

1. INTRODUÇÃO

O dióxido de titânio tem sido cada vez mais estudado, não só por apresentar estabilidade e biocompatibilidade, mas também por ser um material muito promissor, por exemplo, no campo de células solares e fotocatalise. Contudo, devido a energia de gap elevada (~3.2 eV), sua utilização é limitada apenas a 5% do espectro solar ($\lambda > 380\text{nm}$, correspondendo a região UV), segundo Siuzdak et al. Desta forma, é de grande interesse o processo de dopagem destas nanoestruturas, de modo que existam estados de energia disponíveis para melhorar a sua aplicabilidade.

2. OBJETIVO

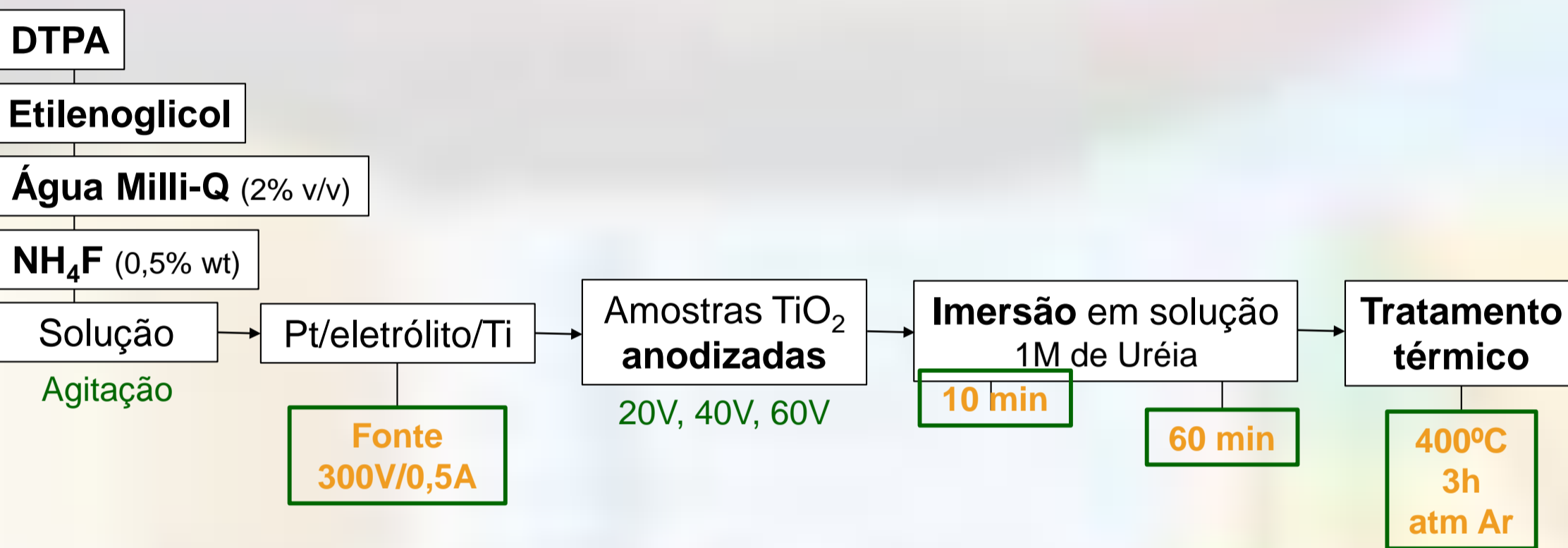
Esse trabalho tem como objetivo sintetizar e caracterizar nanotubos de TiO₂ dopados com nitrogênio, além de avaliar tanto suas fases formadas, quanto sua estrutura eletrônica.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1. Materiais

Neste trabalho foram utilizadas folhas de titânio metálico CP, grau 2, com espessura de 0,15mm, e folha de platina 99,99% (Goodfellow). Para a solução de anodização foram utilizados os reagentes Etilenoglicol PA (Synth), NH₄F (Neon) e DTPA (99,9% Sigma).

3.2. Síntese



4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Síntese dos nanotubos

O processo de anodização consiste na imersão de dois eletrodos em um meio eletrolítico (Figura 1), no qual a aplicação de tensão (potencionstático) ou corrente (galvanostático) constantes, produzem uma camada de óxido nanoestruturado sobre a folha de titânio. Foram fabricadas amostras em triplicata para cada tensão (20V, 40V, 60V).

