

**ALCI MENDES RODRIGUES**

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DE FILMES  
FINOS DE NANOTUBOS DE CARBONO DEPOSITADOS SOBRE ITO**

**Dissertação apresentada à  
Universidade Federal de Viçosa,  
como parte das exigências do  
Programa de Pós-Graduação em  
Física Aplicada, para obtenção do  
título de *Magister Scientiae***

VIÇOSA  
MINAS GERAIS-BRASIL  
2011

**ALCI MENDES RODRIGUES**

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DE FILMES  
FINOS DE NANOTUBOS DE CARBONO DEPOSITADOS SOBRE ITO**

**Dissertação apresentada à  
Universidade Federal de Viçosa,  
como parte das exigências do  
Programa de Pós-Graduação em  
Física Aplicada, para obtenção do  
título de *Magister Scientiae*.**

**APROVADA: 25 de julho de 2011.**

-----

**Prof. Maximiliano Luis Munford  
(Orientador)**

-----

**Prof. Denílson Eduardo Rodrigues**

-----

**Prof. Renê Chagas da Silva**

*Aos meus pais Conceição e Alci, meus irmãos Mariana, Daiana, Neto e principalmente ao anjo que iluminou nossas vidas: minha sobrinha Yasmim.*

# Agradecimentos

Agradeço ao Professor André Ferlauto e demais membros do Laboratório de Nanomateriais do departamento de Física da UFMG, por disponibilizar os nanotubos de carbono e substrato de ITO, ambos fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Professor André Avelino Pasa por disponibilizar a infra estrutura do Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC e à Javier Acuña e demais técnicos do LCME pela obtenção das imagens de SEM, TEM, HRTEM e FEG.

Ao Professor Daniel Zanetti Deflorio da UFABC por disponibilizar o Ferroceno utilizado neste trabalho.

Ao INCT, Capes e CNPQ pelo apoio financeiro.

A UFV e ao Departamento de Física que disponibilizaram toda a infra estrutura física para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Maximiliano pela amizade, dedicação, sermões e acima de tudo, por acreditar no meu potencial. Fundamentais para o meu crescimento profissional e pessoal.

Aos meus pais, irmãos e toda a minha família pelo amor e apoio incondicionais.

A todos os grandes amigos das turmas de 2004, 2005, da pós-graduação do LESP. Amizades pelas quais vou zelar o resto da minha vida.

A todos os atuais e antigos amigos de república pelo respeito e boa convivência.

# Sumário

Índice de Figuras .....	vi
Resumo .....	ix
Abstract.....	xi
Introdução.....	1
Capítulo 1. Revisão Bibliográfica .....	4
1.1. Nanotubos de Carbono .....	4
1.1.1. Propriedades dos nanotubos de carbono .....	5
1.1.2. Síntese e purificação .....	8
1.1.3. Funcionalização .....	9
1.1.4. Deposição Eletroforética.....	10
1.2. Eletroquímica .....	13
1.2.1. Processos faradaicos e não-faradaicos .....	15
1.2.2. Eletrodo polarizável ideal e a dupla camada elétrica .....	16
1.2.3. Corrente no capacitor de dupla camada com potencial variando linearmente com o tempo. ....	17
1.2.4. Sistema Reversíveis .....	19
1.2.5. Sistemas Faradaicos reversíveis .....	20
Capítulo 2. Material e métodos .....	23
2.1.Preparação dos eletrodos de trabalho .....	23
2.2. Deposição eletroforética de nanotubos de carbono. ....	25
2.3. Experimentos Eletroquímicos .....	29
2.4. Processo de funcionalização.....	30
2.5. Medidas de Capacitância Eletroquímica em Sistemas não Faradaicos .....	32
2.6. Medidas em Sistemas Eletroquímicos Faradaicos.....	34
Capítulo 3. Resultados e Discussão .....	37

3.1. Capacitância.....	37
3.1.1. Comportamento Voltamétrico .....	37
3.1.2 Valores de capacitância de dupla camada de Helmholtz.....	40
3.2. Eléctroquímica em sistemas faradaicos.....	43
3.2.1. Comportamento voltamétrico.....	43
3.2.2. Diferença de potencial $\Delta E_p$ entre picos catódicos e anódicos com $v$ . .....	46
3.2.3. Valores de área efetiva.....	48
3.3. Eletrodeposição.....	50
3.3.1. Eletrodeposição de ZnO em solução aquosa .....	50
3.3.2. Eletrodeposição de níquel em solução orgânica. ....	52
Conclusões e Perspectivas.....	56
Bibliografia .....	58

# Índice de Figuras

FIGURA 1.1. REPRESENTAÇÃO DE UM SWCNT E UM MWCN.....	4
FIGURA 1.2. REPRESENTAÇÃO DA REDE CRISTALOGRÁFICA DO GRAFENO. ....	6
FIGURA 1.3. NANOTUBOS DE CARBONO COM ESTRUTURA DO TIPO A) ARMCHAIR, B) ZIGZAG E C) MISTA.....	6
FIGURA 1.4. ROTA PARA FUNCIONALIZAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO COM GRUPOS FUNCIONAIS COOH [6]. ....	9
FIGURA 1.5. ESQUEMA SIMPLIFICADO DE UMA CÉLULA DE EPD .....	12
FIGURA 1.6. CÉLULA ELETROQUÍMICA COM TRÊS ELETRODOS.....	14
FIGURA 1.7. ESQUEMA DE UMA CÉLULA DE TRÊS ELETRODOS LIGADA AO POTENCIOSTATO E AO COMPUTADOR, DETALHE PARA A INDICAÇÃO DO FLUXO DE CORRENTE NO CIRCUITO. ....	14
FIGURA 1.8. (A) SEMELHANÇA ENTRE UM CAPACITOR E A INTERFACE IPE-SOLUÇÃO. (B) DETALHE DA FORMAÇÃO DA DUPLA CAMADA ELÉTRICA NA MESMA INTERFACE, X1 E X2 REPRESENTAM A DISTÂNCIA DE IHP E OHP, RESPECTIVAMENTE, ATÉ O METAL.....	16
FIGURA 1.9. CÉLULA ELETROQUÍMICA DE DOIS ELETRODOS COMPOSTA POR UMA ELETRODO DE MERCÚRIO E UM SCE, AMBOS MERGULHADOS EM SOLUÇÃO DE KCL. REPRESENTAÇÃO DA CÉLULA EM TERMOS DOS ELEMENTOS DE UM CIRCUITO.....	17
FIGURA 1.10. ASPECTO DO (A) POTENCIAL E DA (B) CORRENTE EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA UM CIRCUITO RC. ....	18
FIGURA 1.11. VOLTAMOGRAMA PARA UM SISTEMA FARADAICO.....	20
FIGURA 2.1. VISTA SUPERIOR DO ELETRODO DE TRABALHO SEM SUBSTRATO. DETALHE DA FITA DE TEFLON, DA LÂMINA DE AÇO E DA CAVIDADE PARA SUPORTE. ....	23
FIGURA 2.2. PROCESSO FINAL DE MONTAGEM DO ELETRODO DE TRABALHO. A) SUBSTRATO DE ITO POSICIONADO NA CAVIDADE DO ELETRODO, DETALHE PARA O CONTATO ELÉTRICO COM A LÂMINA DE AÇO. B) MÁSCARA DE TEFLON DELIMITANDO A ÁREA DE ITO. C) ELETRODO PRONTO PARA EPD DE NANOTUBOS. ....	24
FIGURA 2.3. EQUIPAMENTOS UTILIZADOS PARA EPD'S DE NANOTUBOS DE CARBONO.....	25
FIGURA 2.4. (A) CORRENTE NO ELETRODO DE TRABALHO EM FUNÇÃO DO TEMPO DURANTE UMA EPD PULSADA. (B) DETALHE DO TRANSIENTE DE CORRENTE DURANTE APENAS UM DOS PULSOS DE EPD. ....	26
FIGURA 2.5.(A) ELETRODO ANTES E (B) APÓS A DEPOSIÇÃO ELETROFORÉTICA DO FILME FINO DE CNT.....	27
FIGURA 2.6. IMAGEM DE SEM DO DEPÓSITO DE NANOTUBOS DE CARBONO (A) "UFMG AS GROW", (B) "UFMG PURIFICADOS", (C) UMA MISTURA DE NANOTUBOS NANOCYL E "UFMG AS GROW" (50/50 %) E (D) TEM DE CNT'S NANOCYL FORNECIDA PELO FABRICANTE. ....	28
FIGURA 2.7. IMAGEM DA CÉLULA ELETROQUÍMICA NESTE TRABALHO DESENVOLVIDA NO LESP.....	29
FIGURA 2.8. (A) VOLTAMOGRAMAS EM UM ELETRODO CNT/ITO MERGULHADO EM 2M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> COM TAXA DE VARREDURA DE 50 mV/s, CURVAS EQUIVALENTES AO 1°, 5° E 20° CICLO. (B) MÓDULO DO PICO DE CORRENTE EM FUNÇÃO DO NÚMERO DE CICLOS. ....	31
FIGURA 2.9. VOLTAMOGRAMAS EM SOL. AQUOSA 1M NaCl DE UM FILME DE CNT'S COM DIFERENTES TAXAS DE VARREDURA: 30, 60, 100, 150 E 200 mV/s. LINHA VERTICAL TRAÇADA EM -0,05 V/SCE COMO REFERÊNCIA PARA MEDIDA DAS CORRENTES DE SATURAÇÃO. SETAS PEQUENAS INDICANDO SENTIDO DE VARREDURA .....	32

FIGURA 2.10. GRÁFICO DA CORRENTE DE SATURAÇÃO EM FUNÇÃO DA TAXA DE VARREDURA DE UMA AMOSTRA DE CNT UFMG AS GROW DEPOSITADO EM ITO. LINHA “FITING LINEAR” CUJA INCLINAÇÃO É A CAPACITÂNCIA. ....	33
FIGURA 2.11. (A) VOLTAMOGRAMAS EM SOL. AQUOSA 10 MM $K_3[Fe(CN)]_6$ E 0,5 M NaCl DE UM FILME DE CNT’S COM DIFERENTES TAXAS DE VARREDURA: 30, 60, 90, 120 E 150 MV/S.(B) GRÁFICO DOS PICOS DE CORRENTE EM FUNÇÃO DE $v_{12}$ .....	35
FIGURA 2.12. $\Delta Ep$ EM FUNÇÃO DA TAXA DE VARREDURA V PARA O VOLTAMOGRAMA DA FIGURA 2.11 A. ....	36
FIGURA 3.1. VOLTAMOGRAMAS DE AMOSTRA DE A) ITO E B) FILME DE CNT “UFMG AS GROW” EM SOLUÇÃO AQUOSA 1M NaCl ANTES E APÓS A FUNCIONALIZAÇÃO POR CV EM $H_2SO_4$ . TAXA DE VARREDURA DE 0,3 V/S PARA TODAS AS CURVAS. ....	38
FIGURA 3.2. . VOLTAMOGRAMAS EM SOLUÇÃO (A) AQUOSA E (B) ORGÂNICA PARA FILMES DE “UFMG FUNCIONALIZADO”. TAXA DE VARREDURA DE 30 MV/S EM AMBAS AS SOLUÇÕES. ....	38
FIGURA 3.3. VOLTAMOGRAMAS EM SOLUÇÃO (A) AQUOSA E (B) ORGÂNICA PARA FILMES DE “NANOCYL”. TAXA DE VARREDURA DE 30 MV/S EM AMBAS AS SOLUÇÕES. ....	39
FIGURA 3.4. CAPACITÂNCIA (EIXO VERTICAL ESQUERDO) E GANHO RELATIVO (EIXO VERTICAL DIREITO) EM FUNÇÃO DO NÚMERO DE PULSOS DE EPD PARA O NANOTUBO UFMG AS GROW EM ETILENO GLICOL E SOLUÇÃO AQUOSA. ..	41
FIGURA 3.5. . MEDIDAS DA CAPACITÂNCIA (EIXO VERTICAL ESQUERDO) E O GANHO (EIXO VERTICAL DIREITO) EM SOLUÇÃO AQUOSA E ORGÂNICA PARA FILMES DOS TRÊS NANOTUBOS UTILIZADOS. TODAS AS AMOSTRAS FORAM PRODUZIDAS COM 20 PULSOS DE EPD, POSTAS PARA SECAR E NA SEQUÊNCIA SUBMETIDAS À FUNCIONALIZAÇÃO POR CV EM $H_2SO_4$ (VER MATERIAL E MÉTODOS), ANTES DA MEDIDA DE CAPACITÂNCIA. A SOLUÇÃO AQUOSA UTILIZADA FOI 1M NaCl EM ÁGUA DEIONIZADA, COMO SOLUÇÃO ORGÂNICA UTILIZOU-SE 0,5 M $NaClO_4$ EM DMF.....	42
FIGURA 3.6. VOLTAMOGRAMAS DE AMOSTRA DE (A) ITO E (B) “UFMG AS GROW”, ANTES E APÓS A FUNCIONALIZAÇÃO POR CV. SOLUÇÃO DE 5 MM $Fe(C_5H_5)_2$ E 0,5 M $NaClO_4$ COMO ELETRÓLITO SUPORTE, EM DMF . TAXA DE VARREDURA DE 30 MV/S. ....	43
FIGURA 3.7. VOLTAMOGRAMAS DE FILMES DE CNT “UFMG AS GROW” EM SOLUÇÃO (A) AQUOSA E (B) ORGÂNICA. VOLTAMOGRAMAS DOS FILMES DE CNT “UFMG PURIFICADO” EM SOLUÇÃO (C) AQUOSA E (D) ORGÂNICA. VOLTAMOGRAMAS PARA FILMES DE “NANOCYL” EM SOLUÇÃO (E) AQUOSA E (F) ORGÂNICA. TAXA DE VARREDURA DE 30 MV/S. ....	45
FIGURA 3.8. SEPARAÇÃO ENTRE OS PICOS DE CORRENTE EM FUNÇÃO DE $v_{12}$ PARA OS VOLTAMOGRAMAS OBTIDOS EM (A) SOL. AQUOSA E EM (B) DMF.....	47
FIGURA 3.9. ÁREA ELETROQUÍMICA (ESCALA VERTICAL DA ESQUERDA) E GANHO (ESCALA VERTICAL DA DIREITA) EM RELAÇÃO ÁREA DO ITO EM SOLUÇÃO (A) AQUOSA E (B) ORGÂNICA. ....	49
FIGURA 3.10. VOLTAMOGRAMA OBTIDO COM AMOSTRA DE “UFMG PURIFICADO” EM SOLUÇÃO AQUOSA 50 MM $ZnCl_2$ E 0,1 M KCl A 70° C. (B) “ZOOM” NO INTERVALO DE POTENCIAL ENTRE -1,0 V E -0,4 V, DETALHE PARA A DEPRESSÃO REPRESENTANDO O PICO DE REDUÇÃO DO ZnO.....	50
FIGURA 3.11. IMAGENS DE SEM DE AMOSTRAS DE CNT COM ZnO APÓS (A) 1 MIN, (B) 5 MIN E (C) 10 MIN DE DURAÇÃO DO DEPÓSITO. ....	51

