

## Produção e caracterização de arranjos de nanotubos de TiO<sub>2</sub> dopados com Cu e Ru

Luciana S. Derami\*, Mara A. R. de Andrade, Raul S. Figueiredo, Rodnei Bertazzoli.

### Resumo

Na área de materiais para processos de eletrocatalise, destacam-se as ligas metálicas com filmes de óxidos semicondutores crescidos na forma de nanotubos utilizados como fotoeletrodos. Ligas de titânio contendo cobre e rutênio foram preparadas utilizando um forno a arco voltáico e os lingotes foram forjados até o diâmetro de (10 mm). As amostras foram homogeneizadas e cortadas na transversal do comprimento do tarugo forjado. Os arranjos de nanotubos foram crescidos através da anodização das ligas em meio aquoso contendo ácido fluorídrico sendo os filmes de óxido nanoestruturados submetidos a um tratamento térmico para a cristalização. As técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), de difratometria de raios-X (DRX) e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) foram usadas para a caracterização da morfologia e das fases presentes do TiO<sub>2</sub>. A fotoatividade da camada semicondutora foi avaliada utilizando a técnica de voltametria linear de varredura de potencial com e sem a incidência de radiação de amplo espectro. A adição de Cu e de Ru ao Ti propiciou uma absorção mais ampla da radiação pelos arranjos de nanotubos nos ensaios de fotoatividade.

### Palavras-chave:

Ligas de Ti e Ru, nanotubos de TiO<sub>2</sub>, fotocatalise heterogênea.

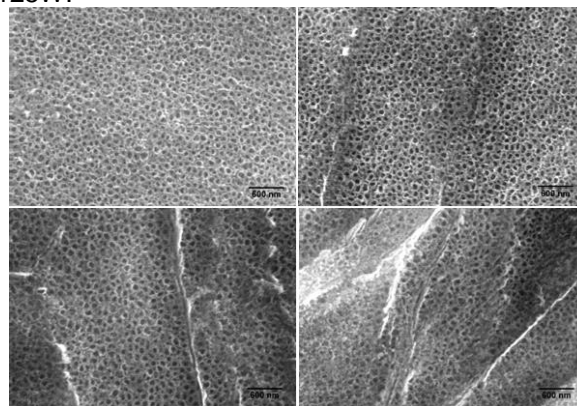
### Introdução

O TiO<sub>2</sub> continua sendo um dos semicondutores mais estudados e usados em processos de fotocatalise heterogênea, desde a sua utilização para a fotodecomposição da água e geração de hidrogênio em 1972 por Fujishima e Honda<sup>1</sup>. No entanto, a energia intrínseca de "band gap" do TiO<sub>2</sub> (3,2 eV para anatase e 3,0 eV para rutilo) limita a sua absorção à região do UV do espectro solar. Além disso, os elétrons e lacunas fotoinduzidas tendem à recombinação, reduzindo assim a eficiência quântica. Uma das estratégias para a redução da taxa de recombinação e ampliação do espectro de absorção para a região da luz visível é a dopagem do TiO<sub>2</sub> com metais de transição. Nesse sentido, esse trabalho adota uma estratégia inovadora que substitui as longas rotas de dopagem dos arranjos de nanotubos de TiO<sub>2</sub> por via úmida, pela anodização das ligas Ti-Cu e Ti-Ru, para a produção direta de uma superfície composta por TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>x</sub>O (x = 1 ou 2) e TiO<sub>2</sub>/RuO<sub>2</sub>.

### Resultados e Discussão

As ligas foram preparadas de modo a obter as proporções de Ti-Cu (1,0; 2,0; 5,0% m/m) e Ti-Ru (2,0 e 5,0% m/m) utilizando um forno de fusão a arco voltáico e posteriormente tratadas termicamente a 1000°C durante 12 horas para homogeneização da composição. A técnica de fluorescência de Raios-X foi usada para confirmação da composição das ligas. As ligas preparadas foram deformadas por forjamento rotativo para obtenção de cilindros com diâmetro de 10 mm. As amostras foram cortadas, polidas e desengraxadas em álcool isopropílico sob sonicação por 10 minutos. Na sequência, foram anodizadas a 20V por 1 hora em solução 0,5% de HF. As imagens obtidas são mostradas na **figura 1**. Após o tratamento térmico de 1 h a 450 °C, o DRX mostrou a prevalência da fase anatase do TiO<sub>2</sub>, assim como o XPS identificou a dopagem dessa fase por Cu<sub>2</sub>O. As fotocorrentes foram obtidas em célula de três eletrodos,

sendo uma placa de platina usada como contra-eletrodo e os potenciais foram medidos em relação a um eletrodo de referência de Ag/AgCl em KCl saturado. Os resultados mostraram que a camada nanoestruturada de TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>2</sub>O comporta-se tanto como semicondutor tipo *n* como tipo *p* quando iluminada por uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125W.



**Figura 1.** Imagens de MEV das camadas de nanotubos de TiO<sub>2</sub> obtidas mediante anodização com solução de 0,5% de HF e duração de 1 hora das ligas: a)Ti-Cp, b) Ti-1%Cu , c)Ti-2%Cu e d) Ti-5%Cu.

### Conclusões

A anodização de ligas de Ti contendo metais de transição produz arranjos de nanotubos de TiO<sub>2</sub> já dopados com o óxido do metal de transição, evitando processos posteriores de dopagem por via úmida. No caso das ligas de Ti-Cu, a camada anodizada é composta de TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>2</sub>O. No ensaio de polarização sob iluminação, os resultados mostraram que a superfície obtida pode ser usada tanto como fotoanodo quanto como fotocátodo em processos de fotocatalise heterogênea. Os trabalhos relacionados às ligas de Ti-Ru ainda estão sendo desenvolvidos.

<sup>1</sup>FUJISHIMA, Akira; HONDA, Kenichi. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. Nature, [s.l.], v. 238, n. 5358, p.37-38, 7 jul. 1972. Nature Publishing Group.