



VI WORKSHOP Química Inorgânica

Das Macromoléculas aos Pontos Quânticos

06 a 08 de Novembro | Evento Nacional

Influência do tempo de tratamento térmico nas propriedades morfológicas e eletroquímicas de eletrodos de NTTiO_2

Jefferson da Silva Cunha¹(PG)*, Bianca Victória Nunes Fonseca¹(IC), Neila de Almeida Braga¹(PQ)

* jefferson.cunha@ufam.edu.br

¹ Universidade Federal do Amazonas, UFAM, Manaus - AM, Brasil.

Palavras Chave: NTTiO_2 , Eletroquímica, Morfologia.

Introdução

A crescente demanda por tecnologias avançadas nas áreas de eletrônica, energia e catálise tem impulsionado a pesquisa e o desenvolvimento de novos materiais com propriedades otimizadas¹. Entre esses materiais, os nanotubos de dióxido de titânio (NTTiO_2) destacam-se pela sua versatilidade e propriedades eletroquímicas. Quando crescidos em substratos de titânio, o nanotubos aumentam a área superficial do material, gerando uma maior relação superfície-volume, o que resulta em propriedades distintas em comparação ao TiO_2 convencional. Com estruturas cilíndricas ocas na escala nanométrica, compostas por átomos de titânio e oxigênio, os NTTiO_2 têm um potencial significativo para aplicações em dispositivos eletroquímicos, como sensores, baterias e células solares, devido às suas características únicas de superfície e estrutura¹. No entanto, para que o desempenho dos NTTiO_2 seja maximizado em tais aplicações, é fundamental compreender como diferentes condições de síntese afetam suas propriedades. O tratamento térmico (TT) é uma etapa essencial na síntese dos NTTiO_2 , sobretudo para obtenção de fases cristalinas e na melhoria da cristalinidade dos NTTiO_2 ². Assim, esta pesquisa teve como objetivo investigar como diferentes tempos de tratamento térmico afetam as propriedades morfológicas e eletroquímicas de eletrodos de NTTiO_2 obtidos por anodização.

Material e Métodos

Os eletrodos de NTTiO_2 foram preparados através de anodização potenciostática, utilizando um potencial de 40 V e um tempo de síntese de 75 horas. Para avaliar a influência do tempo de tratamento térmico, os eletrodos foram então tratados termicamente a 450 °C pelos tempos de 60, 90, 120 e 150 minutos. Os eletrodos foram caracterizados utilizando as técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Voltametria Cíclica (VC), com o objetivo de avaliar suas propriedades morfológicas e eletroquímicas.

Resultados e Discussão

São mostrados na figura 1 (A-D), as imagens obtidas de MEV dos eletrodos de NTTiO_2 , submetidos a diferentes tempos de tratamento térmico (60, 90, 120 e 150 minutos). A partir das imagens MEV, constata-se a presença de nanotubos, recobrando a superfície do substrato. Através da utilização do software ImageJ foi possível determinar valores de diâmetros internos (118, 123, 129 e 130 nm) e externos (170, 173, 174 e 176 nm) dos NTTiO_2 , sendo constatado que estes crescem com o aumento do tempo de tratamento térmico. Este aumento dos diâmetros internos e externos com o aumento de TT podem estar associados a dilatação térmica do óxido². Esse é um fator que pode contribuir para melhores trocas eletrônicas dos NTTiO_2 , já que se espera uma concentração de transferência de elétrons favorecida nas regiões onde concentram-se a maior uniformidade de nanotubos com poros maiores (diâmetros internos)².



VI WORKSHOP Química Inorgânica

Das Macromoléculas aos Pontos Quânticos

06 a 08 de Novembro | Evento Nacional

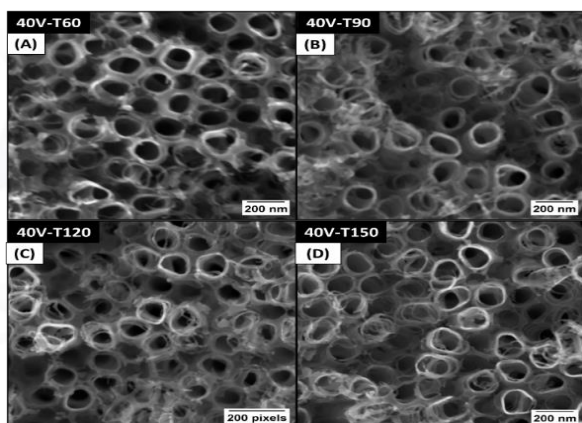


Figura 1. Imagens MEV da vista superior dos NTTiO₂ produzidos nos tempos de tratamento térmico em: (A) 60 min, (B) 90 min, (C) 120 min e (D) 150 min, em eletrólito 0,06 mol.L⁻¹ de NH₄F/Glicerol.