FIGURA 3.12. VOLTAMETRIA CÍCLICA PARA SUBSTRATO DE ITO E “UFMG PURIFICADO” COM E SEM CV EM H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , EM SOLUÇÃO ORGÂNICA DE Cl <sub>2</sub> Ni. 6H <sub>2</sub> O E NaClO <sub>4</sub> . TAXA DE VARREDURA DE 20 mV/s PARA TODAS AS CURVAS. SETAS MENORES INDICANDO SENTIDO DA VARREDURA. ....	53
FIGURA 3.13. IMAGENS DE (A) MEV, (B) FEG E (C) TEM DO FILME DE NANOTUBOS “UFMG PURIFICADO” COM DEPÓSITO DE NANOPARTÍCULAS DE NÍQUEL. D) IMAGEM OBTIDA COM HRTEM DE APENAS UMA NANOPARTÍCULA SOBRE A PAREDE DE UM NANOTUBO. ....	54
FIGURA 3.14. ESPECTRO DE EDS OBTIDO A PARTIR DA AMOSTRA DA FIGURA 3.13-D .....	55

# Resumo

RODRIGUES, Alci Mendes, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, julho de 2011. **Preparação e Caracterização Eletroquímica de Filmes Finos de Nanotubos de Carbono Depositados Sobre ITO**. Orientador: Maximiliano Luis Munford. Co-Orientadores: Márcio Santos Rocha e Sukarno Olavo Ferreira.

Neste trabalho foram realizados estudos sobre algumas propriedades eletroquímicas de filmes finos de nanotubos de carbono (CNT, *Carbon Nanotube*) depositados sobre eletrodos de óxido de titânio dopado com índio (ITO, *Indium Tin Oxide*) por deposição eletroforética (EPD, *Electrophoretic Deposition*). Medidas de capacitância e área eletroquímicas foram realizadas em filmes de três tipos de nanotubos que possuem diferentes dimensões e tratamentos prévios. Todas as medidas foram realizadas em soluções orgânicas e aquosas a fim de se verificar alguma diferença de comportamento dos filmes. Inicialmente, foi analisado o efeito da funcionalização destes nanotubos por voltametria cíclica em solução de  $H_2SO_4$  sobre as medidas eletroquímicas. Nestes experimentos, os eletrodos modificados com CNT's apresentaram uma leve melhora na transferência eletrônica, no entanto, o valor da capacitância destes filmes sofreu um aumento substancial após este processo. Os filmes constituídos pelos nanotubos de menores dimensões apresentaram os maiores valores de capacitância, sugerindo que a capacitância eletroquímica tem uma dependência direta com a razão área/massa dos CNT's. Os nanotubos apresentaram maior capacitância e área eletroquímica em solução orgânica comparados com os valores obtidos em solução aquosa, demonstrando uma maior compatibilidade com solventes orgânicos. Por fim, foram realizadas eletrodeposições de níquel em solução orgânica e de óxido de zinco em solução aquosa, sobre os filmes de nanotubo. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (SEM, *Scanning Electron Microscopy*) e de transmissão (TEM, *Transmission Electron Microscopy*) revelaram que os depósitos de ZnO resultaram apenas no crescimento de cristais micrométricos com padrão cristalográfico hexagonal sobre os filmes. Em contrapartida, os depósitos de níquel produziram CNT's cobertos com

nanopartículas deste metal. Todas as caracterizações eletroquímicas e eletrodeposições foram realizadas no Laboratório de Eletrodeposição, Superfícies e Películas Avançadas (LESPA) do Departamento de Física da Universidade Federal de Viçosa.

# Abstract

RODRIGUES, Alci Mendes, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, July, 2011. **Preparation and Electrochemical Characterization of Thin Films of Carbon Nanotubes Deposited on ITO.** Adviser: Maximiliano Luis Munford. Co-Advisers: Márcio Santos Rocha and Sukarno Olavo Ferreira.

In this work were carried out some studies on electrochemical properties of carbon nanotubes (CNT) thin films deposited on ITO (Indium Tin Oxide) electrodes by electrophoretic deposition (EPD). Capacitance and electrochemical area measurements were made with films of three types of nanotubes with different dimensions and previous treatments. All measurements were performed in aqueous and organic solutions in order to notice any behavior difference. Nanotubes films showed higher electrochemical capacitance and area in organic solution compared with those obtained in aqueous solution, demonstrating a greater compatibility with organic solvents. The films consist of smaller nanotubes showed the highest capacitance values, suggesting that the electrochemical capacitance has a direct dependence with the ratio area / mass of CNT's. We analyzed also the effect of functionalization of nanotubes by cyclic voltammetry in solution of  $H_2SO_4$  on the electrochemical measurements. In these experiments, the electrodes modified with CNT's showed a slight improvement on the electronic transfer, however, the value of the capacitance of these films has increased substantially after this process. Finally, nickel electrodeposition was performed in organic solution and zinc oxide in aqueous solution, on the nanotube films. Images of scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) revealed that the deposits resulted only in the ZnO crystal growth micrometric crystallographic hexagonal pattern on the film. In contrast, the nickel deposits produced CNT's quite covered with Ni nanoparticles. All electrochemical characterizations and electrodepositions were carried out at Laboratório de Eletrodeposição, Superfícies e Películas Avançadas (LESPA) of Physics department at UFV.

# Introdução

Os Nanotubos de Carbono (CNT, Carbon Nanotubes) são materiais que possuem uma série de características mecânicas e elétricas singulares. Isto levou a proposição de uma série de potenciais aplicações como confecção de dispositivos de estoque e conversão de energia, compósitos condutores e de alta resistência mecânica, sensores biológicos entre outros. Em eletroquímica, os CNT's compreendem um grande campo de pesquisa em expansão [1].

A alta área eletroquímica superficial de filmes ou arranjos de nanotubos de carbono, combinada com sua alta condutividade elétrica e boas propriedades mecânicas, tornam estes materiais atrativos para a constituição de eletrodos. Seus atributos incluem estabilidade química, amplo potencial eletroquímico em solução aquosa e compatibilidade com material biológico. O primeiro trabalho reportando o uso de um eletrodo composto apenas de CNT foi feito por Britto et al em 1996 [2]. Neste trabalho foram feitas investigações voltamétricas da oxidação da dopamina que revelaram picos característicos de difusão controlada, com separação pico-a-pico indicativo de processo reversível. Em seguida, uma série de trabalhos utilizando eletrodos à base de CNT, foi desenvolvida [1]. Embora em alguns casos os resultados tenham mostrado transferências eletrônicas mais rápidas e reversíveis que em outros eletrodos a base de carbono, estes trabalhos não deram um entendimento fundamental das propriedades intrínsecas dos CNT's.

Posteriormente foi introduzido o conceito de eletrodo modificado com CNT's, produzindo filmes finos de nanotubos purificados sobre eletrodos de platina e ouro. Outros eletrodos foram modificados tais como compostos por carbono vítreo e grafite pirolítico (HOPG). Novas técnicas para a produção dos filmes de CNT foram desenvolvidas como dispersão dos nanotubos em soluções orgânicas e secagem sobre eletrodo ou crescimento dos CNT's diretamente sobre o substrato.

Um grande interesse em eletrodos modificados com CNT's é o desenvolvimento de dispositivos que utilizam injeção de energia pela dupla camada de Helmholtz. Exemplos incluem o desenvolvimento de super capacitores que possuem capacitância extremamente elevadas se comparadas com os capacitores comuns baseados em materiais dielétricos [3,4,5]. Recentes pesquisas mostraram que estes eletrodos podem, também, serem aplicados no desenvolvimento de sensores de gás, sensores eletroquímicos e biosensores [6,7,8] devido a uma maior eficiência na transferência eletrônica e reatividade de várias espécies químicas, células fotovoltaicas [9,10] devido ao aumento significativo da área do eletrodo, entre outras aplicações.

Nos casos onde os nanotubos de carbono são previamente purificados ou quimicamente tratados é importante considerar qualquer efeito do processo químico no material resultante, quando se prepara os eletrodos. Como exemplo, cortes e diminuição dos nanotubos devido a purificação e funcionalização podem alterar suas propriedades elétricas. O uso de solventes para conter a aglomeração dos CNT's envolve solubilização em polímeros, surfactantes, proteínas ou tratamento com sonicação intensa. Estes métodos podem resultar em um CNT com a superfície coberta o que pode dificultar a remoção ou o ataque à estrutura do nanotubo. Tais fatores combinados podem afetar o desempenho dos eletrodos compósitos. Entender a influência destes tratamentos é de fundamental importância quando falamos de propriedades eletroquímicas dos nanotubos [1].

Eletrodos modificados com nanotubos de carbono também têm sido usados como base para estruturas híbridas de nanopartículas. Em virtude da sua dureza e estabilidade, CNT's mantêm sua estrutura mesmo após deposição de grande quantidade de nanopartículas. Utilizando diferentes métodos, uma série de metais e semi-condutores tem sido depositada em filmes de nanotubos de carbono a fim de se obter novos dispositivos como diodo retificador, ou dispositivos eletrônicos e fotoeletrônicos [11].

Este trabalho visa produzir e caracterizar eletroquimicamente eletrodos de óxido de titânio dopado com índio (ITO), cobertos com filmes finos de nanotubos de carbono. O substrato corresponde a uma camada fina e transparente de ITO suportada sobre vidro. Para produção dos filmes foi utilizada a deposição eletroforética (EPD, *Electrophoretic Deposition*) de CNT [12]. A caracterização eletroquímica se deu através de medidas de capacitância e área eletroquímica em eletrodos compostos por nanotubos de diferentes dimensões e tratamentos prévios. Com o objetivo de mostrar o potencial de aplicação deste tipo de eletrodo, eletrodeposições de Níquel [13] e Óxido de Zinco [11] foram efetuados nos eletrodos de CNT/ITO.

# Capítulo 1 . Revisão Bibliográfica

## 1.1. Nanotubos de Carbono

A estrutura base do grafite pirolítico (HOPG, *Highly Oriented Pirolitic Graphite*) é composta por várias folhas (ou planos) de carbono sobrepostas denominadas grafeno. Um Nanotubo de Carbono é formado por uma ou mais folhas de grafeno enroladas em forma de tubo (Figura 1.1). Um CNT constituído de apenas uma folha de grafeno é denominado nanotubo de parede única (SWNT, *Single-wall Carbon Nanotube*), enquanto, o nanotubo de carbono formado por várias dessas folhas enroladas de forma concêntrica é denominado nanotubo com paredes múltiplas (MWNT, *Multi-wall Carbon Nanotube*). Quanto à suas dimensões, um CNT pode ter entre algumas unidades até centenas de nanômetros de diâmetro e vários micrômetros de comprimento.

