

ELETRODOS DE DIAMANTE/ TITÂNIO PARA APLICAÇÃO EM LIMPEZA DE EFLUENTES

RELATÓRIO FINAL DE PROJETO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA (PIBIC/CNPq/INPE)

Mônica Cristina de Almeida (ETEP, Bolsista PIBIC/CNPq) E-mail: monica@las.inpe.br

Dra. Neidenêi Gomes Ferreira (LAS/CTE/INPE, Orientador) E-mail: neidenei@las.inpe.br

Julho de 2009

INPE – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

Eletrodos de Diamante/ Titânio para aplicação em limpeza de efluentes

Relatório Final de Iniciação Científica

Mônica Cristina de Almeida (Aluna do curso de Engenharia de Produção. ETEP Faculdades) Neidenêi Gomes Ferreira (Pesquisadora Titular)

São José dos Campos, julho de 2009

RESUMO

Este trabalho apresenta como proposta o crescimento e a caracterização de filmes de diamante condutivo micro e nanocristalino e de nanotubos de carbono pela técnica da deposição química na fase gasosa ("Chemical Vapor Deposition"-CVD) sobre substratos tridimensionalmente porosos de titânio puro para a produção de eletrodos compósitos destinados ao uso como material anódico no tratamento de efluentes. Uma parte importante do trabalho é a obtenção do titânio pela técnica de metalurgia do pó com diferentes porosidades, que influencia diretamente a área superficial do eletrodo compósito diamante/Ti e sua resposta eletroquímica. Os objetivos específicos e metodologia são:

- 1. Obtenção dos substratos de titânio puro porosos pela técnica da metalurgia do pó;
- 2. Caracterização do titânio por microscopia eletrônica e difração de raios-x
- 3. Deposição dos filmes de diamante pela técnica CVD
- 4. Caracterização morfológica e estrutural dos compósitos diamante/titânio
- 5. Voltametria cíclica simples e repetitiva .
- 6. Saltos de potencial poderão ser utilizados se fornecerem informações adicionais ou se auxiliarem na comprovação das conclusões obtidas a partir dos ensaios programados.
- 7. Programas complexos de perturbação de potencial envolvendo saltos e varredura de potencial.
- 8. Impedância eletroquímica. Esta medida fornece informações importantes sobre os diversos fatores que contribuem nos processos do eletrodo, tais como a difusão das espécies eletroativas.

Sumário

1. Introdução	pág. 5
2. Resultados	pág. 6
2.1 A Deposição dos Filmes de Diamante	pág. 6
2.2 Amostras Obtidas	pág. 7
3. Discussão dos Resultados	pág. 14
4. Conclusão	pág. 18

1. Introdução

O presente relatório apresenta os resultados referentes ao trabalho experiemental desenvolvido no periodo de março a Junho de 2009. O trabalho foi desenvolvido nos laboratórios do grupo DIMARE (Diamantes e Materiais Relacionados) do Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS) do Centro de Tecnologias Especiais (CTE) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE).

Neste período, o trabalho foi focado no estudo dos parâmetros de deposição de filmes de diamante microcristalino sobre substratos de titânio puro contendo porosidade interna e interconectada. Este trabalho objetivou o recobrimento total dos referidos substratos de titânio por filmes de diamente de tal forma que o material desenvolvido apresentasse os seus poros mais internos totalmente recobertos pelos referidos filmes. O material assim desenvolvido é de grande importância para os objetivos do projeto como um todo, pois permite a passagem de líquidos através de todo o seu volume. Assim, vislumbra-se a possibilidade de produzir eletrodos tridimensionais, os quais poderão ser utilizados para o tratamento de águas e efluentes.

Além da obtenção dos eletrodos, o trabalho compreendeu também a caracterização dos mesmos por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Esta técnica permite a análise da morfologia dos filmes, bem como a observação do nível de recobrimento destes ao longo de todo o volume dos materias produzidos. Outra técnica utilizada foi a da Espectroscopia de Espalhamento Raman, necessária para determinar as fases de carbono presentes nos filmes de diamante, bem como a qualidade dos mesmos.