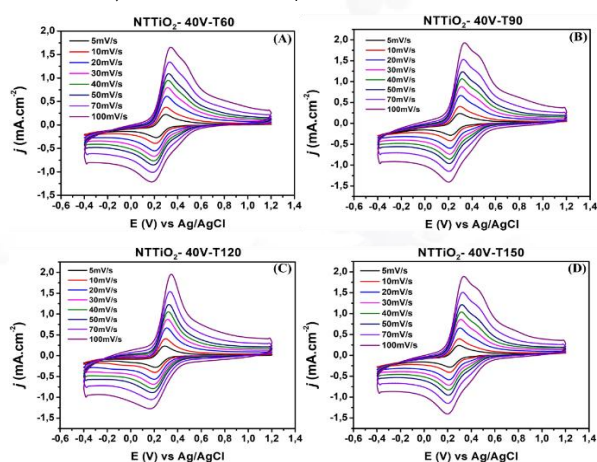


Figura 2. Voltamogramas Cíclicos: (A) 60 min, (B) 90 min, (C) 120 min e (D) 150 min, em eletrólito 0,06 mol.L⁻¹ de NH₄F/Glicerol.

Os perfis voltamétricos observados na figura 2, revelam que o tempo de tratamento térmico influenciou na ocorrência dos processos de oxidação e redução promovidos pelos NTTiO₂, uma vez que todos os eletrodos apresentaram densidades de correntes anódicas e catódicas. Sobre o eletrodo submetido ao tempo de 120 min de TT (Figura 2C), que apresentou pico de oxidação mais intenso e definido em relação aos demais eletrodos³. Este fator pode estar relacionado aos aspectos morfológicos do eletrodo submetido a 120 min de TT, corroborados pelos valores expressivos de diâmetros internos e externos. Os valores de área eletroquímica ativa foram de 0,35; 0,41; 0,43; e 0,42 cm². Evidenciando-se uma propensão aos

processos redox do par Fe^{2+/3+} na superfície dos NTTiO₂, especialmente no eletrodo submetido a 120 min de tratamento térmico, corroborado pela sua maior área eletroquímica ativa. Os parâmetros cinéticos de reversibilidades foram estudados, sendo avaliados os critérios de reversibilidade, quase-reversibilidade e irreversibilidade para todos os eletrodos (resultados não mostrados) e constatou-se um comportamento quase-reversível para os eletrodos. Outro aspecto considerável nestes eletrodos, são os valores de ΔE_p , que diminuem com o aumento de TT, sobretudo no eletrodo obtido pelo tempo de 120 minutos de tratamento.

Conclusões

Com a pesquisa realizada, constatou-se a partir dos valores de diâmetros internos e externos e da área eletroquímica, que a variação do tempo de tratamento térmico na produção dos NTTiO₂, em potencial de 40 V e tempo de síntese de 75 horas, evidenciou o TT de 120 minutos como o mais propício para esta etapa na produção dos eletrodos. Uma vez que voltametria cíclica elucidou que este apresentou os maiores valores de área ativa e menores valores médios de ΔE_p em comparação com os demais tempos. Mostrando-se que o TT foi favorável a um aumento dos diâmetros internos e externos dos NTTiO₂, influenciando na resposta eletroquímica, sobretudo ao eletrodo submetido a 120 minutos de tratamento térmico que apontou aspectos morfológicos que corroboraram a uma maior área ativa, de 0,43 cm².

Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES, CNPq, FAPESP (processo 01.02.016301.04337/2023-24), e UFAM pelo fomento ao trabalho, e ao Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LABAS) do INPE pelas análises realizadas.

¹PUGA, M. L. *et al.* Influencing parameters in the electrochemical anodization of TiO₂ nanotubes: Systematic review and meta-analysis. **Ceramics International**, [s. l.], v. 48, n. 14, p. 19513–19526, 2022.

²HARYŃSKI, Ł. *et al.* Nitrogen plasma-induced crystallization of anodic TiO₂ nanotubes for solar photoelectrochemistry. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 615, n. November 2022, 2023.

³HUANG, W. *et al.* Electrochemical oxidation of carbamazepine in water using enhanced blue TiO₂ nanotube arrays anode on porous titanium substrate. **Chemosphere**, [s. l.], v. 322, n. December 2022, p. 138193, 2023.