

1. INTRODUÇÃO

O dióxido de titânio (TiO₂) é um dos óxidos de metais de transição mais importantes, apresenta propriedades físicas e químicas notáveis que possibilitam seu uso em várias aplicações. A maioria delas está relacionada com as suas propriedades ópticas de absorção de raios UV, principalmente provindos da luz solar, entre elas a fotocatalise e o efeito fotovoltaico. No caso da aplicação em materiais de fotocatalise, uma grande área de superfície específica é crucial para o aumento da atividade fotocatalítica, assim como uma dispersão uniforme dos metais adsorvidos e compostos organometálicos. Sendo assim, a fabricação de TiO₂ com morfologia em escala nanométrica é de grande interesse. Os nanotubos de carbono dopados com Nitrogênio (NTCN) possuem uma larga área de superficial, alta condutividade elétrica e armazenagem de elétrons. Em comparação com nanotubos de carbono simples, eles são menos hidrofóbicos, mais reativos e possuem melhores propriedades eletroquímicas que podem aprimorar a performance fotocatalítica do TiO₂ e possibilitar o seu uso em muitas áreas, como a obtenção de energia sustentável e a prevenção da poluição ambiental. Dentre os inúmeros processos utilizados para a síntese de nanopartículas sobre nanotubos de carbono, o método de *atomic layer deposition* (ALD) apresenta a maneira mais eficaz e de melhor controle para o revestimento dos nanotubos.

2. OBJETIVO

- Análise do ponto de vista morfológico dos efeitos da deposição por *atomic layer deposition* de TiO₂ em nanotubos de carbono dopados com Nitrogênio.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os nanotubos de carbono foram sintetizados em um reator de CVD (*chemical vapor deposition*) de leito fixo horizontal, utilizando como substrato um wafer de silício contendo uma camada fina de ferro como catalisador. O substrato foi acomodado no meio do tubo de quartzo do reator sob o fluxo de argônio, quando a temperatura de 900°C é atingida, o tubo é preenchido com hidrogênio durante 2 minutos e então a Acetonitrila (precursor de carbono e nitrogênio) é introduzida e segue o borbulhamento durante os 30 minutos seguintes. O resfriamento da amostra ocorre naturalmente, apenas sob o fluxo de Argônio. O revestimento dos nanotubos é feito por ALD. Isopropóxido de Titânio (aquecido a 60°C) é utilizado como precursor e água deionizada (temperatura ambiente) como agente oxidante. O reator foi mantido à 250°C sob pressão da ordem de 1 mbar, o precursor e a água foram introduzidos por um fluxo de argônio. Cada ciclo foi constituído da seguinte sequência: pulso de 500ms de TIP; 1 segundo de purga; pulso de 600ms de água, 1 segundo de purga. Antes da retirada do reator, as amostras foram mantidas em atmosfera de nitrogênio por cerca de 1h para que resfriassem completamente.

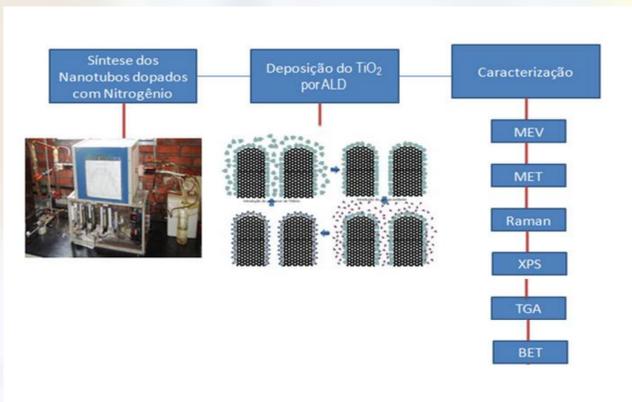


Figura 1 – Fluxograma do procedimento experimental adotado neste trabalho.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os NTCN utilizados no experimento possuem em média uma altura de 90µm e um diâmetro de 35nm. É possível perceber a grande variação de diâmetros e de números de paredes, mas todos tem em comum a forma “bamboo-like”. As análises de XPS foram utilizadas para identificar quais os defeitos presentes na estrutura, a quantidade e a incorporação dos heteroátomos. O conteúdo estimado para N, O e C, respectivamente, foi de 2.12, 1.05 e 96.82%.

