

### Introdução

Nanoestruturas altamente ordenadas e auto organizadas como nanoporos e nanotubos (NT's) têm sido obtidas por meio da anodização de metais de transição como Al, Ti, Zr, Nb, Fe e Ta. Esses nanomateriais têm atraído muita atenção devido às suas diversas possibilidades de aplicações em fotoeletrolise, fotólise e decomposição de compostos orgânicos. Existem duas configurações geométricas para a síntese de NT's de TiO<sub>2</sub> e Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: aderidos e soltos do substrato metálico.

O desenvolvimento de sistemas que utilizem energia renovável apresentam-se como uma alternativa para a substituição dos tradicionais combustíveis fósseis. Dos diferentes sistemas possíveis, o hidrogênio (H<sub>2</sub>) surge como o combustível do futuro. Seu alto poder de combustão e a possibilidade de utilizá-lo em células a combustível convertendo energia química em energia elétrica e obtendo água como resíduo, coloca-o em um patamar estratégico. Para esse trabalho, nós apresentaremos a metodologia de produção dos NT's de TiO<sub>2</sub> e Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> por meio de um processo de anodização. Além disso, o método de controle da aderência com o substrato foi elucidado nesse trabalho. Como sonda para avaliarmos a atividade fotocatalítica desses materiais, utilizou-se a produção de H<sub>2</sub> por *water splitting* (fotogeração de hidrogênio pela quebra da molécula da H<sub>2</sub>O).

### Métodos Experimentais

#### Preparação dos Nanotubos

##### • Ti Metálico → TiO<sub>2</sub> NT's

Os nanotubos (NT's) de TiO<sub>2</sub> foram produzidos pelo processo de anodização: Um disco de Ti (99.6%) foi anodizado em uma solução de etilenoglicol contendo 0.25 wt% de NH<sub>4</sub>F + 2 vol% H<sub>2</sub>O a 60V por 30 minutos [1, 2].

Durante o processo de anodização, obtém-se as seguintes reações no cátodo, Pt, e no ânodo, Ti, respectivamente:



Figura 2. Discos de Titânio

##### • Ta Metálico → Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> NT's

A produção de NT's de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foi realizada a partir da anodização de uma folha de Ta (99.99%) a 55V por 30 min em uma solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> contendo 1 vol% HF + 4 vol% H<sub>2</sub>O [3]. Para o tântalo, o processo de formação dos nanotubos deu-se pelas reações oxidativas abaixo:



Figure 3. Folhas de Tântalo

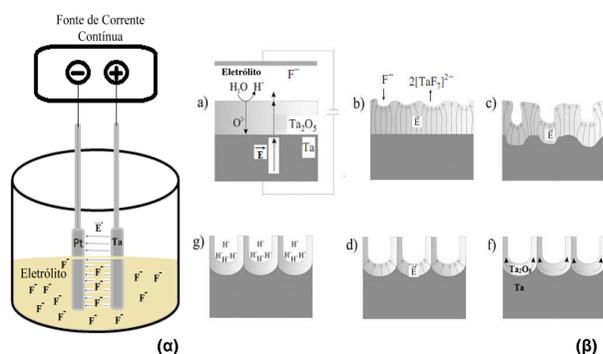
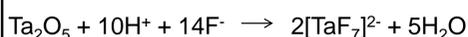


Figure 4. (a) Processo de Anodização de um substrato de Ta. (b) Processo de Formação do óxido (a), e o subsequente crescimento dos tubos (b) → (f)

Foram produzidos dois diferentes conjuntos de NT's (TiO<sub>2</sub> e Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Em ambos os casos, o método utilizado para retirar os nanotubos do substrato metálico foi muito similar:

i) NT's soltos do substrato metálico - (*free-standing* NT's):

Para a produção dos *free-standing* NT's de TiO<sub>2</sub>, imergiu-se a amostra recém anodizada em acetona P.A a fim de retirar os nanotubos do substrato. Já para os NT's de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, jateou-se água deionizada com uma piceta para efetuar a retirada das nanoestruturas.

ii) NT's fixos ao substrato metálico:

Nanotubos aderidos foram preparados somente pelo controle do eletrólito:

- Concentração de Flúor e Água;
- Temperatura do eletrólito.

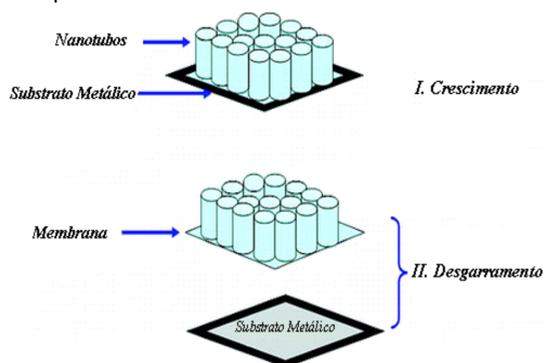


Figura 5. Crescimento dos nanotubos(I) seguido pelo desgarramento do substrato metálico(II) - (processo de *free-standing*)

### Caracterização dos NT's de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e TiO<sub>2</sub>

A morfologia dos NT's de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e TiO<sub>2</sub> foi determinada por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

### Quantificação do H<sub>2</sub>

A fotogeração de hidrogênio pela quebra da molécula da H<sub>2</sub>O (*water splitting*) foi realizada em um reator fotoquímico de quartzo. Como fonte de luz, foi utilizado um simulador solar de 400 W Xe/Hg. O reator foi preenchido com 40 mL de uma solução de metanol/água (30%). Para o caso dos *free-standing*, utilizamos 0.04 g de NT's. Para os aderidos, foi utilizado uma área de 3,14cm<sup>2</sup>. A quantificação da produção de H<sub>2</sub> foi computada por cromatografia gasosa (CG).