Fonte: <http://www.energyprofessionalnetwork.com> (modificada)

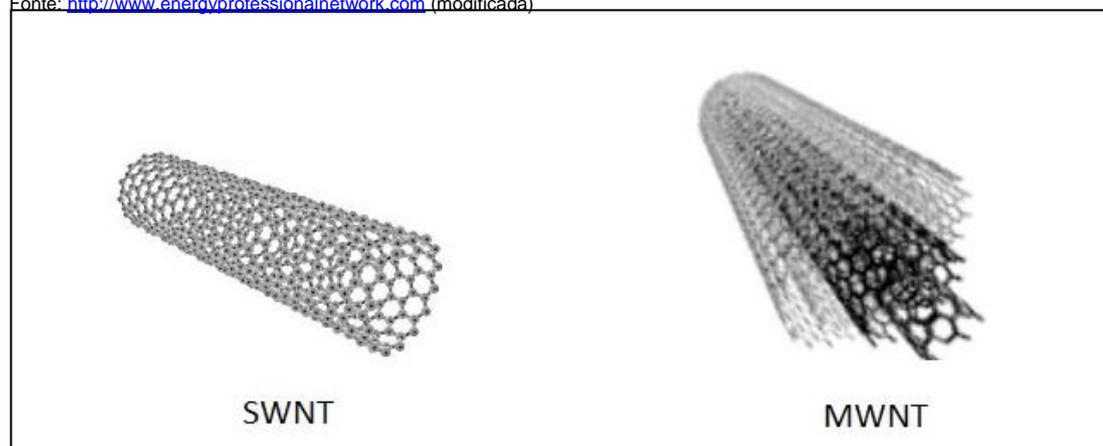


Figura 1.1. Representação de um SWCNT e um MWCN.

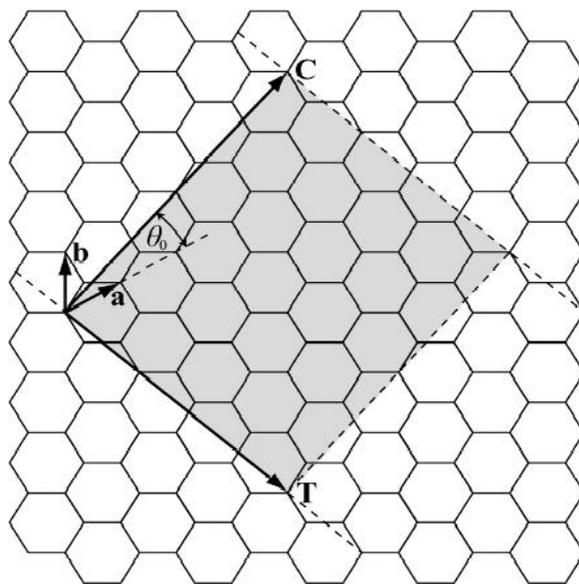
Os primeiros trabalhos relatando a existência dos nanotubos de carbono datam de meados da década de 70 durante pesquisas envolvendo fibras de carbono, porém estas novas estruturas não ganharam grande interesse da comunidade científica. Somente em 1991, Sumio Iijima mostrou a existência de uma nova família de formas elementares de carbono [14].

Sua equipe observou estruturas tubulares misturadas em fuligem de fulerenos produzidos por descarga de arco voltaico. Estas estruturas foram denominadas inicialmente de tubos helicoidais de fulerenos e eram constituídos de cilindros coaxiais, com espaçamento de 0,34 nm entre camadas. Desde então, os CNT's se tornaram uma nova frente de pesquisa em diferentes áreas do conhecimento durante as duas últimas décadas.

### **1.1.1. Propriedades dos nanotubos de carbono**

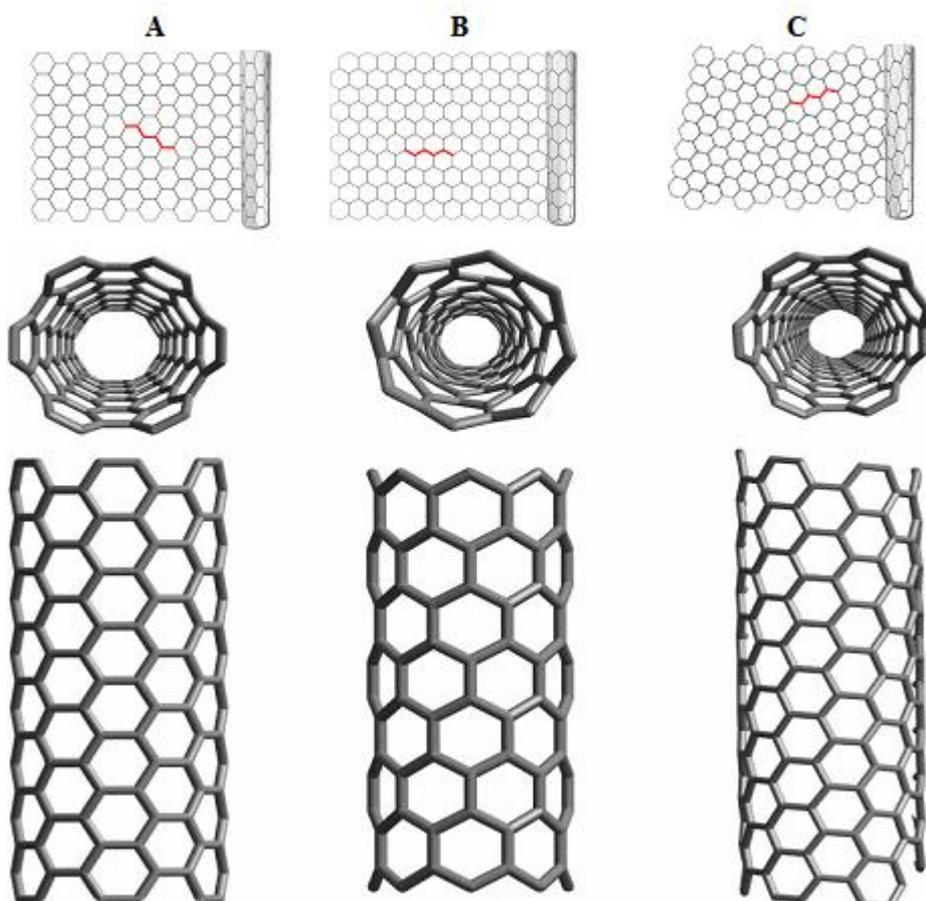
Os nanotubos de carbono apresentam uma série de propriedades físicas interessantes como pequena dimensão e densidade, flexibilidade e resistência mecânica superiores às da fibra de carbono e vidro, condutividade térmica e elétrica, ao longo do seu eixo, semelhantes às do metal, entre outras. Estas propriedades singulares incentivaram a busca por novos materiais compósitos a base de CNT objetivando melhorias nas propriedades elétricas e mecânicas [15].

Em particular, as propriedades elétricas de um SWNT são fortemente influenciadas durante a sua formação levando-se em conta a direção relativa da folha de grafeno. Observando a estrutura do grafeno, uma rede hexagonal bidimensional (Figura 1.2), é possível descrever as diferentes estruturas que os nanotubos podem adquirir (Figura 1.3). Uma célula unitária da rede é definida pelo vetor quiral  $\vec{C}$ , escrito em termos dos vetores de rede do grafeno  $\vec{a}$  e  $\vec{b}$  e pelo vetor de translação  $\vec{T}$ . O vetor quiral  $\vec{C}$  conecta dois pontos cristalograficamente equivalentes ao longo da circunferência do tubo.



Fonte: <http://spie.org/x15004.xml?ArticleID=x15004>

Figura 1.2. Representação da rede cristalográfica do grafeno.



Fonte: <http://cobweb.ecn.purdue.edu/~mdasilva/Structure.shtml> e <http://nano.mtu.edu/Nanotubes.htm>

Figura 1.3. Nanotubos de carbono com estrutura do tipo A) Armchair, B) Zigzag e C) Mista.

Um SWNT pode ter caráter metálico ou semicondutor e essa propriedade está relacionada diretamente com o tipo de configuração estrutural. Todos os nanotubos de carbono tipo armchair são metálicos, os do tipo zigzag e mista podem ser semicondutores de gap quase nulo ou semicondutores. Para os MWNT, cada folha de grafeno que compõe sua parede pode ter um comportamento elétrico diferente, porém apenas uma das suas camadas precisa ser metálica para que todo o nanotubo se comporte como um metal [16]. Todos os nanotubos utilizados neste trabalho são do tipo MWNT.

### 1.1.2. Síntese e purificação

Os principais métodos de crescimento de CNT's são: descarga por arco voltaico, ablação por laser (Laser ablation) [17] e a deposição por vapor químico (CVD, Chemical vapor deposition) [18]. O método de descarga por arco voltaico baseia-se numa descarga de arco elétrico, gerado entre dois eletrodos numa atmosfera de hélio ou argônio, usando metais catalisadores para gerar SWNT's, ou sem a presença destes para obter MWNT's. A ablação por laser consiste em vaporizar o grafite mediante radiação laser numa atmosfera de gás inerte, Hélio ou Argônio de alta densidade. Embora CNT's de alta qualidade sejam produzidos por estas duas técnicas, uma grande quantidade de subprodutos tais como carbono amorfo, nanopartículas metálicas e fulerenos são produzidos em conjunto. Portanto, os CNT's preparados através destas rotas precisam ser submetidos a um processo de purificação após o crescimento [19,20].

Em contraste com os métodos precedentes, a deposição química de fase vapor (CVD) envolve a decomposição catalítica em nanopartículas metálicas de um gás contendo carbono. Este método permite obter nanotubos de carbono (MWNT e SWNT) sobre diferentes substratos e com diferentes diâmetros e comprimentos, com pequena quantidade de defeitos e de alta pureza. Este método possui baixo custo em comparação com o método de deposição a arco e vaporização laser. Recentemente, novas técnicas de evaporação de carbono usando plasma de alta frequência, têm produzido MWNT's com elevado grau de pureza (95%) [21].

Quando a quantidade de carbono amorfo e nanopartículas metálicas no produto resultante é alta, é essencial que as impurezas sejam removidas para que se trabalhe com material puro e não com compósitos. Uma série de técnicas de purificação vem sendo estabelecida como floculação, microfiltração, cronoamperometria e centrifugação, embora sejam usadas com menos frequência. Métodos utilizando ácidos oxidativos fortes são mais comumente empregados. A purificação ácida envolve normalmente um sistema de refluxo com CNT's em  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$  e  $HCl$  ou mistura de dois

destes. Uma solução de  $\text{HNO}_3$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  é mais efetiva na remoção de carbono amorfo, enquanto o tratamento com  $\text{HCl}$  é utilizado para remoção das nanopartículas [22].

### 1.1.3. Funcionalização

O processo de purificação ácida pode acarretar efeitos secundários como a possível “quebra” das pontas dos nanotubos de carbono e a aparição de danos oxidativos nas paredes dos mesmos [23,24]. Estes defeitos nas paredes dos nanotubos podem causar mudanças significativas nos estados eletrônicos do CNT próximos ao nível de Fermi, tipicamente resultando em um aumento da resistividade nestes pontos. Mudanças na estrutura  $\text{sp}^2$  dos CNT's podem ser funcionalizadas com grupos contendo oxigênio tais como ácidos carboxílicos, alcoóis e cetonas. A Figura.1.4 demonstra uma rota comum para adesão de moléculas de  $\text{COOH}$  nas paredes dos CNT's, o átomo de carbono deste grupo funcional adere de forma covalente com o nanotubo e perde facilmente o grupo  $\text{OH}$  que pode ser substituído por outros átomos ou moléculas.

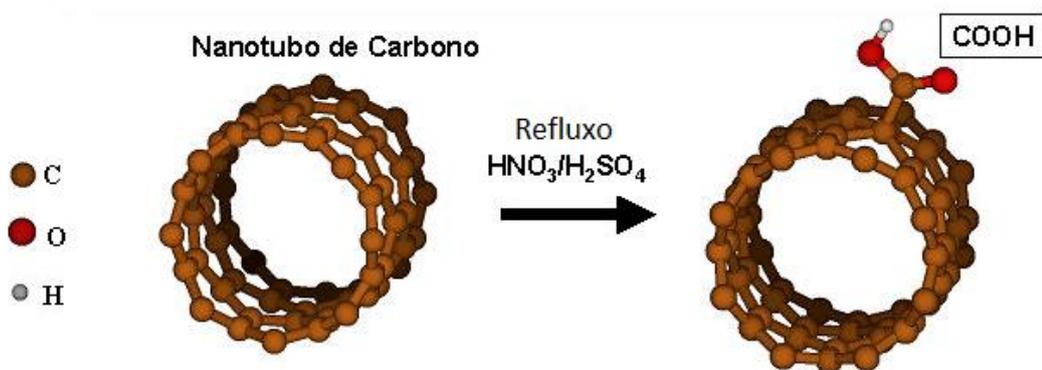


Figura 1.4. Rota para funcionalização de nanotubos de carbono com grupos funcionais  $\text{COOH}$  [6].

A funcionalização de nanotubos de carbono através de suas paredes e pontas tem sido vista como uma forma de explorar o potencial dos nanotubos de carbono na nanotecnologia. Os nanotubos funcionalizados podem ter propriedades eletrônicas e mecânicas que são substancialmente diferentes dos nanotubos não funcionalizados. Essas estruturas quimicamente modificadas podem ser usadas de forma a facilitar a interação dos nanotubos com moléculas orgânicas e biológicas, com substâncias tóxicas e até mesmo com vírus e bactérias [25]. O desenvolvimento de eletrodos utilizando nanotubos de carbono funcionalizados é uma das áreas mais promissoras para uso desse material em nanotecnologia. O desafio é encontrar rotas quimicamente seguras, limpas para alterar os nanotubos de carbono.