Os parâmetros estudados foram: a temperatura de deposição; o uso de uma fonte sólida adicional de carbono, o carbono vítreo reticulado (CRV) e o uso de aquecimento adicional do substrato com uma fonte auxiliar e os resultados deste trabalho estão descritos no escopo deste relatório.

2. Resultados

2.1 A Deposição dos Filmes de Diamante



Figura1 – Desenho esquemático do reator de filamento quente utilizado nas deposições de diamante sobre os substratos de titânio contendo porosidade interna.

Os filmes de diamantes foram depositados sobre os substratos de titânio através da técnica da deposição à partir da fase gasosa em reator ativado por filamento quente. A Figura 1 repesenta o reator utilizado durante as deposições, construído pelo projeto DIMARE do INPE. Dentro deste reator, nos suportes laterais (1) foram dispostos 5 filamentos (2) de 125 µm de espessura. Os filamentos são dispostos com uma distância entre eles de 2 mm. Foi aplicada corrente elétrica nos filamentos, até que a temperatura dos mesmos chegue a cerca de 2200 °C. Tal temperatura é ideal para a produção de radicais de hidrogênio atômico durante o processo de deposição de diamante.

O substrato foi suportado por um respectivo porta-substrato (3) apoiado em uma base (4). A distância dos filamentos às superfícies mais externas do substrato é um parâmetro de deposição muito importante no crescimento de diamante sobre substratos de titânio. Neste trabalho, este parâmetro foi controlado de forma a minimizar o processo decorrente da reação do substrato de titânio com o hidrogênio para a formação de hidreto de titânio, o qual deteriora as propriedades mecânicas do titânio, pelo fato deste composto apresentar natureza frágil. Desta forma, o processo de deposição foi melhorado pela adoção de uma distância de filamento de 6 mm em relação às superfícies mais externas do substrato de titânio.

O crescimento do diamante em si é realizado a partir de uma atmosfera reacional compostas por gases como o hidrogênio e metano, os quais são introduzidos no interior do reator através da entrada de gases (5). A concentração destes gases é outro parâmetro de deposição determinante no crescimento de diamante sobre substratos de titânio contendo porosidade interna. A concentração do gás metano deve priorizar, entre outros, uma rápida nucleação de diamante nos estágios iniciais do crescimento de forma a minimizar o problema da fragilização do substrato, bem como o crescimento de diamante nos buracos e planos mais internos do substrato. A contribuição deste trabalho no que diz respeito à este parâmetro de deposição diz respeito à determinação da concentração ideal deste gás de forma a suprir estas necessidades.

A temperatura é controlada por um termopar colocado no centro do porta-substrato (6). Este parâmetro é determinante tanto para a morfologia do diamante obtido nas superfícies do substrato como pela qualidade do diamante obtido. Por fim, a pressão total dentro dos gases é controlada por um medidor de pressão (8) acoplado a uma das saídas dos gases (7). Este parâmetro é importante para o crescimento em profundidade, uma vez que a pressão influencia no livre caminho médio dos radicais reacionais durante o crescimento de diamante. Assim, optou-se por baixas pressões dentro do reator de crescimento de diamante, nas quais o livre caminho médio dos radicais é aumentado permitindo a chegada destes nos planos e superfícies mais internos do substrato tridimensional.