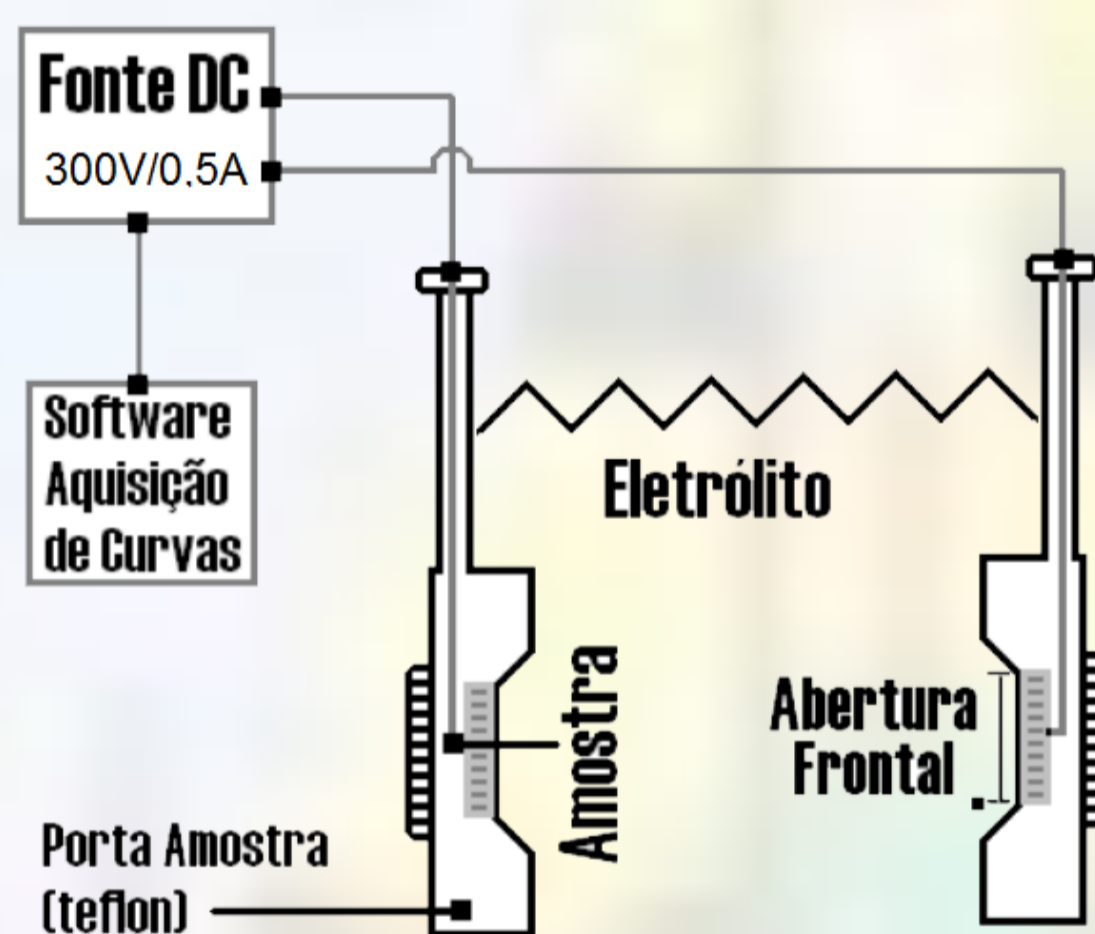


Figura 1. Esquemática da célula eletrolítica para anodização, vista lateral.