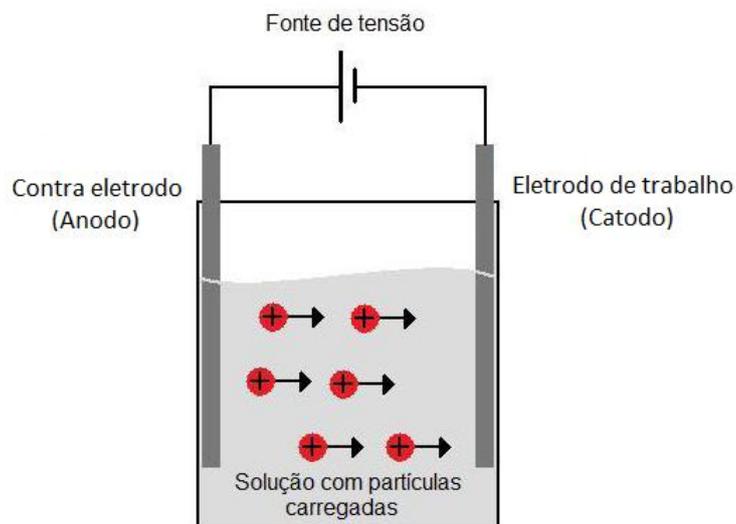
Alternativamente ao sistema de refluxo, alguns grupos de pesquisadores relataram novas técnicas de funcionalização eletroquímica para oxidação de nanotubos como cronoamperometria em solução tampão [26] ou voltametria cíclica em soluções ácidas [27].

#### **1.1.4. Deposição Eletroforética.**

A deposição eletroforética é uma técnica empregada principalmente em processos cerâmicos e de produção de camadas. Nas últimas décadas, porém, o interesse em EPD como opção para produzir materiais avançados tem crescido vertiginosamente [28]. Recentemente esta técnica tem sido empregada na produção de materiais compostos de várias camadas, filmes finos, revestimentos compósitos, biomateriais e também para a deposição de nanopartículas e nanotubos de carbono. O crescente interesse e significância desta técnica na comunidade científica podem ser justificados pela sua alta versatilidade de aplicações com diferentes materiais e combinações dos mesmos, baixo custo, processo simplificado, uniformidade e controle da espessura dos depósitos, homogeneidade estrutural e deposição em substratos de formas complexas [29].

Em contraste com outros processos coloidais, suspensões com baixas concentrações podem ser usadas para formação de depósitos via EPD. O método pode ser usado, em geral, para qualquer sólido na forma de pequenas partículas (<30 micrometros) suspensas em um solvente. Para realizar a deposição eletroforética utilizam-se dois eletrodos, um eletrodo de trabalho (substrato de depósito) e um contra-eletrodo, mergulhados paralelamente em uma suspensão de partículas armazenada em um recipiente (célula eletroforética). Através de uma fonte de tensão é aplicada uma diferença de potencial entre os eletrodos (Figura 1.5) que gera um campo eletrostático entre os eletrodos. O processo de deposição pode ser dividido em duas fases distintas, no primeiro estágio as partículas carregadas são forçadas a se moverem em direção ao eletrodo de trabalho pela ação do campo elétrico (eletroforese). No segundo estágio, as partículas aderem à superfície do eletrodo de trabalho por aglutinação, formando um depósito coerente.

Uma desvantagem intrínseca da EPD, comparada com outros processos coloidais, é que não se usa água como meio líquido para suspensão. A aplicação de uma voltagem na água pode causar evolução de gases hidrogênio e oxigênio na superfície do eletrodo e conseqüentemente afetar a qualidade dos depósitos formados. Dado o grande número de solventes não-aquosos existentes, esta limitação se torna pouco relevante.



**Figura 1.5. Esquema simplificado de uma célula de EPD**

A EPD é um método potencialmente poderoso para produzir em larga escala dispositivos baseados em CNT's [30], particularmente porque existem poucas alternativas para o depósito de nanotubos de carbono sobre superfícies. Filmes de CNT produzidos por EPD podem se adequar a variadas aplicações: dispositivos de emissão de campo, carregadores biomédicos, suportes para catalisadores, compósitos estruturais e revestimentos. Tais filmes finos também podem ser utilizados na conformação de eletrodos com grande área superficial para células combustíveis, capacitores e sensores de gás [31]. Neste trabalho a técnica de deposição eletroforética foi utilizada para formação dos filmes finos de nanotubos de carbono sobre os eletrodos de ITO.

## 1.2. Eletroquímica

Eletroquímica é um ramo da química voltado para o estudo da relação entre fenômenos elétricos e químicos. Uma boa parte deste campo lida com o estudo de mudanças químicas causadas pela passagem de corrente elétrica ou a produção de energia elétrica pelas reações químicas. A eletroquímica abrange uma série de diferentes fenômenos (eletroforese e corrosão), dispositivos (sensores eletroquímicos, baterias e células combustíveis) e tecnologias (galvanoplastia de metais e a produção em larga escala de alumínio e cloro) [32].

Em um sistema eletroquímico, estudam-se os fatores e processos que afetam o transporte de carga através da interface entre duas fases químicas, em geral, entre um condutor elétrico (um eletrodo) e um condutor iônico (um eletrólito). No entanto, não se lida experimentalmente com apenas uma superfície isolada, mas sim, com uma coleção de interfaces chamada célula eletroquímica. Este sistema é definido de forma geral por dois eletrodos separados e submersos em uma fase de eletrólito (solução).

Na maioria das vezes, há o interesse em reações que ocorrem em apenas um dos eletrodos, uma possível montagem experimental bastante utilizada que atende a este requisito é a célula de três eletrodos (Figura 1.6). Esta célula é composta pelo eletrodo de interesse, também chamado de eletrodo de trabalho (WE, *working electrode*), um eletrodo chamado de eletrodo de referência (RE, *reference electrode*) e um terceiro eletrodo auxiliar ou contra-eletrodo (CE, *counter electrode*). Este último deve ser de um material que não produza substâncias por eletrólise que possam alcançar a superfície do eletrodo de trabalho ou que possam causar interferência com reações adversas.

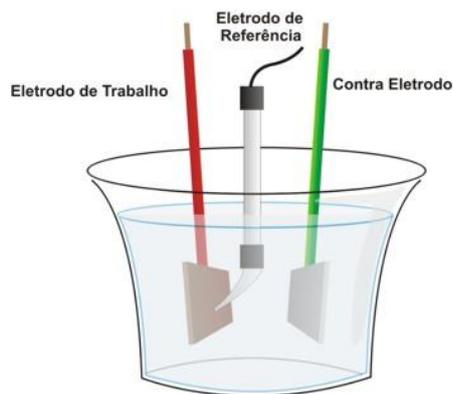


Figura 1.6. Célula eletroquímica com três eletrodos.

O potencial do eletrodo de trabalho é monitorado relativamente ao eletrodo de referência e estes são posicionados bem próximos um do outro. O aparato para medir a diferença de potencial entre estes dois eletrodos tem uma impedância alta a ponto de não haver passagem de corrente através do eletrodo de referência, neste caso, a corrente passa somente entre o WE e o CE. Este aparato, conhecido como potenciostato (Figura 1.7), ajusta a corrente através do WE para manter a diferença de potencial entre o WE e o RE de acordo com o programa definido por um gerador de função (software de computador). Alternativamente, pode-se pensar no potenciostato como um elemento ativo cuja função é forçar através do WE a corrente necessária para atingir potencial desejado a qualquer momento. Quimicamente, este é o fluxo de elétrons necessário para suportar o processo eletroquímico consistente com o potencial.

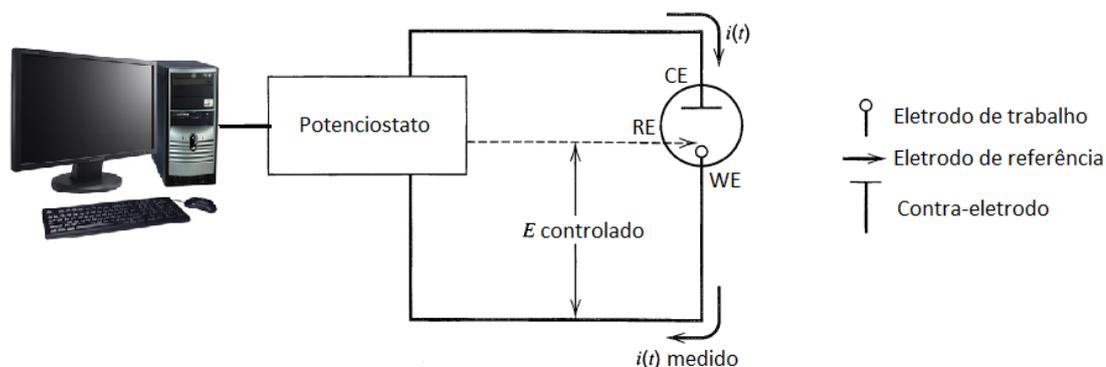


Figura 1.7. Esquema de uma célula de três eletrodos ligada ao potenciostato e ao computador, detalhe para a indicação do fluxo de corrente no circuito.

Ao longo deste trabalho foram utilizadas duas técnicas eletroquímicas principais: a voltametria cíclica (CV, *cyclic voltametry*) e a cronoamperometria. Na voltametria cíclica é selecionado um intervalo de potencial a ser varrido tanto no sentido positivo quanto no sentido negativo com uma taxa de varredura de potencial  $v$  pré-determinada. A curva obtida durante este processo, corrente em função do potencial, é chamada de voltamograma. Na cronoamperometria aplica-se um potencial constante por um intervalo de tempo pré-determinado e o transiente de corrente, ou seja, a corrente que flui através da célula em função do tempo é registrada.

### **1.2.1. Processos faradaicos e não-faradaicos**

Em eletroquímica, dois tipos de processos podem ocorrer na superfície dos eletrodos: processos faradaicos e não-faradaicos. O primeiro engloba reações nas quais elétrons são transferidos através da interface eletrodo-solução. Esta transferência de elétrons causa oxidação ou redução de espécies químicas envolvidas na reação. A lei de Faraday da eletroquímica estabelece que a intensidade da corrente elétrica que flui externamente é proporcional à quantidade de reação química que ocorre no eletrodo. Os processos que obedecem esta lei são chamados de faradaicos.

Em uma dada interface eletrodo-solução, podem não ocorrer reações com transferência de carga em um intervalo de potencial específico. No entanto, processos como adsorção e desorção podem ocorrer e a estrutura da interface solução-eletrodo pode mudar aplicando-se um potencial variável. Embora não haja transferência de cargas na interface, correntes externas podem fluir quando o potencial, área do eletrodo ou composição da solução muda. Estes processos são denominados não-faradaicos. Tanto processos faradaicos quanto não-faradaicos podem ocorrer simultaneamente durante um procedimento eletroquímico [32].

### 1.2.2. Eletrodo polarizável ideal e a dupla camada elétrica

Um eletrodo metálico no qual não ocorre transferência de carga através da interface metal-solução independentemente do potencial aplicado pela fonte é chamado de eletrodo polarizável ideal (IPE, *Ideal Polarized Electrode*). Não existem IPE's, porém alguns eletrodos se comportam com polarizabilidade ideal em faixas de potencial específicos. Como não há transferência de carga na interface do IPE, a aplicação de um potencial gera acúmulo de carga na interface eletrodo-solução e o seu comportamento é semelhante ao de um capacitor (Figura 1.8-A). Aplicando-se um potencial, uma série de espécies carregadas e dipolos orientados presentes na solução se aglomeram na interface (Figura 1.8-B). O lado da solução é composto por uma série de camadas onde aquela mais próxima do eletrodo, a camada interna, contém moléculas de solvente entre outras espécies (íons ou moléculas) que são classificadas como especificamente adsorvidas. O plano que contém as cargas destes íons é chamado de plano interno de Helmholtz (IHP, *Intern Helmholtz Plane*). O plano que corta os íons solvatados (ou não especificamente adsorvidos) mais próximos da superfície é chamada de plano externo de Helmholtz (OHP, *Outer Helmholtz Plane*). A interação destes íons solvatados com o eletrodo carregado envolve apenas forças eletrostáticas de longa distância.

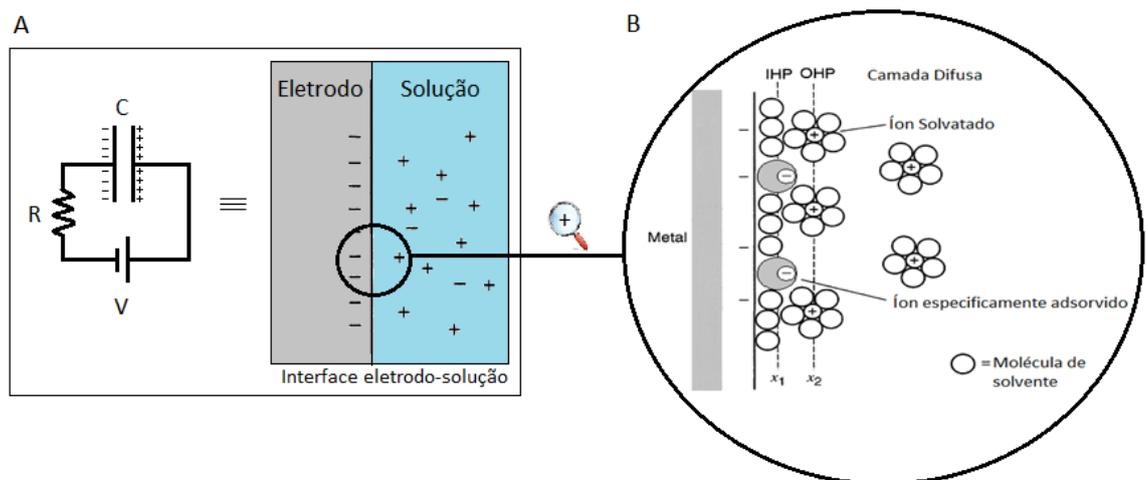


Figura 1.8. (A) Semelhança entre um capacitor e a interface IPE-solução. (B) Detalhe da formação da dupla camada elétrica na mesma interface, X1 e X2 representam a distância de IHP e OHP, respectivamente, até o metal.