### Resultados e Discussões

#### Microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos nanotubos fixos ao substrato metálico e NT's *free-standing*

A partir do controle das variáveis originadas pelo processo de fabricação dos NT's: tempo de anodização, temperatura e voltagem, nós obtemos como única fonte de diferenciação o fato das estruturas estarem, ou não, fixas aos seus substratos de origem.

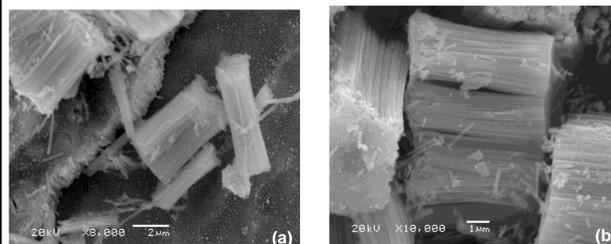


Figura 6. (a) Imagem de MEV dos NT's de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> fixos ao substrato, e (b) imagem de MEV dos *free-standing* NT's de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

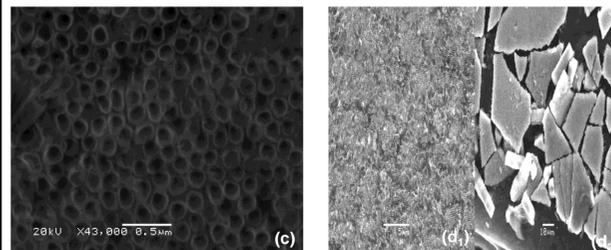


Figura 7. (c) Imagem de MEV dos NT's de TiO<sub>2</sub> fixos ao substrato, e (d) imagem de MEV dos *free-standing* NT's de TiO<sub>2</sub>: (d<sub>1</sub>) vista superior e (d<sub>2</sub>) placas soltas de NT's de TiO<sub>2</sub> após um corte de secção transversal.

### Comparação da atividade catalítica entre nanotubos de TiO<sub>2</sub> e Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Figura 8. O gráfico apresenta a atividade fotocatalítica para a produção de hidrogênio de NT's aderidos de TiO<sub>2</sub> e Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> produzidos por anodização.

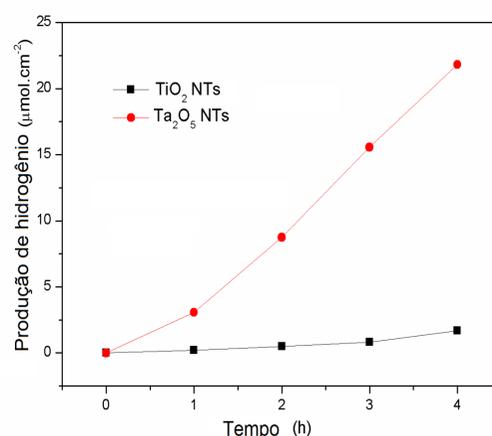
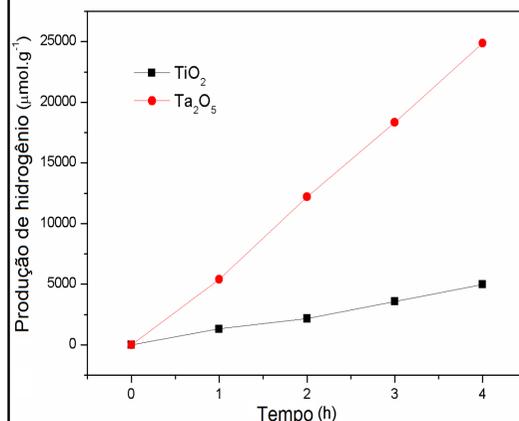


Figura 9. O gráfico apresenta a atividade fotocatalítica para a produção de hidrogênio de NT's *free-standing* de TiO<sub>2</sub> e Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> preparados por anodização. [5]



Os gráficos mostram a comparação entre a atividade fotocatalítica para os NT's de TiO<sub>2</sub> e Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Em ambos os casos, aderidos e soltos, os NT's de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> apresentam uma maior atividade para a produção de hidrogênio do que os de TiO<sub>2</sub>. [5]

### Conclusão

- NT's de TiO<sub>2</sub> e Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foram produzidos com sucesso pelo método de anodização descrito;
- NT's *free-standing* e aderidos foram facilmente controlados pela solução eletrolítica;
- Os NT's de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> apresentam maior atividade catalítica que os NT's de TiO<sub>2</sub> em ambos os casos: *free-standing* e aderidos.

### Referências

1. Q. Zheng, H. Kang, J. Yun, J. Lee, J. H. Park, S. Baik, ACS Nano, (2011).
2. J. H. Park, T. Lee, M. Kang, ChemComm, 2867 (2008).
3. J. E. Barton, C. L. Stender, P. Li, T. W. Odom, Journal of Materials Chemistry, 19, 4896, (2009).
4. N. K. Allam, X. J. Feng, C. A. Grimes, Chemistry of Materials, 20, 6477, (2008).
5. R. V. Gonçalves et al, ChemSusChem 2011, Submitted.