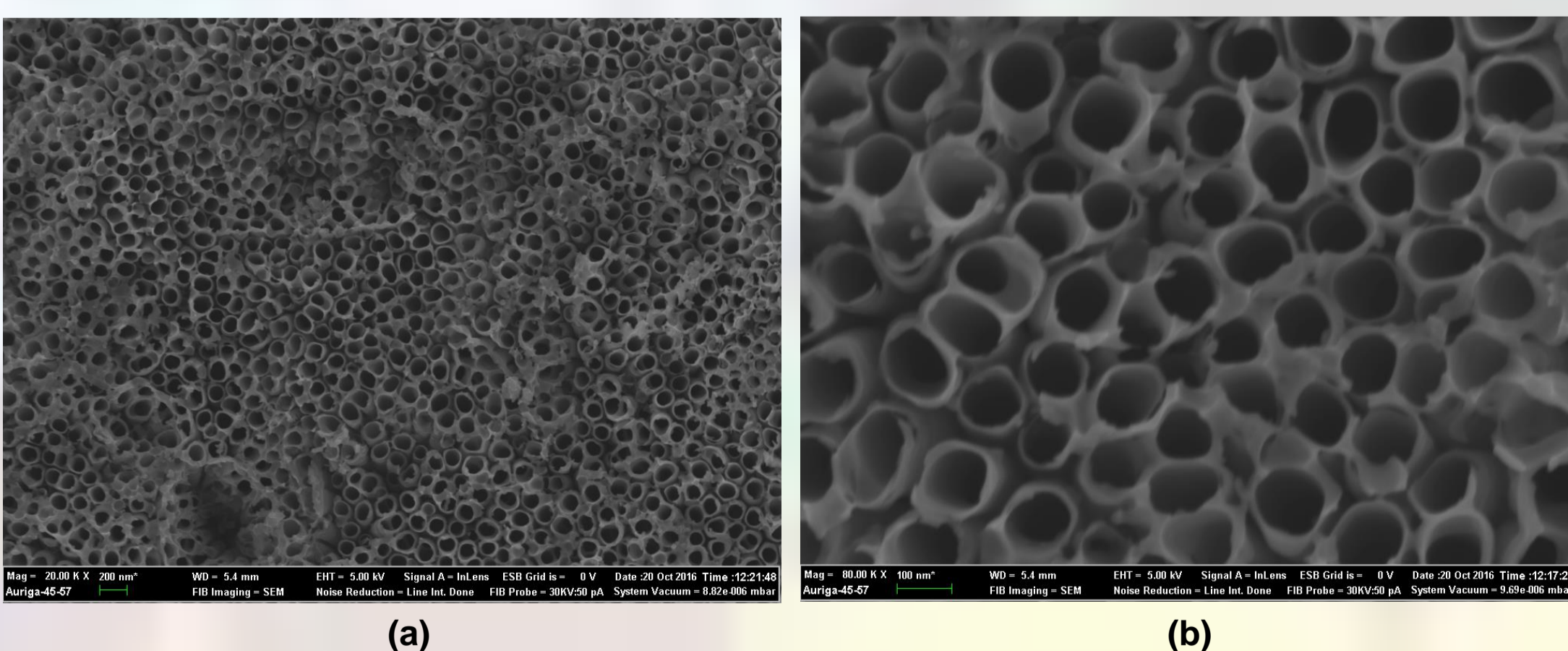


Figura 2. Imagem obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura de uma amostra de titânio anodizada em 60V por 1h, (a) com aumento de 20k e (b) de 80k vezes.

Na Figura 2, observa-se a presença de nanotubos de TiO₂ altamente organizados, sem a presença de uma camada passiva na superfície. Essa camada usualmente está presente em amostras obtidas em processos de anodização sem o uso de DTPA no eletrólito. As amostras de 20V, 40V e 60V apresentaram um diâmetro médio de 34, 51 e 63nm respectivamente, e espessura média de 7 μm .

Após a anodização, três amostras foram utilizadas como referência, enquanto as outras foram imersas em uma solução de 1M de uréia, sendo três delas banhadas por 10min e as outras três por 60min. Em seguida, todas as amostras foram tratadas termicamente em 400°C por 3h em atmosfera de Argônio.

4.2. Caracterização

O espectro Raman (Figura 3) para as amostras de titânio anodizadas, apresentaram bandas características da fase anatase, sendo elas 639, 517 e 392 cm⁻¹, assim como o pico intenso em 146 cm⁻¹. Este comportamento é semelhante para todas as amostras analisadas.