Por causa da agitação térmica na solução, os íons não adsorvidos são distribuídos em uma região chamada de camada difusa que se estende desde o OHP até regiões mais internas da solução. Todo o conjunto recebe o nome de dupla camada elétrica ou de Helmholtz e a interface é caracterizada pela capacitância de dupla camada  $C_d$ . Esta capacitância é freqüentemente uma função do potencial aplicado ( $E$ ), diferentemente dos capacitores reais cuja capacitância independe da voltagem aplicada.

### 1.2.3. Corrente no capacitor de dupla camada com potencial variando linearmente com o tempo.

Considere uma célula eletroquímica consistindo de um IPE (eletrodo de mercúrio) e um eletrodo reversível ideal (SCE, *Saturated Calomelano Electrode*) ambos mergulhados em solução de KCl (Figura 1.9). Esta célula pode ser aproximada por um circuito elétrico com uma resistência  $R_s$ , representando a resistência da solução, um capacitor  $C_d$ , representando a dupla camada na interface Hg/K<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, uma resistência  $R_E$ , do eletrodo e um capacitor  $C_{SCE}$ , representando a capacitância do eletrodo SCE. A capacitância equivalente é  $C_t = \frac{C_d C_{SCE}}{(C_d + C_{SCE})}$ , em geral  $C_{SCE} \gg C_d$ , neste caso,  $C_{SCE}$  pode ser negligenciada neste circuito e concluímos que  $C_t \cong C_d$ .

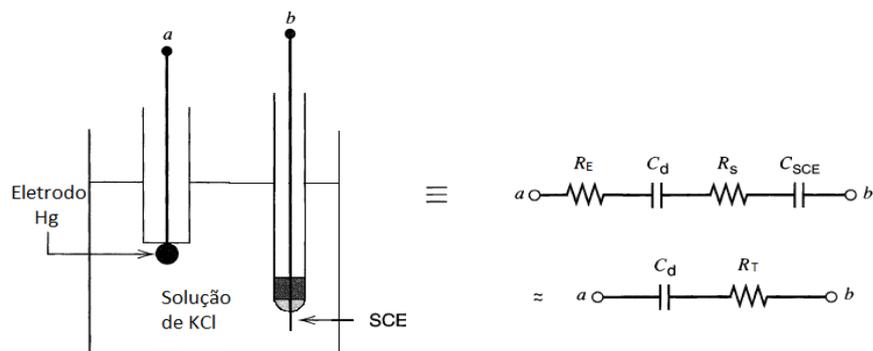


Figura 1.9. Célula eletroquímica de dois eletrodos composta por uma eletrodo de mercúrio e um SCE, ambos mergulhados em solução de KCl. Representação da célula em termos dos elementos de um circuito.

O circuito equivalente é semelhante a um circuito RC. Para o caso particular onde o potencial aplicado inicialmente é nulo e varia linearmente com o tempo com uma taxa  $v$  (em V/s) (Figura 1.10-A).

$$V = vt \quad (1.4)$$

Em qualquer instante, a soma das voltagens  $V_R$  e  $V_C$ , através do resistor e do capacitor, respectivamente, deve ser igual à voltagem aplicada:

$$vt = q/C_d + R_T i \quad (1.5)$$

Derivando-se a equação acima em relação a  $t$  e resolvendo a equação diferencial para  $i(t)$ , temos:

$$i(t) = vC_d \left(1 - e^{-\frac{t}{R_T C_d}}\right) \quad (1.6)$$

Logo após o início da varredura a corrente parte do zero e atinge um valor de saturação  $vC_d$  (Figura 1.10-B). Esta corrente de saturação pode ser usada para estimarmos o valor de  $C_d$ .

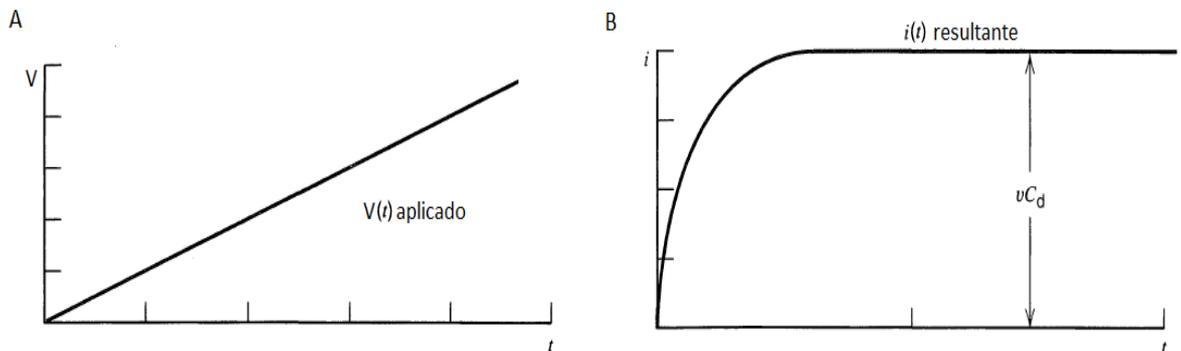


Figura 1.10. Aspecto do (A) potencial e da (B) corrente em função do tempo para um circuito RC.

#### 1.2.4. Sistema Reversíveis

Em eletroquímica, um sistema é dito termodinamicamente ou eletroquimicamente reversível se ele obedece à equação de Nernst ou outra derivada desta [32]:

$$E = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{C_O}{C_R} \right), \quad (1.7)$$

onde  $E$  representa o potencial no eletrodo em Volts,  $n$  representa o número de elétrons envolvidos na reação,  $F$  é a constante de Faraday (carga de um mol de elétrons, em Coulomb),  $T$  é a temperatura absoluta em Kelvin,  $R$  é a constante de Boltzmann e  $C_O$  e  $C_R$  são as concentrações das espécies envolvidas na reação em questão:



$E^{0'}$  é o potencial medido no eletrodo de trabalho quando as espécies  $O$  e  $R$  estão presentes em concentrações tal que  $C_O/C_R$  seja igual a um e quando outras substâncias específicas estão presentes em concentrações determinadas.

O conceito de reversibilidade em eletroquímica é semelhante ao termodinâmico. Em um sistema reversível a transferência eletrônica ocorre de forma rápida, tal que as concentrações de  $O$  e  $R$  na superfície do eletrodo podem ser consideradas em equilíbrio com o potencial no eletrodo durante um processo.

### 1.2.5. Sistemas Faradaicos reversíveis

Considere uma reação do tipo  $A + e \rightleftharpoons A^-$ , onde  $e$  representa a carga do elétron. Seja uma célula eletroquímica cujo eletrodo de trabalho se comporta como ideal em um potencial  $E_i$  e que a solução só contenha a espécie  $A$ .

A ocorrência de reações no eletrodo de trabalho caracteriza um sistema faradaico onde a corrente detectada pelo potenciostato é proporcional a reação no eletrodo. Uma típica curva obtida por voltametria cíclica para um sistema faradaico é mostrada na Figura 1.11.

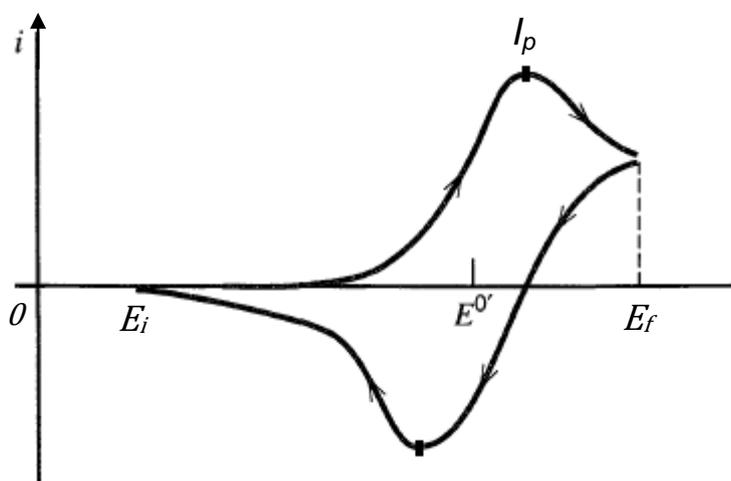


Figura 1.11. Voltamograma para um sistema faradaico.

Iniciando-se uma varredura a partir de  $E_i$  com taxa de varredura  $\nu$  em direção a potenciais mais positivos a corrente na célula é inicialmente de caráter não-faradaica. À medida que o potencial se aproxima de  $E^{0'}$  pela esquerda surge uma corrente de oxidação que cresce com o aumento do potencial. Neste caso a taxa de oxidação de íons  $A$  na superfície do eletrodo aumenta proporcionalmente com esta corrente. Para potenciais próximos de  $E^{0'}$  a corrente possui uma taxa de crescimento máxima que diminui à medida que o potencial fica mais positivo. Esta corrente atinge um valor máximo de intensidade ( $I_p$ ) e passa a decair a partir deste ponto, definindo assim, um

pico de corrente. Percorrendo-se o intervalo no sentido negativo, a partir de  $E_f$ , surge uma corrente de redução equivalente a ionização de  $A$ , à medida que o potencial se aproxima de  $E^0$  pela direita. O aspecto da corrente é semelhante ao caso da varredura no sentido positivo com o surgimento de um pico de corrente de redução.

Dado um sistema eletroquímico onde um voltamograma semelhante ao da Figura 1.11 foi obtido, quanto menor a distância entre os picos de redução e de oxidação ( $\Delta E_p$ , intervalo de potencial) para uma mesma taxa de varredura, mais rápida será a transferência eletrônica entre o eletrodo e o eletrólito.

Em sistemas reversíveis a intensidade do pico de corrente  $i_p$  que surge durante uma voltametria tem uma dependência linear com a raiz quadrada da taxa de varredura. A temperatura de 25° C esta dependência é dada pela equação:

$$i_p = (2,69 \times 10^5)n^{3/2}AD_o^{1/2}C_o v^{1/2}, \quad (1.8)$$

Onde,  $n$  é o número de elétrons envolvidos na reação,  $A$  é a área do eletrodo em  $\text{cm}^2$ ,  $D_o$  é o coeficiente de difusão de  $O$  em  $\text{cm}^2/\text{s}$ ,  $C_o$  é a concentração da espécie  $O$  na solução em  $\text{mol}/\text{cm}^3$  e  $v$  é a taxa de varredura em Volts/s [32].<sup>1</sup>

Em um sistema de três eletrodos, existe a resistência do eletrodo de trabalho e uma pequena fração da resistência da solução entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência. A resistência equivalente do circuito será denominada  $R_u$ , portanto, o potenciostato controla  $E + R_u i$  ao invés de somente o potencial do eletrodo de trabalho ( $E$ ). Um efeito colateral devido à  $R_u$  será o “alargamento da curva” com o deslocamento do pico de oxidação para valores de potencial mais positivos (e picos de redução para potenciais mais negativos). Como  $i_p$  é função de  $v^{1/2}$ , quanto maior a taxa de varredura mais o potencial do pico ( $E_p$ ) será deslocado e  $E_p$  passa a ser função de  $v$ ,

---

<sup>1</sup> Capítulo 6, seção 2 “Nernstian (Reversible) Systems”

diferentemente de um sistema onde  $R_u$  é desprezível cujo valor de  $E_p$  é o mesmo para qualquer taxa de varredura.

## Objetivos

Este trabalho tem como principais objetivos:

- Produzir eletrodos de ITO cobertos com filmes finos de nanotubos de carbono pela técnica de deposição eletroforética.
- Funcionalizar eletroquimicamente os nanotubos de carbono.
- Realizar medidas de capacitância e área eletroquímica nestes eletrodos.
- Efetuar eletrodeposição de Níquel e Óxido de Zinco nos eletrodos de CNT/ITO a fim de produzir compósitos de nanotubos e nanopartículas.

# Capítulo 2 . Material e métodos

## 2.1.Preparação dos eletrodos de trabalho

Os substratos utilizados neste trabalho são filmes finos de ITO (*Pilkington*®, “TEC 15”, resistência superficial de 12-14 ohms/sq.<sup>2</sup>) depositados sobre vidro de 4 mm de espessura e cortados em retângulos de 1,5 cm por 2,0 cm. Houve a necessidade de criar eletrodos capazes de suportar este tipo de substrato e de delimitar a área de contato com as soluções e suspensões utilizadas.

Os eletrodos desenvolvidos no LESP (Figura 2.1) são compostos basicamente por um corpo de Polietileno de Alta Densidade (PEAD), material inerte quimicamente, onde foi feita uma cavidade retangular. Uma lâmina de microscópio é fixada em sua parte traseira com cola de silicone formando assim um suporte para o substrato na região da cavidade. Uma lâmina de Aço inox é colada na parte superior com uma das suas extremidades levemente avançada sobre a cavidade para fazer o contato elétrico com o filme de ITO. A superfície do eletrodo é coberta por uma fita adesiva de tecido de fibra de vidro recoberto com Teflon (aqui chamada simplesmente de “fita de Teflon”) inerte quimicamente nas condições de trabalho deste estudo. Apenas a cavidade e as extremidades da haste de aço ficam descobertas.

