

## Crescimento de nanotubos de $\text{TiO}_2$ sobre ligas de Ti-Cu para aplicação em fotocatalise

Haroldo G. Oliveira (PG)\*, Raul S. Figueiredo (PG), Nathália C. Verissimo (PG), Rubens Caram Jr. (PQ), Rodnei Bertazzoli (PQ) e-mail: [haroldo\\_greg@yahoo.com.br](mailto:haroldo_greg@yahoo.com.br)

Faculdade de Engenharia Mecânica, UNICAMP, CP 6122, 13083-970 Campinas-SP

Palavras Chave: Liga  $\text{Ti}_{100-x}\text{Cu}_x$ , nanotubo de  $\text{TiO}_2$ , fotocatalise heterogênea.

### Introdução

Nanotubos de  $\text{TiO}_2$  tem sido preparados com íons e nanopartículas que, dependendo da concentração, atuam como dopantes e/ou co-catalisadores modificando a energia de *band gap*,  $E_{bg}$ , e promovendo a captura de elétrons fotogerados. Um dos métodos bastante empregados para obtenção de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  é a anodização eletroquímica de Ti puro e/ou ligas de Ti-M (M = Cu, Nb, Sn) em soluções contendo ânion fluoreto. Visando obter um controle da morfologia, comprimento e diâmetro e simultaneamente promover maior absorção da radiação visível, nanotubos de  $\text{TiO}_2$  foram preparados sobre ligas de  $\text{Ti}_{100-x}\text{Cu}_x$  ( $x = 0,1; 1$  e  $2$  (m/m)) por anodização em soluções contendo  $\text{NH}_4\text{F}$ .

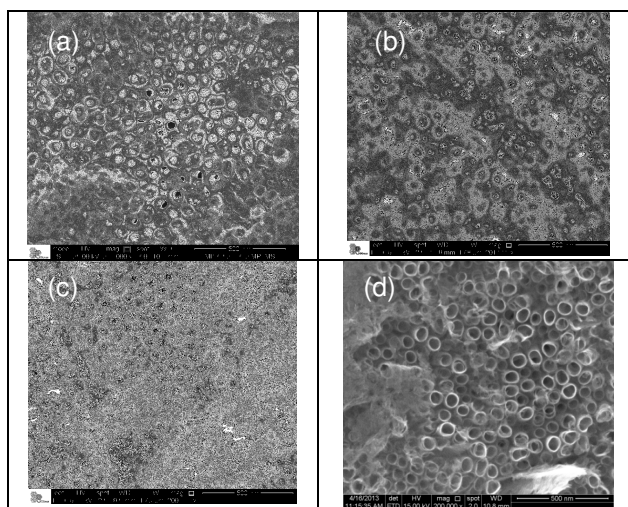
### Resultados e Discussão

Amostras de Ti puros e liga  $\text{Ti}_{100-x}\text{Cu}_x$  ( $x = 0,1; 1$  e  $2$ ) foram utilizadas como substratos para o crescimento de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  por anodização. A liga foi preparada utilizando placas de Ti e Cu, previamente decapadas e limpas, fundidas em forno de fusão a arco e homogeneizadas a  $950^\circ\text{C}$  por 12 h. A anodização das amostras foi realizada em soluções de etilenoglicol contendo  $\text{NH}_4\text{F}$  0,25 % (m/m) e 10 % de  $\text{H}_2\text{O}$  (m/m) e rampa de  $2 \text{ V min}^{-1}$  até alcançar o potencial de 20 V permanecendo por 2 h sob agitação constante. As densidades de corrente observadas no crescimento de filmes de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  (área de  $1 \text{ cm}^2$ ) sob potencial constante, 20 V, foram aproximadamente 0,8; 0,9; 1,0 e  $1,1 \text{ mA cm}^{-2}$  utilizando os substrato Ti,  $\text{Ti}_{99,1}\text{Cu}_{0,1}$ ,  $\text{Ti}_{99}\text{Cu}_1$  e  $\text{Ti}_{98}\text{Cu}_2$ , respectivamente.

As análises de microscopia eletrônica de varredura, Fig. 1, revelaram que os nanotubos de  $\text{TiO}_2$ , com diâmetro de 50-100 nm, estão uniformemente distribuídos sobre a superfície dos substratos. Imagens de *cross-section* demonstraram que os nanotubos de  $\text{TiO}_2$  sobre o substrato de Ti apresentam espessura média ao redor de 400 nm enquanto que sobre a liga de  $\text{Ti}_{98}\text{Cu}_2$ , 700 nm.

Análises de difração de Raio X dos filmes de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  crescidos em todos os substratos revelou, após calcinação a  $400^\circ\text{C}$ , a presença de anatase (pico em  $2\theta$  25,3). Somente a amostra  $\text{TiO}_2|\text{Ti}_{98}\text{Cu}_2$  apresentou um pico característico de  $37^\circ$

$\text{Cu}_2\text{O}$  em  $2\theta$  52,2. A temperatura de transição da fase anatase-rutilo foi reduzida nas ligas  $\text{Ti}_{100-x}\text{Cu}_x$ .



**Figura 1.** MEV para os eletrodos nanotubos de  $\text{TiO}_2$  crescidos sobre os substratos de Ti (a),  $\text{Ti}_{99,1}\text{Cu}_{0,1}$  (b),  $\text{Ti}_{99}\text{Cu}_1$  (c) e  $\text{Ti}_{98}\text{Cu}_2$  (d).

O comprimento de onda relacionado à  $E_{bg}$  das amostras de  $\text{TiO}_2|\text{Ti}$  e  $\text{TiO}_2|\text{Ti}_{100-x}\text{Cu}_x$  foi avaliado por espectroscopia de reflectância difusa. A amostra de  $\text{TiO}_2|\text{Ti}$  apresentou absorção de energia de comprimento de onda de 380 nm enquanto as de  $\text{Ti}|\text{Ti}_{100-x}\text{Cu}_x$  com  $x = 0,1; 1$  e  $2$  apresentaram absorção de 460, 460 e 560 nm, respectivamente.

### Conclusões

Nanotubos de  $\text{TiO}_2$  crescidos sobre as ligas de  $\text{Ti}_{100-x}\text{Cu}_x$  apresentaram maior comprimento e maior estabilidade térmica da fase anatase que aqueles preparados sobre o substrato de Ti bem como o deslocamento da borda de absorção para comprimento de onda visível.

### Agradecimentos

Ao Laboratório de Metalurgia Física e Solidificação da FEM-UNICAMP, Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), CNPq e à FAPESP.

<sup>1</sup> Macak, J. M.; Tsuchiya, H.; Ghicoy, A.; Yasuda, K.; Hahn, R.; Bauer, S. e Schmuki, P. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2007**, 11, 3.

<sup>2</sup> Mor. G. K.; Varghese, O. K.; Wilke, R. H. T.; Sharma, S.; Shankar, K.; Latempa, T. J.; Choi, K. e Grimes, C. A. *Nano Lett.* **2008**, 8, 1906.