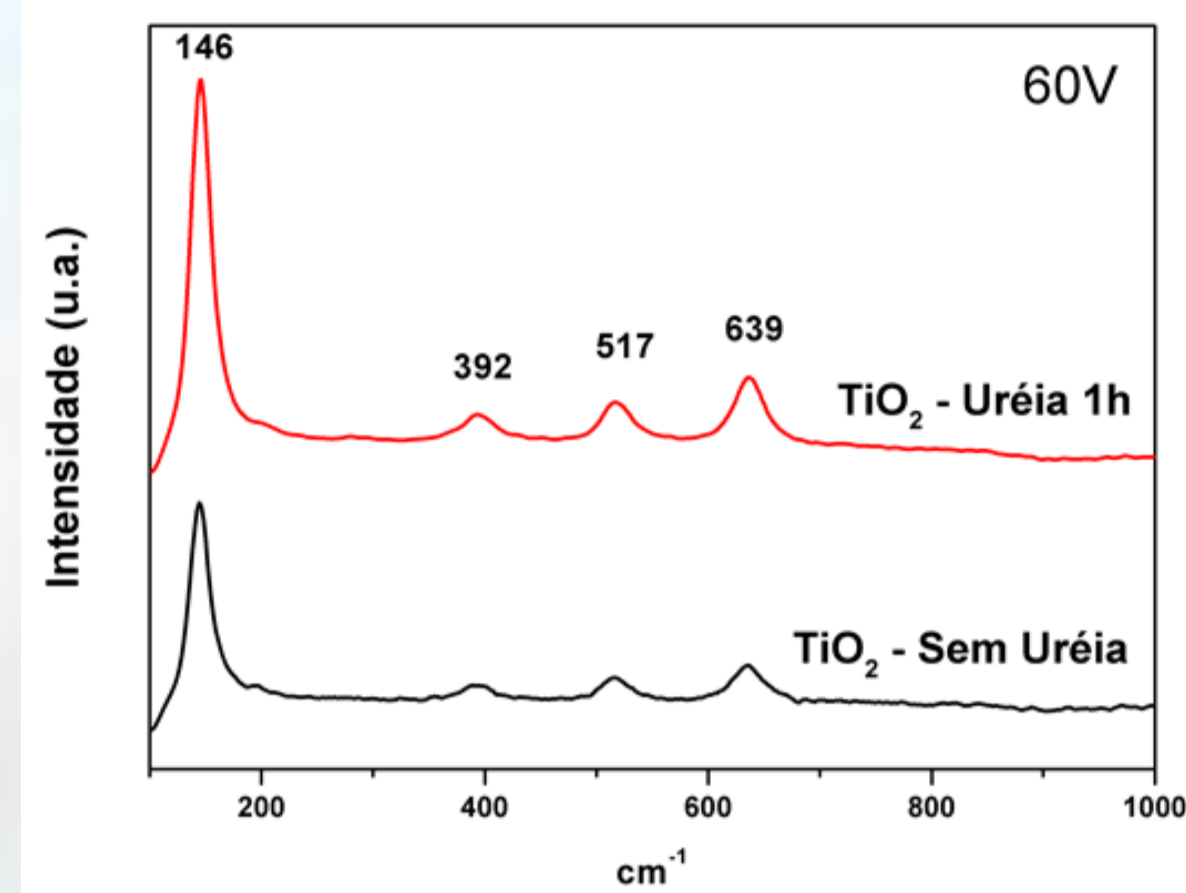


Figura 3. Espectro Raman de amostras anodizadas em 60V/1h com e sem imersão em uréia.

Para analisar a cristalinidade e as fases presentes, foram realizadas medidas de DRX nas amostras tratadas termicamente. Nestes difratogramas é possível verificar o efeito de dopagem, com a existência de duas fases cristalinas na amostra anodizada em 60V e imersa por 1h, apresentadas na Figura 4.