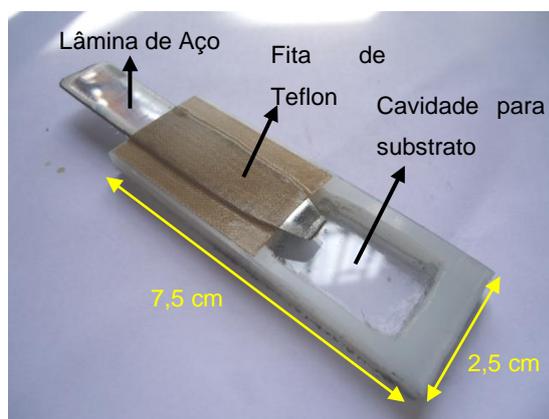
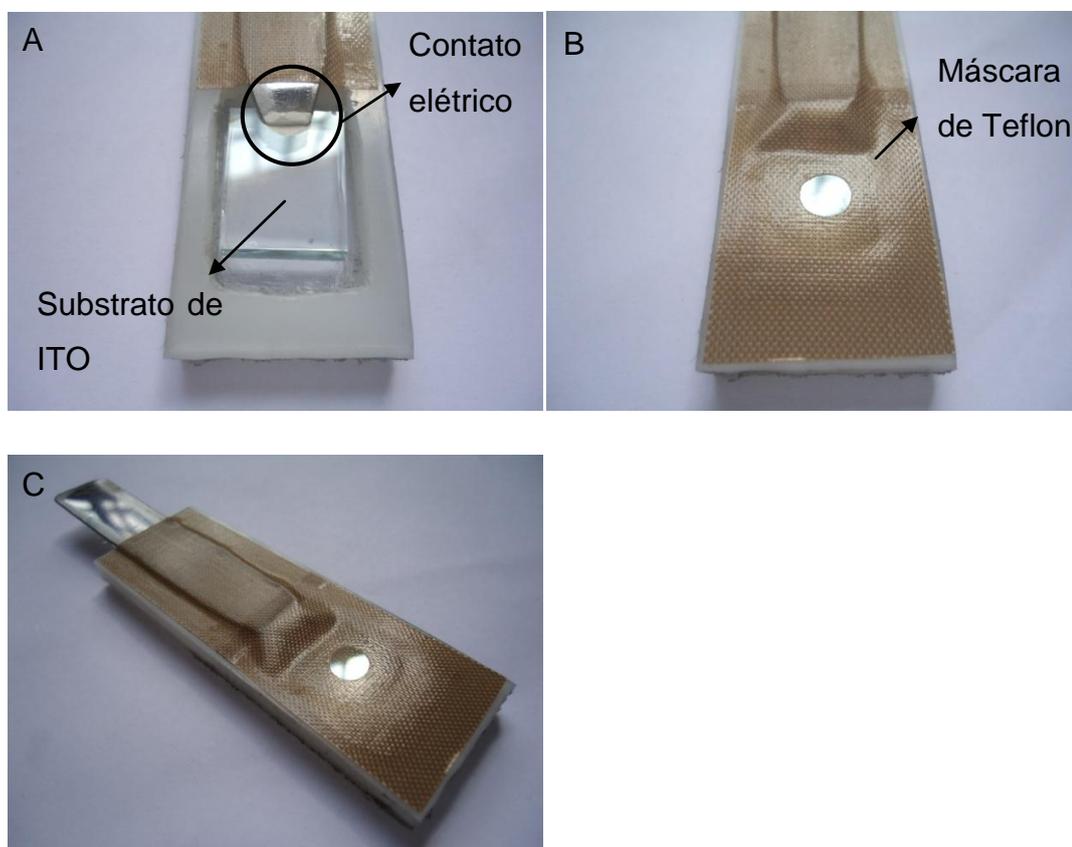


Figura 2.1. Vista superior do eletrodo de trabalho sem substrato. Detalhe da fita de Teflon, da lâmina de aço e da cavidade para suporte.

<sup>2</sup> Ohms por quadrado (*square*), unidade de resistência para sistemas considerados bidimensionais. Dimensionalmente é igual a ohm.

O substrato de ITO é introduzido na cavidade e estabelece-se o contato elétrico com a lâmina de aço utilizando uma cola condutora a base de Prata (Figura 2.2-A). Por fim, a cavidade do eletrodo é vedada utilizando-se uma máscara de fita de Teflon para evitar infiltração da solução ou suspensão. Esta máscara possui um orifício circular de 6 mm de diâmetro delimitando a área de ITO exposta às soluções e suspensões utilizadas (Figura 2.2-B). Foram preparados, em média, seis eletrodos (Figura 2.2-C) por “rodada” de experimentos, permitindo a realização de uma série de ensaios sistemáticos em seqüência.



**Figura 2.2. Processo final de montagem do eletrodo de trabalho. A) Substrato de ITO posicionado na cavidade do eletrodo, detalhe para o contato elétrico com a lâmina de aço. B) Máscara de Teflon delimitando a área de ITO. C) Eletrodo pronto para EPD de Nanotubos.**

## 2.2. Deposição eletroforética de nanotubos de carbono.

Neste trabalho utilizou-se a Deposição Eletroforética (EPD, Electrophoretic Deposition) para produzir filmes finos de Nanotubos de Carbono [33]. No preparo das suspensões utilizou-se o solvente orgânico Dimetilformamida  $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$  (DMF), amplamente utilizado para dispersão de CNT [26,34,35]. Acrescenta-se os nanotubos com concentração 0,4 mg/ml e a suspensão resultante é levada ao ultra-som para dispersão dos mesmos por aproximadamente 15 minutos até se obter uma suspensão homogênea. Adiciona-se 0,5 ml de uma solução aquosa 5% (razão em massa) de Álcool Polivinílico (PVA, *Polyvinyl Alcohol*) em 30 ml de suspensão, este surfactante contém a re-aglomeração dos nanotubos. A suspensão é novamente levada ao ultra-som por mais alguns minutos e por fim adiciona-se iodo com concentração 0,5 mg/ml com a finalidade de induzir carga positiva aos CNT's nesta suspensão.

A montagem experimental para deposição eletroforética (Figura 2.3) utiliza uma célula constituída de um becker, um contra-eletrodo de grafite (anodo) posicionado paralelamente e face a face com o eletrodo de trabalho, o substrato de ITO, (catodo). Estes eletrodos são conectados a uma fonte (*Source Metter Keythley 250 V/2,5 A*) capaz de controlar o potencial aplicado e intervalos de tempo utilizando-se um software.

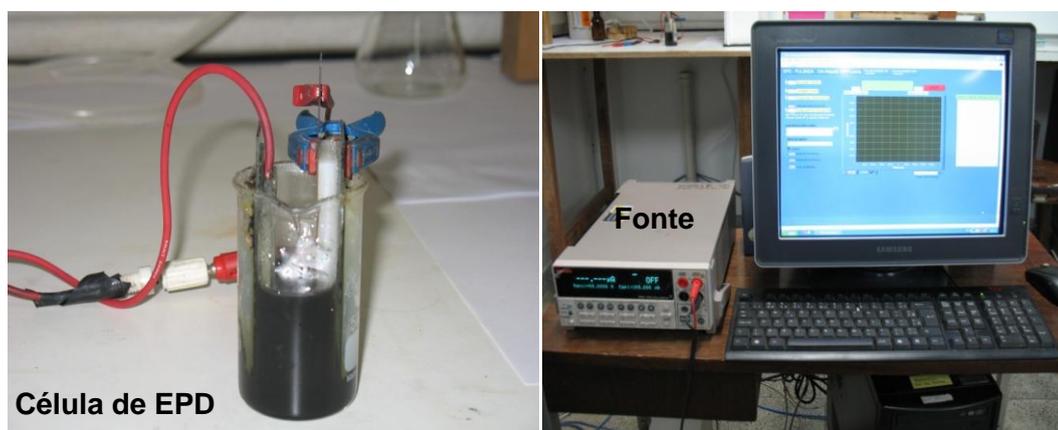


Figura 2.3. Equipamentos utilizados para EPD's de Nanotubos de Carbono

Os depósitos foram preparados aplicando-se um potencial de forma pulsada. A fonte é programada de tal modo a produzir pulsos de diferença de potencial (ddp) de curta duração ( $\sim 0,5$  s), consecutivos e com intervalo de tempo entre pulsos bem maior ( $\sim 10$  s). Esta técnica visa obter filmes mais homogêneos, pois diminui a formação e o tamanho de bolhas de gases provenientes da eletrólise do solvente enquanto a ddp é aplicada. Estas bolhas podem prejudicar o aspecto do depósito originando filmes rugosos ou com buracos. As bolhas formadas durante a EPD pulsada se desprendem do filme no intervalo entre pulsos, onde a fonte está desligada [12].

Para a maioria dos depósitos dos diferentes Nanotubos utilizados neste trabalho aplicou-se 20 pulsos de 100 V por 0,5 s cada e intervalo de entre pulsos de aproximadamente 10 s, pois foi observado que com estes parâmetros obtinham-se depósitos mais uniformes. A corrente no eletrodo de trabalho durante uma EPD é mostrada na curva de transiente de corrente da Figura 2.4-A. A intensidade da corrente inicial durante todos os pulsos é a mesma ( $\sim 21$  mA), porém esta diminui de intensidade tendendo a um saturação conforme é mostrado num único pulso na Figura 2.4-B.

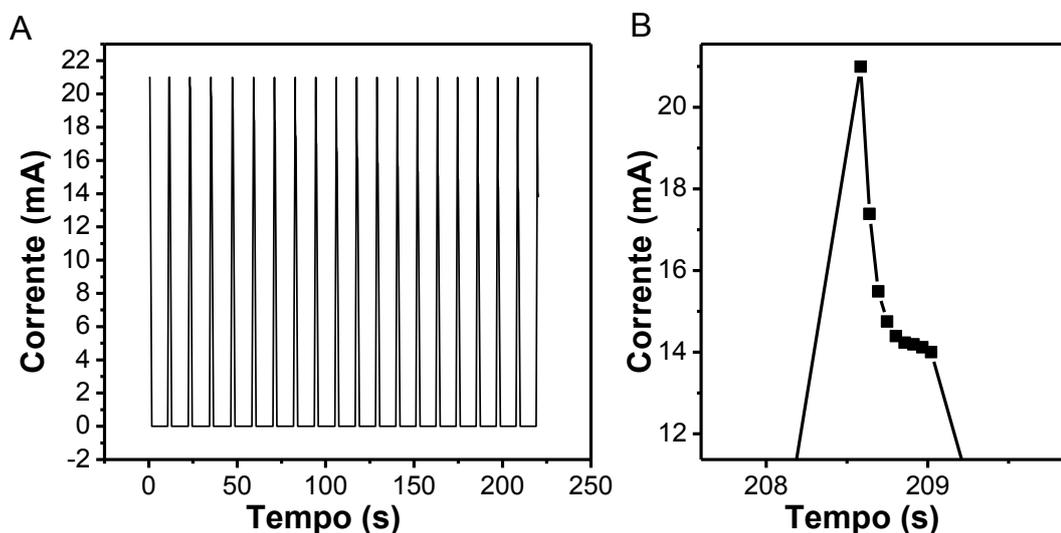


Figura 2.4. (A) Corrente no eletrodo de trabalho em função do tempo durante uma EPD pulsada. (B) Detalhe do transiente de corrente durante apenas um dos pulsos de EPD.

A Figura 2.5 mostra imagens do eletrodo antes e após a EPD, onde é evidente o depósito de nanotubos de carbono. Após a EPD os filmes são postos para secar e somente depois são realizados experimentos eletroquímicos subsequentes.

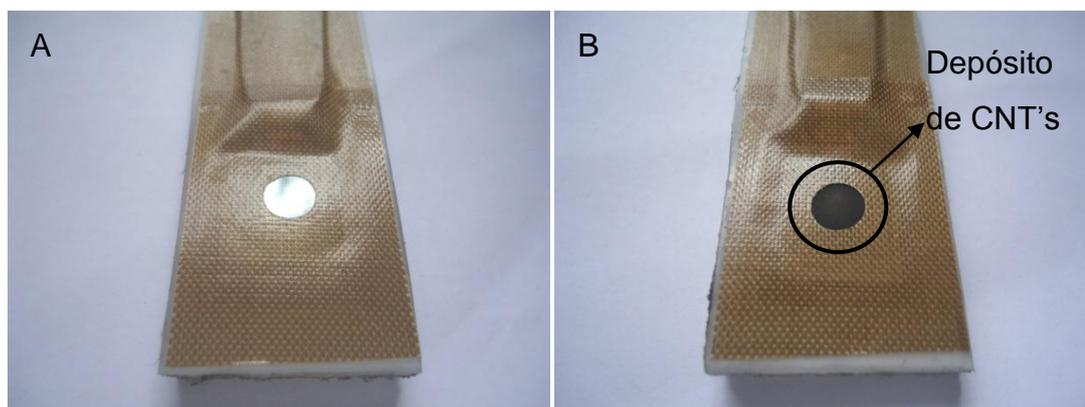


Figura 2.5.(A) Eletrodo antes e (B) após a deposição eletroforética do filme fino de CNT.