2.2 Amostras Obtidas

As amostras abaixo descritas foram obtidas pela deposição de diamante microcristalino/nanocristalino sobre substratos de titânio puro poroso com 3 mm de espessura contendo porosidade interna e interconectada. Os substratos foram obtidos pela prensagem uniaxial de pó de titânio puro com faixa granulométrica compreendida entre 350 e 590 µm e posterior sinterização em alto vácuo a 1200 °C. Os filmes foram obtidos com o auxílio de uma fonte sólida extra de carbono, o carbono vítreo reticulado - CVR. Esta fonte extra de carbono foi colocada na parte de baixo das amostras sem que houvesse contado entre esta e a amostra. Desta forma foi possível variar a distância entre o CVR e a parte de baixo da amostra do substrato. As condições de crescimento dos filmes foram variadas como segue:

Amostra 1: T2d4M4(CVR 4)P1t1

Temperatura = 550 °C Pressão total dentro do reator = 20 Torr Tempo de deposição = 4h Concentração do gás metano (CH₄) = 2% Concentração do gás hidrogênio H₂ = 98% Distância entre o substrato (parte de baixo) e o CVR = 4mm



E – Espectro Raman

F – Espectro Raman

Figura 2 – A a D: Imagens obtidas por MEV dos filmes de diamante obtidos para a amostra 1. E e F: respectivos espectros Raman.

Amostra 2: T2d4(CVR 2)M4P1t1

Temperatura = 550 °C Pressão total dentro do reator = 20 Torr Tempo de deposição = 4h Concentração do gás metano (CH₄) = 2% Concentração do gás hidrogênio H₂ = 98% Distância entre o substrato e o CVR = 2mm

line etc.

SUPERFÍCIE EXTERNA SUPERIOR

A - 3500 X



C - 10000 X



B - 3500 X



D - 10000 X



Figura 3 – A a D: Imagens obtidas por MEV dos filmes de diamante obtidos para a amostra 2. E e F: respectivos espectros Raman.

Amostra 3: T4d4(CVR 2)M2P1T1-1

Temperatura = 650° C Pressão total dentro do reator = 20 Torr Tempo de deposição = 4h Concentração do gás metano (CH₄) = 2% Concentração do gás hidrogênio H₂ = 98% Distância entre o substrato e o CVR = 2mm

SUPERFÍCIE EXTERNA SUPERIOR



A - 3500 X



C - 10000 X



B - 3500 X



D - 10000 X





F – Espectro Raman

Figura 4 – A a D: Imagens obtidas por MEV dos filmes de diamante obtidos para a amostra 3. E e F: respectivos espectros Raman.

Amostra 4: T4d4(CVR 2)M2P1T1-2 Temperatura = 650°C

Temperatura = 650° C Pressão total dentro do reator = 20 Torr Tempo de deposição = 4h Concentração do gás metano (CH₄) = 2% Concentração do gás hidrogênio H₂ = 98% Distância entre o substrato e o CVR = 2mm

SUPERFÍCIE EXTERNA SUPERIOR



A - 3500 X



C - 10000 X



B - 3500 X



D - 10000 X



Figura 5 – A a D: Imagens obtidas por MEV dos filmes de diamante obtidos para a amostra 4. E e F: respectivos espectros Raman.

Amostra 5: T4d4(CVR 2)M3P1t1-1

Temperatura = 650 °C Pressão total dentro do reator = 20 Torr Tempo de deposição = 4h Concentração do gás metano (CH_4) = 1,5% Concentração do gás hidrogênio H_2 = 98,5% Distância entre o substrato e o CVR = 2mm

Pame

SUPERFÍCIE EXTERNA SUPERIOR

A - 3500 X



C - 10000 X



B - 3500 X



D - 10000 X



E – Espectro Raman

F – Espectro Raman

Figura 6 – A a D: Imagens obtidas por MEV dos filmes de diamante obtidos para a amostra 5. E e F: respectivos espectros Raman.

Amostra 6: T4d4(CVR 2)M4P1t1 - b

Temperatura = 650 °C Pressão total dentro do reator = 20 Torr Tempo de deposição = 4h Concentração do gás metano (CH₄) = 2% Concentração do gás hidrogênio $H_2 = 98\%$ Distância entre o substrato e o CVR = 4mm

SUPERFÍCIE EXTERNA SUPERIOR 9 μ**m** A - 3500 X C - 10000 X 1200 160 CRV8CTB 140 1000 120 800 Intensity (a.u.) 100 600 80

SUPERFÍCIE EXTERNA INFERIOR



B - 3500 X



D - 10000 X



E - Espectro Raman

400

200

0

F – Espectro Raman

Figura 7 – A a D: Imagens obtidas por MEV dos filmes de diamante obtidos para a amostra 6. E e F: respectivos espectros Raman.