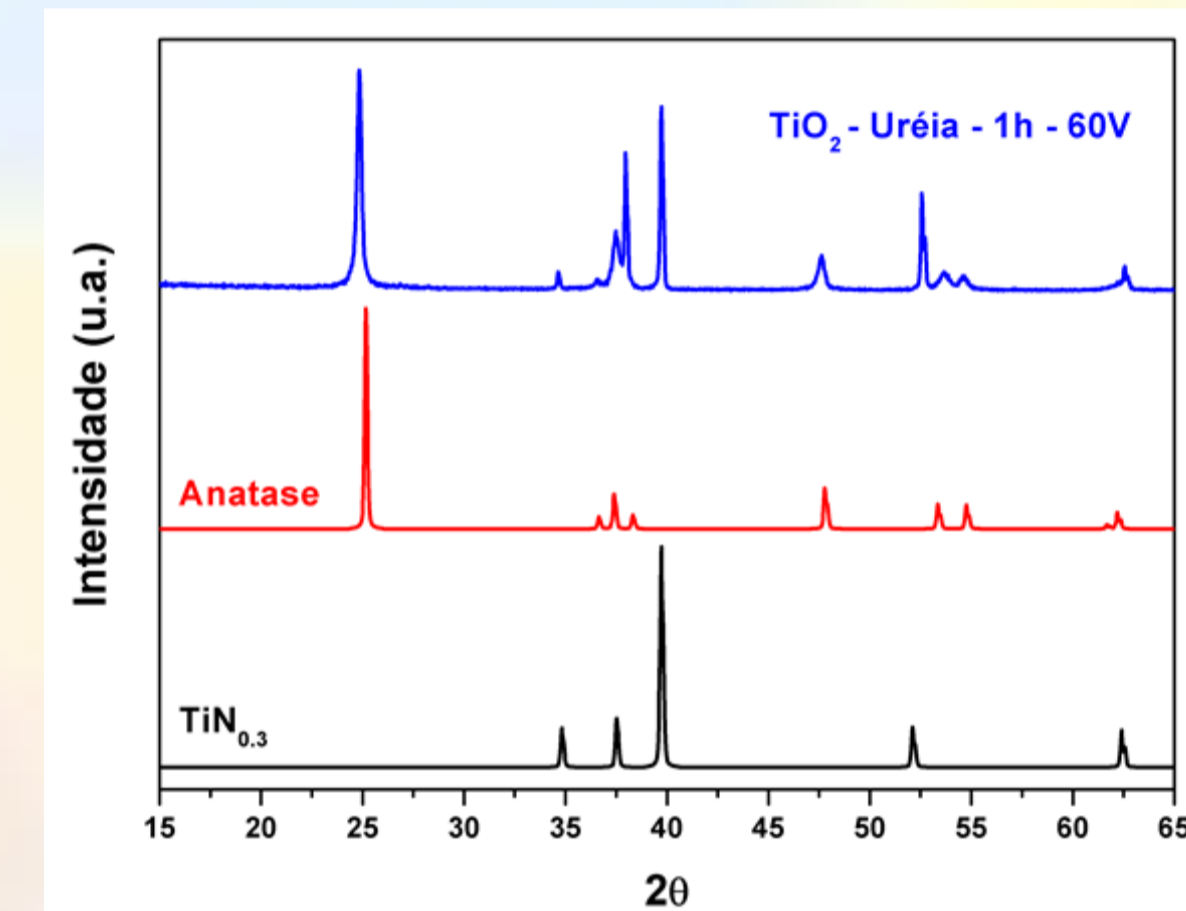


Figura 4. Comparação entre os difratogramas de raios X (DRX) da amostra de 60V/1h com o da fase anatase e do TiN_{0,3}.

O comparativo mostra a sobreposição das fases presentes, onde pode-se constatar não só a presença da fase anatase, como também é possível observar uma segunda fase (TiN_{0,3}) na estrutura dos nanotubos.