No desenvolvimento deste trabalho, foram investigadas as propriedades eletroquímicas de filmes finos de três tipos diferentes de nanotubos depositados sobre ITO (Figura 2.6). Todos os CNT's utilizados são de paredes múltiplas e produzidos pelo método CVD:

**“UFMG *as grow*” (Figura 2.6-A):** Nanotubos de carbono produzidos no Laboratório de Nanomateriais do departamento de Física da UFMG sem passar por nenhum tipo de processo de purificação ou funcionalização. Estes MWCNT's possuem diâmetro em torno de 200 nm e comprimento médio de 10  $\mu\text{m}$ .

**“UFMG purificado” (Figura 2.6-B):** Nanotubos de carbono também produzidos no Lab. de Nanomateriais da UFMG, porém, com outro procedimento e posteriormente purificado e funcionalizado em refluxo ácido. Tais CNT's possuem diâmetro médio de 50 nm e comprimento em torno de 5  $\mu\text{m}$ .

**“Nanocyl” (Figura 2.6-D):** Nanotubos de Carbono produzidos pela empresa *Nanocyl*® (Bélgica). Estes nanotubos são purificados na fábrica,

porém não são funcionalizados e possuem diâmetro aproximado de 10 nm e comprimento médio de 1,5  $\mu\text{m}$ .

A Figura 2.6-C é uma imagem de SEM de um depósito composto por nanotubos UFMG *as grow* e Nanocyl misturados (razão 50/50 % massa). Os CNT's UFMG são facilmente identificáveis, no entanto, não é possível visualizar os nanotubos Nanocyl com facilidade dado o seu tamanho reduzido. Este nanotubo está mais evidente na Figura 2.6-D onde é apresentada uma imagem de TEM destes CNT's fornecida pelo próprio fabricante.

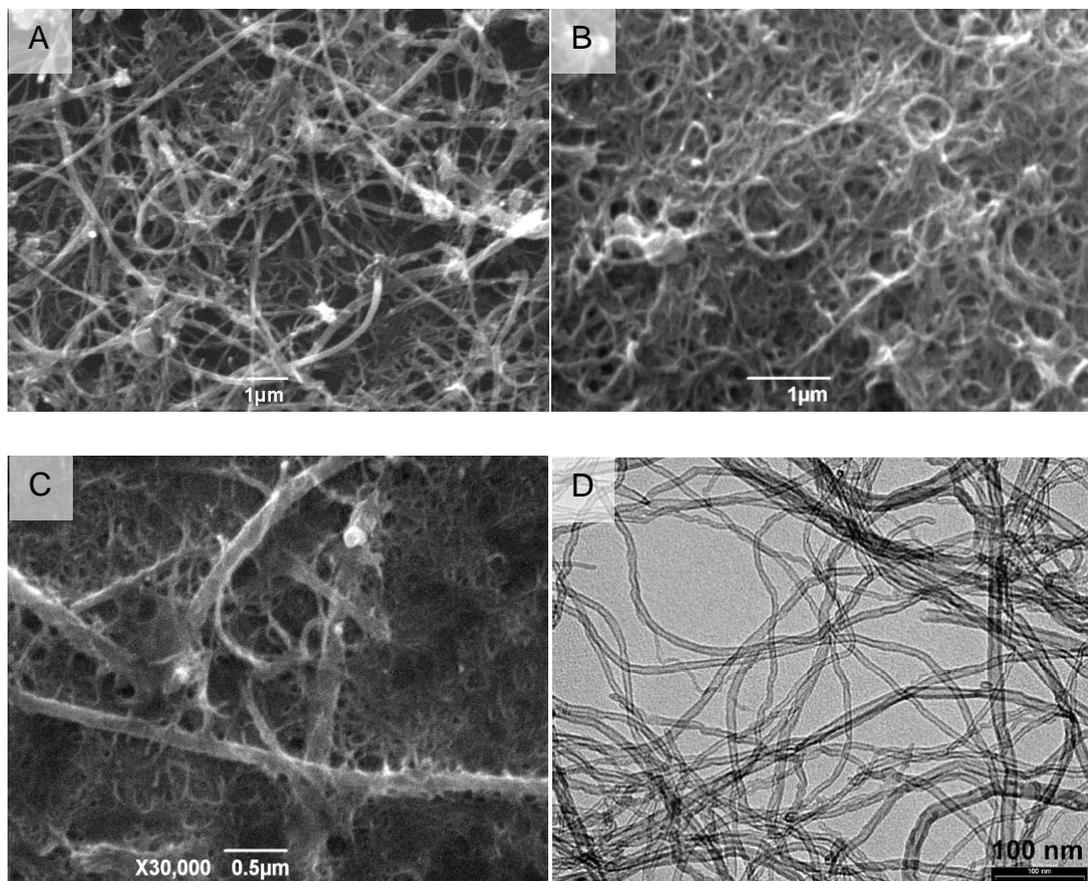


Figura 2.6. Imagem de SEM do depósito de nanotubos de carbono (A) “UFMG *as grow*”, (B) “UFMG purificados”, (C) Uma mistura de nanotubos Nanocyl e “UFMG *as grow*” (50/50 %) e (D) TEM de CNT's Nanocyl fornecida pelo fabricante.

## 2.3. Experimentos Eletroquímicos

O potenciostato utilizado nos experimentos eletroquímicos deste estudo foi o modelo *Versa STAT 3-200*, AMETEK, (P.A.R, USA). Este aparelho é totalmente controlado por computador através de um software próprio e é capaz de aplicar diferentes técnicas eletroquímicas.

Em experimentos envolvendo soluções aquosas utilizou-se um eletrodo de referência do tipo Calomelano Saturado (SCE, *Saturated Calomel Electrode*) e para soluções orgânicas, um eletrodo de referência do tipo Ag/AgCl saturado. Em todos os experimentos eletroquímicos deste estudo foi utilizado um contra-eletrodo de platina.

A célula eletroquímica utilizada neste trabalho também foi desenvolvida no LESPA (Figura 2.7). Esta é composta por um becker e um suporte a base de polietileno onde os eletrodos são fixos de forma que somente a parte inferior dos mesmos fique em contato com a solução. O eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo se encontram fixos e paralelos enquanto o eletrodo de referência se encontra entre os dois, porém mais próximo ao eletrodo de trabalho.

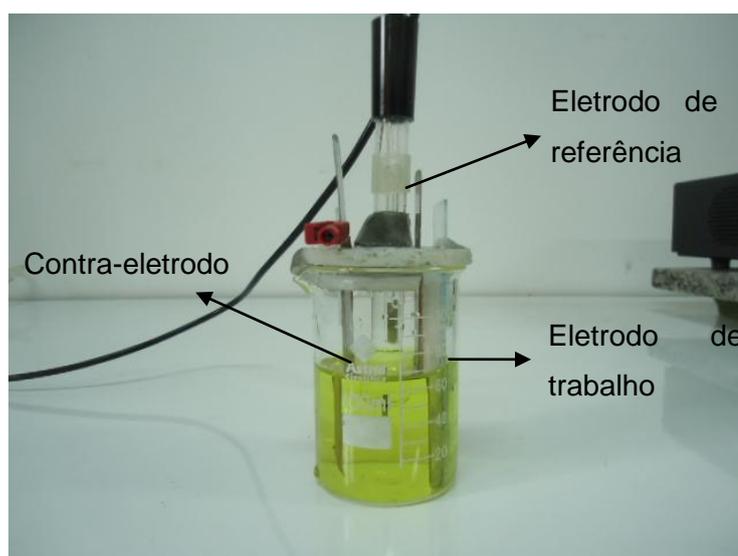


Figura 2.7. Imagem da célula eletroquímica neste trabalho desenvolvida no LESPA.

Em todos os experimentos envolvendo solução aquosa, utilizou-se água deionizada produzida pelo sistema de purificação MILLI-Q

(resistividade maior que 18 M $\Omega$ .cm). Os outros solventes e reagentes utilizados são de alta pureza e produzidos por *Sigma Aldrich*® ou *Merck*®. A grande maioria dos experimentos foi executada a temperatura ambiente (24°– 26° C) e para cada medida foram realizados três ou mais ensaios a fim de se verificar sua reprodutibilidade.

## 2.4. Processo de funcionalização

Foi verificado experimentalmente que as amostras de CNT/ITO após a EPD e secagem não possuíam uma boa resposta eletroquímica ao tentar medir suas capacitâncias ou áreas efetivas. Estas amostras apresentavam correntes de baixa intensidade durante ensaios de voltametria ou demonstravam um transiente de corrente atípico durante experimentos de eletrodeposição. (Maiores detalhes deste comportamento serão apresentados a seguir no capítulo de resultados)

Visando melhorar estas respostas com um aumento do número de grupos funcionais na superfície dos nanotubos, as amostras foram submetidas a um processo de funcionalização por voltametria cíclica em ácido sulfúrico. Foi utilizado como padrão o intervalo de potencial entre -0,8 e -0,2 V/SCE e taxa de varredura de 50 mV/s em solução aquosa 2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Na Figura 2.8-A são mostrados alguns dos voltamogramas típicos obtidos durante esta funcionalização eletroquímica. Neste processo de funcionalização há o surgimento de um pico de corrente anódica em torno do potencial -0,5 V/SCE durante a varredura no sentido positivo. Conforme mostrado na Figura 2.8-B, este pico de corrente cresce gradativamente com o número de ciclos, tende a atingir a saturação a partir do vigésimo ciclo e não se verifica mais um aumento tão significativo do seu valor. Este comportamento foi observado de forma similar para os três CNT's utilizados, deste modo, adotou-se como padrão de funcionalização vinte ciclos.

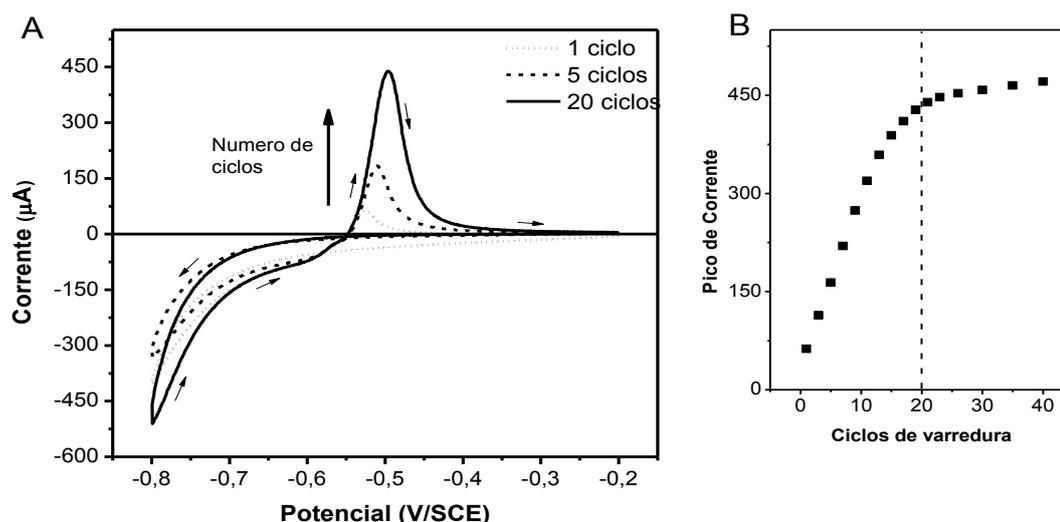


Figura 2.8. (A) Voltamogramas em um eletrodo CNT/ITO mergulhado em 2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> com taxa de varredura de 50 mV/s, curvas equivalentes ao 1°, 5° e 20° ciclo. (B) Módulo do pico de corrente em função do número de ciclos.

Outros intervalos de potencial foram investigados, no entanto somente nesta faixa de potencial foram verificados os picos de oxidação descritos acima. Este aumento do valor dos picos de oxidação demonstra que existe uma melhora nos processos eletroquímicos de transferência eletrônica entre os filmes de nanotubo e o eletrólito ácido. Este pico de corrente anódica não é observado ao submeter amostras de ITO puro ao mesmo procedimento, o que permite concluir que o substrato não participa efetivamente deste processo.

Posteriormente foi constatado que uma melhora similar na “reatividade eletroquímica” das amostras pode ser obtida mergulhando-as na solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> por um intervalo de tempo superior a duração do processo de funcionalização (13 min). Portanto, acredita-se que neste procedimento não ocorre somente uma funcionalização eletroquímica dos nanotubos, mas também um possível ataque químico de eventuais resíduos da EPD como DMF seco ou PVA. Estas substâncias podem estar cobrindo a superfície e extremidades dos nanotubos e conseqüentemente, inibindo a troca eletrônica ou formação de dupla camada nos CNT's. Outra possibilidade para justificar a melhora na reatividade das amostras apenas com o mergulho em ácido seria a ocorrência de funcionalização química dos nanotubos.

## 2.5. Medidas de Capacitância Eletroquímica em Sistemas não Faradaicos

Nas medidas de capacitância das amostras em solução aquosa foi utilizado dois sais: 1M NaCl ou 1M KCl [36] e em solução orgânica (DMF) utilizamos 0,5 M NaClO<sub>4</sub>. Estes sais mostraram-se bastante eficientes na medida de capacitância da dupla camada de Helmholtz, pois seus íons possuem potenciais de redução bem mais negativos que os potenciais utilizados. Esta característica foi fundamental para se obter curvas, com bastante reprodutibilidade, onde os processos não faradaicos dominam.

