão de luz. O comportamento fotoeletroquímico e a densidade de corrente gerada foram mensurados por voltametria linear na região potencial entre -0,7 e 0,7 V versus  $\text{Ag/AgCl}$ . Para os nanotubos dopados a 60 V, a densidade de corrente desenvolvida foi 120% maior em comparação ao material puro. Ressalta-se que a amostra de  $\text{Al-TiO}_2$  apresentou eficiência fotoeletroquímica excepcionalmente superior, apesar de ser quatro vezes mais fina e ter uma absorbância menor do que a identificada para o material não dopado anodizado em condições análogas. Desta forma, indica-se que os nanotubos de  $\text{Al-TiO}_2$  a 60 V proporcionam maior rendimento quântico para a conversão de luz em relação à corrente do que os seus pares não dopados.

Em conjunto, os resultados apontam para o potencial de aplicabilidade do método desenvolvido para uma produção simples e direta de nanotubos de Al-TiO<sub>2</sub> via anodização. Os materiais são produzidos e dopados em etapa única, apresentando assim propriedades avançadas de conversão de luz sem a necessidade de etapas de dopagem pós-produção.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nanotubos de Al-TiO<sub>2</sub> foram sintetizados pela primeira vez via anodização de etapa única a 40 e 60 V. A dopagem foi confirmada na refletância difusa pelo notável efeito na região de luz visível para ambas as voltagens, e o *band gap* do material foi reduzido de 3,0 para 2,95 eV a 40 V e de 2,9 para 2,8 eV a 60 V. A densidade de corrente desenvolvida para a amostra Al-TiO<sub>2</sub> fabricada a 60 V foi 120% maior em comparação ao material não dopado sintetizado em condições semelhantes, apesar de ser quatro vezes mais fino e ter uma taxa de absorção muito menor do que o último. Em geral, a inserção do alumínio na rede da anatase provou ser uma grande alternativa para a aplicação destes materiais como eletrodos avançados na conversão direta de H<sub>2</sub> para a geração sustentável de combustível.

**Palavras-chave:** nanotubos de TiO<sub>2</sub>; alumínio; dopagem; anodização eletroquímica; processo de conversão de luz.

## AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao Laboratório de Materiais Cerâmicos da UFRGS, ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq; proc. 150999/2014-9 e 150680/2019-8), à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Ensino Superior (CAPES), ao Programa de Apoio aos Centros de Excelência da Fundação de Apoio à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (PRONEX/FAPERGS) e ao Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (PRH-ANP 13.1; 042319) por seu apoio financeiro.

## REFERÊNCIAS

- CHENG, X.; ZHANG, Y.; BI, Y. Spatial dual-electric fields for highly enhanced the solar water splitting of TiO<sub>2</sub> nanotube arrays. *Nano Energy*, v. 57, p. 542–548, 2019.
- FUJISHIMA, A.; RAO, T.N.; TRYK, D.A. *Titanium dioxide photocatalysis*. [s.l.]: Elsevier, 2000.
- GAO, X.; ZHOU, B.; YUAN, R. Doping a metal (Ag, Al, Mn, Ni and Zn) on TiO<sub>2</sub> nanotubes and its effect on rhodamine B photocatalytic oxidation. *Environmental Engineering Research*, v. 20, n. 4, p. 329–335, 2015.
- GREEN, M. A. Solar cell fill factors: General graph and empirical expressions. *Solid State Electronics*, v. 24, n. 8, p. 788–789, 1981.
- KUMARAVEL, V.; SNEHAMOL, M.; BARTLETT, J.; SURESH, P.C. Photocatalytic hydrogen production using metal doped TiO<sub>2</sub>: A review of recent advances. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 244, p. 1021–1064, 2019.
- MARSCHALL, R.; WANG, L. Non-metal doping of transition metal oxides for visible-light photocatalysis. *Catalysis Today*, v. 225, p. 111–135, 2014.
- NI, M.; LEUNG, M.K.H.; LEUNG, D.Y.C; SUMATHY, K. A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO<sub>2</sub> for hydrogen production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 11, n. 3, p. 401–425, 2007.
- PUGA, M. L.; VENTURINI, J.; GUAGLIANONI, W.C.; RUWER, T.L.; WERMUTH, T.B.; BERGMANN, C.P. Aluminium-doped TiO<sub>2</sub> nanotubes with enhanced light-harvesting properties. *Ceramics International*, v.3, 2021.
- ROY, P.; BERGER, S.; SCHMUKI, P. TiO<sub>2</sub> nanotubes: Synthesis and applications. *Angewandte Chemie*, v. 50, n. 13, p. 2904–2939, 2011.
- VÁSQUEZ, G.C.; PECHE-HERRERO, M.A.; MAESTRE, D.; ALEMÁN, B.; RAMÍREZ-CASTELLANOS, J.; CREMADES, A.; GONZÁLEZ-CALBET, J.M.; PIQUERAS, J. Influence of Fe and Al doping on the stabilization of the anatase phase in TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry C*, v. 2, n. 48, p. 10377–10385, 2014.
- VENTURINI, J.; BONATTO, F.; GUAGLIANONI, W.C.; LEMES, T.; ARCARO, S.; ALVES, A.K.; BERGMANN, C.P. Cobalt-doped titanium oxide nanotubes grown via one-step anodization for water splitting applications. *Applied Surface Science*, v. 464, p. 351–359, 2019.

YAMAGUCHI, O.; MUKAIDA, Y. Formation and transformation of TiO<sub>2</sub> (anatase) solid solution in the system TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 72, n. 2, p. 330-333, 1989.

ZHAO, Y.; HOIVIK, N.; WANG, K. *Recent advance on engineering titanium dioxide nanotubes for photochemical and photoelectrochemical water splitting*. [s.l.]: Elsevier, 2016.