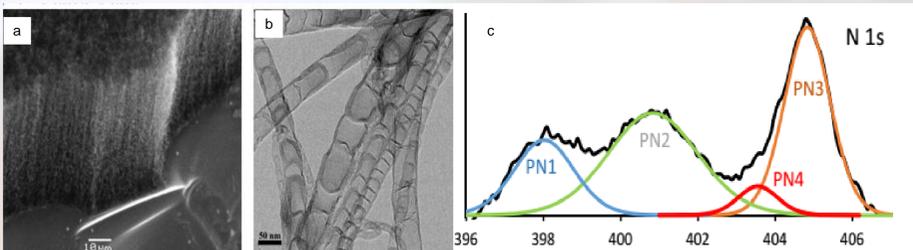


Figura 2 – Imagens de (a) MEV e (b) MET da estrutura dos NTCN e (c) espectro XPS, na região N 1s (onde a banda é decomposta em 4 picos).

A presença de defeitos nos NTCN foi analisada por meio da análise por Raman. O pico “D” é mais alto e alargado, o que indica a presença de uma variedade de defeitos, ocorre também uma redução acentuada do pico G’ devido ao menor ordenamento a longo alcance. Isso se deve possivelmente à presença do átomo de N distribuído por toda a rede. A análise Raman também foi utilizada como uma forma rápida para identificar a presença do TiO₂ através do pico mais intenso da fase anatase, uma vez que nenhum pico de rutila foi identificado. TiO₂ foi visível com 200 e 100 ciclos. A partir disto, foi fixado em 200 ciclos nas deposições por ALD em todas as amostras subsequentes.

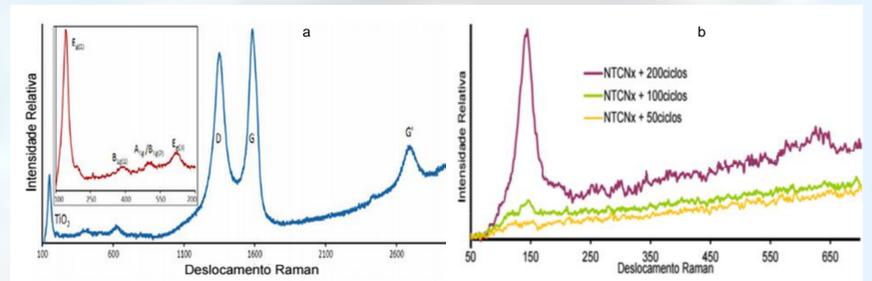


Figura 3 – (a) Espectro Raman dos NCNT mostrando os 3 picos principais (D,G,G’) e o pico de TiO₂, em destaque os picos de anatase (TiO₂) após a deposição durante 200 ciclos (b) Análise do pico de anatase, após a deposição por ALD durante 50, 100 e 200 ciclos.

A Figura 4. mostra as amostras de NTCN revestidas por TiO₂ após a deposição por ALD (200 ciclos) e um tratamento térmico. Os nanotubos na figura “a” estão totalmente recobertos e apresentam alta densidade de partículas de TiO₂. A distribuição foi uniforme e não foi identificado TiO₂ amorfo. Nas figuras “b” e “c” é possível perceber que as partículas possuem tamanhos e formas uniformes. A figura “d” mostra a distribuição de diâmetro das partículas, em média de 7 a 8 nm.