3. Discussão dos Resultados

Antes de iniciar a discussão dos resultados obtidos neste trabalho é importante que se faça algumas definições para o melhor entendimento do tipo de amostra com a qual se trabalhou. Tais definições são decorrentes do tipo de porosidade apresentada nestas amostras de tiânio. São elas:

- A) Porosidade tridimensioanal Define-se porosidade tridimensional como aquela apresentada por amostras que contenham poros que se propagam para o interior do substrato, os quais são denominados poros internos. Tais poros são abertos e interconectados, formando uma rede de poros tridimensionais. A amostra que apresenta tal tipo de porosidade permite a passagem de líquidos ao longo de todo o seu corpo de forma que se uma gota de água, por exemplo, for gotejada em uma das suas superfícies externas, a mesma caminhará por entre o corpo do material até chegar a superfície oposta.
- B) Superfície externa superior Define-se a superfície externa superior como toda a superfície localizada logo abaixo dos filamentos durante o crescimento de diamante CVD ativado por filamento quente.
- C) Superfície externa inferior Define-se a superfície externa inferior como toda a superfície localizada logo acima da fonte sólida de carbono (CVR) dos filamentos durante o crescimento de diamante CVD ativado por filamento quente.
- D) Superfície interna Define-se superfície interna como toda superfície localizada no interior da amostra de titânio, formadora dos buracos, poros, hastes, entre outros.

Um dos mecanismos de crescimento de diamante pela técnica da deposição química assistida por filamento quente – HFCVD mais aceitados na literatura corrente descreve o crescimento como resultante da ligação tridimensional de átomos de carbono adivindo de hidrocarbonetos presentes na fase gasosa à superfície do substrato. Neste caso, o hidrogênio atômico formado nos filamentos aquecidos é o responsável pela abstração de hidrogênios inicialmente ligados aos carbonos das moléculas do hidrocarboneto gasoso deixando, assim, sítios ativos disponíveis para a ligação de novos átomos de carbono. Esta reação em cadeia em condições de não equilíbrio termodinâmico dá origem ao crescimento tridimensional da rede cristalina do diamante à partir da superfície do substrato.

O hidrogênio também desempenha outros papéis durante o crescimento de diamante por esta técnica. No caso do sistema proposto neste trabalho: Ti/CVR/Substrato,

tem-se que considerar uma nova contribuição do hidrogênio, a do ataque à fonte sólida de CVR de forma a quebrar as ligações existentes entre os átomos de carbono do CRV sólido, liberando átomos de carbono para a fase gasosa.

A análise dos resultados mostrados nas imagens mostradas na figura 2 A a D revelam que as condições experimentais foram favoráreis à formação de diamante nanocristalino. O filme é caracterizado por uma morfologia conhecida na literatura como couve-flor, característica de baixa taxa de crescimento dos grãos de diamante. Nas regiões mais internas do substrato, não houve crescimento dos filmes de diamante. Não houve também crescimento nas superfícies referentes ao lado de baixo das amostras.

A alta concentração de metano de 2% associada à formação de mais carbono gasoso advindo do ataque do hidrogênio atômico ao carbono vítreo reticulado – CVR propiciou um bom recobrimento para a superfíie superior do titânio.