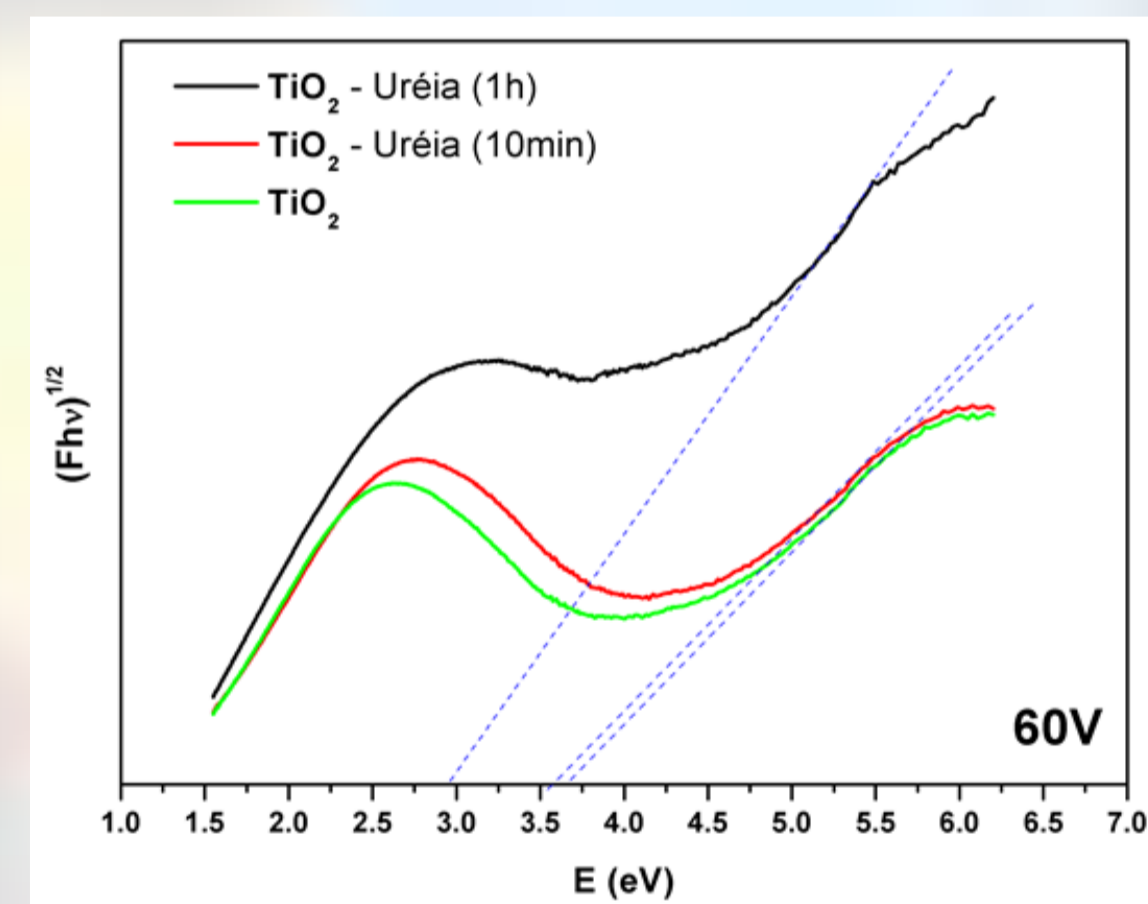


Figura 5. Espectroscopia por refletância difusa para as amostras anodizadas em 60V.

Na figura 5, são apresentadas as curvas de refletividade difusa (modelo de Kubelka – Munk) para as todas amostras de 60V. O gap intrínseco pode ser determinado pelas linhas tangentes ao ponto de inflexão, que interceptam a linha de energia de fótons. Para a amostra em questão sem a presença de uréia, pode-se observar uma energia de gap (E_g) de ~3.7eV. Quando submetido ao tratamento com uréia, esse valor decresce até 2,97eV. Os valores de E_g obtidos para todas as amostras estão sumarizados na Tabela 1.

Amostra	IMERSO (60 min)	IMERSO (10 min)	REFERÊNCIA
20V	3.2	3.71	3.7
40V	3.14	3.6	3.65
60V	2.97	3.6	3.64

Tabela 1. Valores de E_g de acordo com o modelo de Kubelka-Munk.

5. CONCLUSÕES

Uma estratégia de dopagem eletroquímica foi proposta para formar nanotubos dopados com nitrogênio. Após o tratamento térmico, as amostras apresentaram uma fase cristalina anatase em termos de espectroscopia Raman. Como mostrado pelos difratogramas, foi constatado a presença de uma fase TiN_{0,3}. Finalmente, as amostras tratadas por imersão em solução de uréia apresentam uma diminuição do valor E_g (2,97eV), em comparação as amostras não imersas, onde E_g (3,7eV), o que indica a incorporação de nitrogênio na estrutura cristalina do TiO₂.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o suporte do CNPq, da CAPES e da UFRGS.