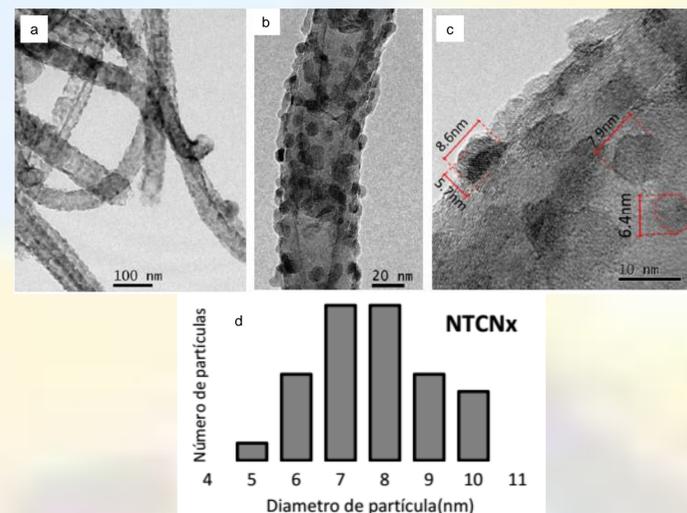


Figura 4 – (a), (b) (c) Imagens de MET dos NTCN após a deposição de TiO₂ por ALD (200 ciclos) e tratamento térmico (d) histograma de distribuição do diâmetro das partículas.

A estabilidade térmica e as condições de perda de massa oxidativa dos compostos de NTCN e NTCN/TiO₂ foram avaliadas por TGA. O ponto de combustão encontrado dos NTCN puros foi de 558°C e não foi encontrado resíduo de catalisador. Para as amostras NTCN/TiO₂ houve uma pequena perda de peso (cerca de 2%) até os 100°C, o que aponta a adsorção de água nas superfícies de TiO₂ e o ponto de combustão encontrado foi de 541°C. A fração de massa de TiO₂ encontrada foi de 47%, levando em conta a proporção entre a massa residual e a massa após a desidratação.

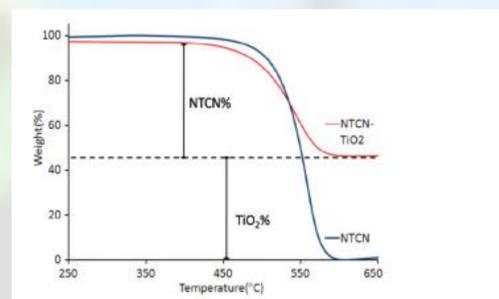


Figura 5 – TGA das amostras NTCN e NTCN/TiO₂. (Relação entre Carbono- TiO₂, já que a densidade dos NTCN é muito pequena).

A análise da área superficial das amostras de NTCN e NTCN/TiO₂ foi feita por BET. Para estimar o quanto a área dos nanotubos foi aumentada com a presença das partículas, foi calculada a área superficial por grama de nanotubo, utilizando os dados da análise de TGA. O resultado final foi um aumento de 20% em relação à superfície dos NTCN puros.

Tabela 1 – Área superficial das amostras de NTCN e NTCN/TiO₂ (m²/g)

NCNT	440.8
NCNT-TiO ₂	278.8
NCNT-TiO ₂ / % of NCNT	529.2

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi possível demonstrar que a deposição de TiO₂ por ALD em Nanotubos de Carbono dopados com Nitrogênio é um método eficiente para a síntese de nanopartículas com distribuição uniforme, alta cristalinidade e forma regular. A pequena, mas bem distribuída concentração de átomos dopados, promove um crescimento 2D que favorece a formação de partículas. A densidade dos NTCN foi consideravelmente aumentada por uma fração elevada do óxido e, ao mesmo tempo, a área superficial individual também foi aumentada. Este é um resultado promissor, especialmente para a aplicação em fotocatalise, onde a área superficial é mais importante que a quantidade total de catalisador.

6. AGRADECIMENTOS

O autor agradece o suporte do CNPq e da UFRGS para a realização deste trabalho.