O estudo do recobrimento de substratos de titânio contendo porosidade interna e interconectada com dimante pela uso da técnica HFVCD tem sido objeto de estudo no grupo DIMARE já há algum tempo. Os resultados já conhecidos para o recobrimemto total de uma das fases do substrato indicaram a necessidade de um tempo total de recobrimento de pelo menos 6 horas. Neste contexto, as condições experimentais anteriormente descritas contribuiram para uma rápida nucleação de diamante e a principal contribuição foi o recobrimento quase que total da superfície dentro do tempo especificado. Esta alta taxa de nucleação de diamante é a responsável neste estágio pela formação de diamante nanocristalino na superfície superior do substrato. O espectro Raman da parte superior da amostra confirma a formação do nanodiamante pelo surgimento dos picos centrados em aproximadamente 1150 e 1470 cm⁻¹, os quais tem sido atribuído na literatura à formação do polímero trans-poliacetileno no contorno do grão do nanodiamante. Além destes, o pico em torno de 1332 cm⁻¹ atribuído ao diamante é evidente neste espectro. O espectro Raman é ainda dominado por espalhamento do sinal Raman pelos carbonos sp² presentes na amostra.

A análise da superfície de baixo desta amostra mostra que as condições experimentais não foram favoráveis à deposição de diamante uma vez que a superfície do titânio apresenta baixa quantidade de diamante nucleado, o que é confirmado pelas imagens MEV. A imagem mostrada na figura 2D, revela a superfície do titânio não totalmente recoberto. Destaca-se nesta imagem a presença de rachaduras, as quais resultam da alta taxa de hidrogenação da matriz de titânio durante o tempo de deposição.

Uma vez que as deposições de diamante se processam em atmosferas ricas em hidrogênio, um aspecto importante a ser considerado é o efeito causado pelo hidrogênio

15

atômico e/ou molecular na matriz metálica do titânio, utilizada como substrato durante tais deposições. O titânio reage muito facilmente com o hidrogênio produzindo hidretos de titânio, os quais exercem forte influência na microestrutura e nas propriedades mecânicas do titânio. Isto se deve ao fato destas reações produzirem, não apenas o surgimento de novas fases, mas também pela interferência destas fases em parâmetros, como o parâmetro de rede do titânio e a orientação e morfologia da fase precipitada. O processo de hidrogenação do titânio é bastante complicado dependendo de parâmetros como temperatura, pressão, concentração do gás e também do método utilizado.

Uma vez que as condições experimentais desta amostra não beneficiaram o crescimento de diamante, a matriz de titânio foi durante todo o tempo de deposição (4h) exposta ao hidrogênio presente na atmosfera reacional. Este tempo associado à alta temperatura de deposição (o titânio hidrogena à partir de 500 °C) levou à fragilização do substrato de titânio pela formação de hidreto de titânio. As rachaduras presentes na matrix de titânio são em último grau a principal consequência da formação destes hidretos.

Pode-se falar aqui em uma competião entre o crescimento de diamante em sí e a hidrogenação do substrato. Neste caso, as condições propiciaram a formação de grafite em detrimento do crescimento de diamante propriamente dito. Isto pode ser confirmado pela análise do espectro Raman da fase inferior da amostra, o qual se mostrou ser um típico espectro de grafite policristalino com os picos característicos em torno de 1340 e 1470 cm⁻¹.

Os filmes de diamante crescidos com uma distância entre o CVR e a parte interna do substrato de 2mm, foram caracterizados por um aumento na taxa de crescimento nas superfícies superiores externas, o que está evidenciado nas imagens da Figura 3 A e C. Nestas imagens, verifica-se a formação de uma cobertura bem homogênea de diamante facetado predominantemente orientado na direção <111>. É importante destacar que estes filme apresentaram boa aderência, uma vez que não é verificado rachaduras e delaminações no mesmo. Uma vez que a distância entre os filamentos, geradores de hidrogênio atômico e a superfície superior do substrato foi mantida constante, e que a temperatura na superfície do substrato também foi mantida constante, este aumento da taxa de crescimento surge como consequência da maior proximidade do substrato à fonte adicional de carbono, o que propiciou uma maior concentração de radicais de carbono disponível para o crescimento de filmes de diamante nas superfícies referentes ao lado de baixo da amostra, ou superfícies externas inferiores, confirma o fundamental papel do hidrogênio atômico durante o crescimento de diamante. Isto porque estes radicais não

conseguem chegar na parte de baixo da amostra, favorecendo o ataque aos carbonos ligados. Na parte externa onde a alta concentração destas espácies é dominante, verificase o aumento na taxa de crescimento, com o aumento da concentração de carbono advindo da fonte sólida.

Estes resultados confirmaram, então, que a distância de 2 mm da superfície superior do CVR até a superfície externa inferior do substrato é ideal para se obter um diamante com a qualidade aceitável (Figura 2 E) para sistema Ti/diamante, contudo não sendo este critério suficiente para o crescimento nas superfícies externas inferiores, uma vez que o Raman (Figura 2 F) confirma apenas a formação de grafite nestas regiões.

O aumento da corrente nos filamentos para obter uma maior temperatura (amostras 3 e 4) na superfície da amostra (650 °C), propiciou um aumento da concentração de radicais de carbono disponíveis para o crescimento do filme de diamante. A principal consequência foi o recobrimento das partes mais internas do substrato. Destaca-se também a formação de morfologias diferenciadas na parte de cima das amostras e na parte de baixo. A morfologia da parte de cima é caracterizada por diamante facetado, enquanto a parte de baixo é caracterizada por grafite com morfologia não cristalina.

As amostra 5 foi crecida com uma concentração de metano menor (Figura 6). A redução na concentração de metano parece não ter consequência direta no crescimento de diamante na parte superior da amostra, contudo, na parte inferior há um decrescimo na taxa de crescimento da grafite ali depositada e é possível se perceber algumas regiões incobertas.

A Figura 6, refere-se a uma amostra obtida com aquecimento do substrato. Para manter a temperatura em 650 °C, foi necessário reduzir a corrente nos filamentos. Tal redução acarretou na diminuição da concentração de radicais hidrogênio disponíveis para a deposição de diamante. A principal consequência foi a formação de diamante com morfologia tipo couve-flor na parte de cima do substrato e um não recobrimento da parte de baixo do substrato. Isto mostra que a produção de hidrogênio atômico nos filamentos é mais eficaz no ataque do CVR do que o aquecimento do mesmo.

4. Conclusão

A deposição de diamante em amostras porosas de titânio é extremamente depedente das condições de crescimento dentro dos reatores. Os parâmetros experimentais de crescimento de filmes de diamante podem ser controlados a fim de se obter o recobrimento de todas as superfícies dos substratos porosos.

17

Os resultados encontrados até aqui revelam que existe uma distância ideal de 2 mm enter a fonte sólida de carbono e as superfícies externas e internas do substrato de titânio. Nesta distância, a taxa de crescimento de diamante na superfície externa é aumentada, de tal forma que o tempo para o recobrimento desta superfície é reduzido de 6 horas para 4 horas.

Em relação à temperatura de deposição verificou-se que esta influencia diretamente a morfologia do diamante depositado na superfície externa do substrato poroso de titânio. Na temperatura de 550 °C, a mosfologia predominante foi a de nanodiamante na forma conhecida na literatura como "couve-flor", enquanto que à temperatura de 650 °C, a morfologia é modificada para finas facetas de diamantemicrocristalino.

Em se tratando de substratos porosos de titânio, para o recobrimento das superfícies relativas aos dois lados das amostras, os resultados até aqui obtidos, mostram que a fonte adicional de carbono desempenha um papel muito importante como fonte extra de radicais de carbono necessários ao crescimento dos filmes de diamante nas superfícies referentes ao lado de cima destas amostras. Os resultados também mostram que o ataque ao carbono vítreo reticulado é mais efetivo para concentrações dos radicais de hidrogênio maiores, ou seja, quando a corrente nos filamentos é maior. Contudo, os parâmetros variados não foram suficientes para se verificar crescimento de diamante na superfície externa inferior destas amostras, o que é um indicativo de que é necessário em trabalhos futuros, se mexer na configuração dos reatores para que se tenha um fluxo de radicais de hidrogênio chegando à parte de baixo da amostras.