Para medida de capacitância, determinou-se primeiramente o potencial de circuito aberto (OCP, *Open Circuit Potential*). Este valor corresponde à diferença de potencial de equilíbrio estabelecida naturalmente entre o eletrodo e a célula. Serve de referência para determinação do intervalo de potencial onde serão realizadas as varreduras para este tipo de medida. A seguir, realiza-se uma série de varreduras com diferentes taxas em um intervalo de potencial em torno do OCP. Uma curva típica obtida neste procedimento para um eletrodo composto por um filme de CNT (“UFMG as grow”, 10 pulsos) está ilustrada na Figura 2.9.

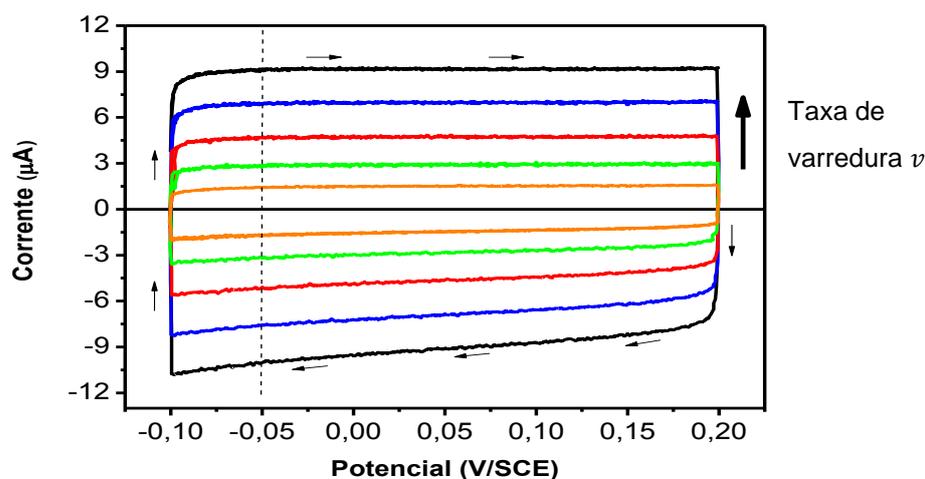


Figura 2.9. Voltamogramas em sol. aquosa 1M NaCl de um filme de CNT's com diferentes taxas de varredura: 30, 60, 100, 150 e 200 mV/s. Linha vertical traçada em -0,05 V/SCE como referência para medida das correntes de saturação. Setas pequenas indicando sentido de varredura

As correntes anódicas tendem a saturar conforme previsto teoricamente para um circuito RC (ver introdução). No entanto, as correntes catódicas neste caso possuem uma dependência com o potencial, o que evidencia a existência de uma componente de corrente faradaica.

Adotando um potencial de referência (-0,05 V/SCE para os voltamogramas da Figura 2.9), verifica-se a dependência dos valores de corrente de saturação ( $i_{sat}$ ) em função da taxa de varredura ( $v$ ) (Figura 2.10). É possível perceber, neste gráfico, que  $i_{sat}$  é linear com  $v$  e o coeficiente angular da reta resultante da regressão linear destes pontos é o valor da capacitância de dupla camada de Helmholtz da amostra nesta solução.<sup>3</sup>

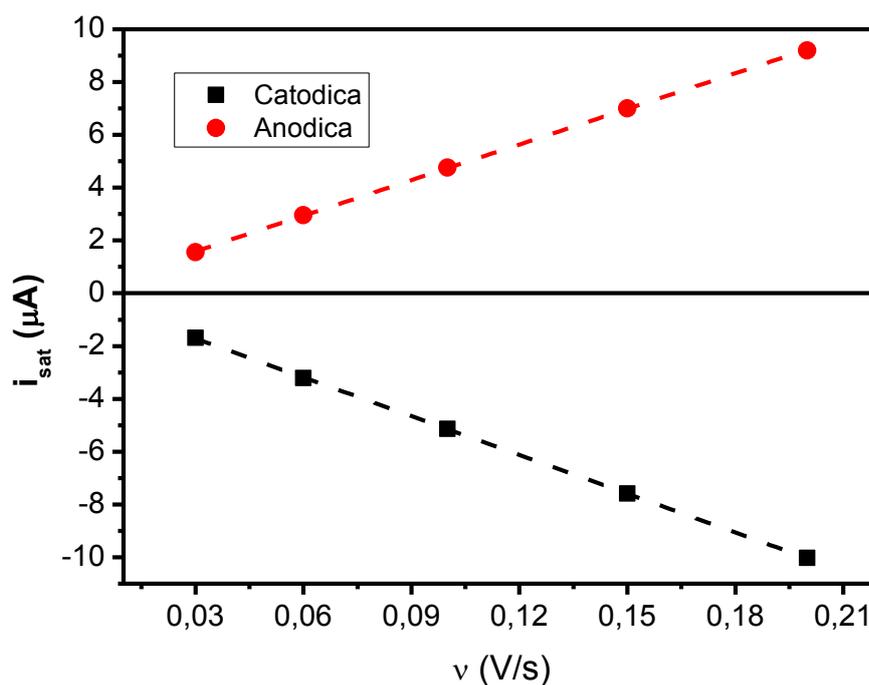


Figura 2.10. Gráfico da corrente de saturação em função da taxa de varredura de uma amostra de CNT UFMG as grow depositado em ITO. Linha "Fiting Linear" cuja inclinação é a capacitância.

<sup>3</sup> Valor de coeficiente de determinação ( $R^2 = 0,998$ ) para a regressão linear em questão.

No caso desta amostra, a capacitância medida através da dependência com  $\nu$  da corrente de saturação anódica (Figura 2.10) foi de  $(44,9 \pm 0,2) \mu\text{F}$ . Apesar de não serem puramente faradaicas, as correntes catódicas destes voltamogramas também apresentam um comportamento linear, no entanto, a capacitância de dupla camada obtida a partir das  $i_{sat}$  foi igual a  $(50,1 \pm 0,2) \mu\text{F}$ . Uma possível razão para esta diferença está justamente na dependência do módulo das  $i_{sat}$  catódicas que cresce à medida que a varredura se dá no sentido decrescente.

## 2.6. Medidas em Sistemas Eletroquímicos Faradaicos.

Nas medidas de área efetiva das amostras em solução aquosa foi utilizado 10 mM  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  e 0,5 M NaCl como eletrólito suporte [37,8]. Para medidas em solução orgânica utilizou-se 5 mM  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  e 0,5 M  $\text{NaClO}_4$  como eletrólito suporte, em DMF [38]. Em solução aquosa, o par oxidação-redução envolvido na reação é  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}$ , enquanto que em solução orgânica este par é  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_5)_2^+/\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , para ambos os casos o número de elétrons envolvidos na reação  $n = 1$ .

O procedimento utilizado foi semelhante ao da medida de capacitância onde inicialmente é feita a medida do OCP da amostra na solução, em seguida num intervalo de potencial em torno do OCP são feitas voltametrias cíclicas com diferentes taxas de varredura. A Figura 2.11-A mostra um voltamograma obtido com um filme de “UFMG as grow” (20 pulsos de EPD) em solução aquosa. Nesta figura, é evidente um aumento da intensidade da corrente com a taxa de varredura. Foi verificado que os picos de corrente  $i_p$  (tanto catódico quanto anódico) têm uma dependência linear com a raiz quadrada da taxa de varredura  $\nu^{1/2}$ . Para o caso particular das curvas da Figura 2.11-A, o gráfico de  $i_p \times \nu^{1/2}$  é mostrado na Figura 2.11-B.

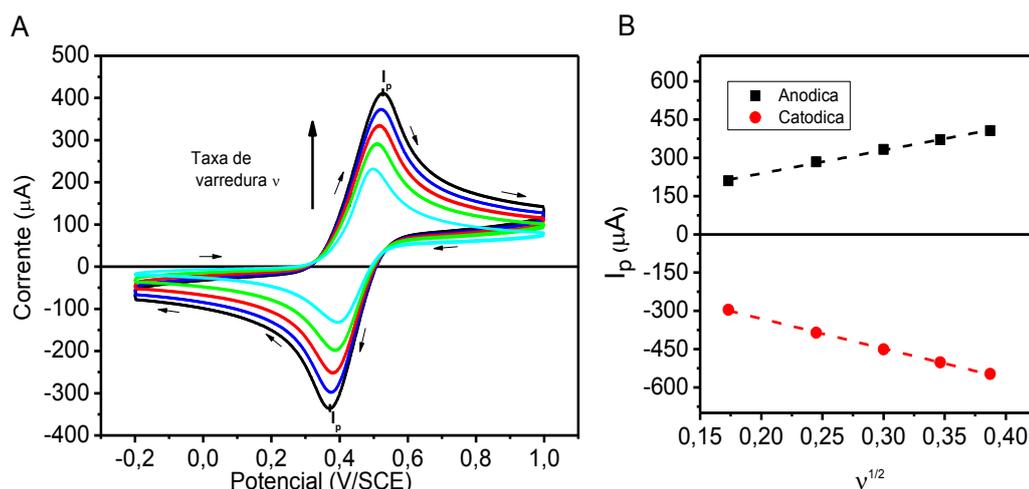


Figura 2.11. (A) Voltamogramas em sol. aquosa 10 mM  $K_3[Fe(CN)_6]$  e 0,5 M NaCl de um filme de CNT's com diferentes taxas de varredura: 30, 60, 90, 120 e 150 mV/s. (B) Gráfico dos picos de corrente em função de  $v^{1/2}$ .

Neste caso percebe-se um comportamento linear para ambos os picos de corrente (positivos e negativos), conforme esperado para um eletrodo reversível ideal (ver revisão bibliográfica). Porém, neste caso em particular a inclinação para os  $i_p$  positivos  $(909 \pm 26) \times 10^{-6} \text{ As}^{1/2}/\text{V}^{1/2}$  é inferior ao módulo da inclinação para os  $i_p$  negativos  $(1170 \pm 21) \times 10^{-6} \text{ As}^{1/2}/\text{V}^{1/2}$ .

Através do gráfico da Figura 2.11-B e da Equação 1.8 (ver revisão), podemos obter uma estimativa do valor da área efetiva de cada filme de CNT:

$$A = \left( \frac{i_p}{v^{1/2}} \right) [D_o^{1/2} C_o^* (2,69 \times 10^5)]^{-1}. \quad (2.1)$$

O coeficiente de difusão  $D_o$ , para correntes catódicas e anódicas, de cada solução foi calculado através da Equação 2.1 e do gráfico de  $i_p \times v^{1/2}$  obtido para o ITO considerando sua área igual à área da máscara do eletrodo.

Uma análise da dependência do intervalo de potencial entre o pico de oxidação e de redução ( $\Delta E_p$ ) com a taxa de varredura  $v$  foi feita para cada

tipo de amostra, a fim de se comparar a cinética de transferência eletrônica de cada filme de nanotubo de carbono. O gráfico de  $\Delta E_p \times v$  para o voltamograma da Figura 2.11-A está mostrado na Figura 2.12. Observando este gráfico conclui-se que o eletrodo não se comporta como em sistema reversível ideal, onde  $\Delta E_p$  é constante. Esta dependência com a taxa de varredura se deve a resistência não compensada da solução e do eletrodo ( $R_u$ ). Em alguns potenciostatos é possível calcular  $R_u$  e fazer uma compensação deste valor durante as voltametrias, nos dados deste trabalho, tal procedimento não foi implementado.

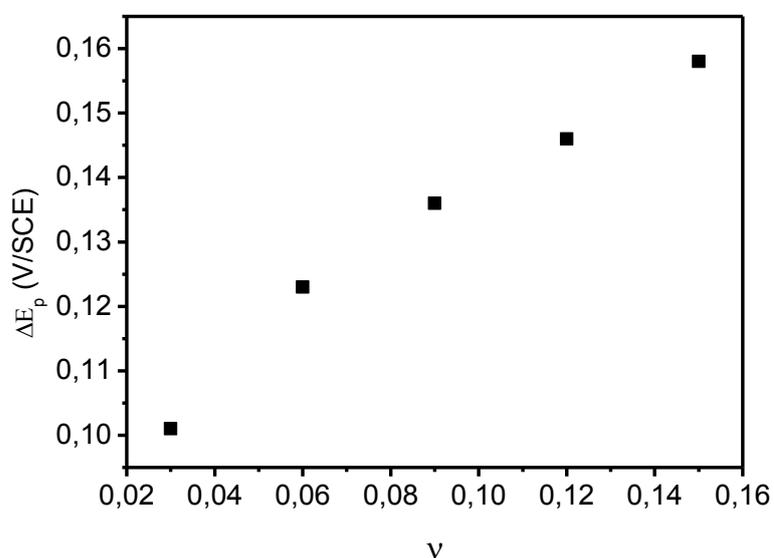


Figura 2.12.  $\Delta E_p$  em função da taxa de varredura  $v$  para o voltamograma da Figura 2.11 A.

# Capítulo 3 . Resultados e Discussão

## 3.1. Capacitância

### 3.1.1. Comportamento Voltamétrico

Inicialmente, foi feito um estudo sobre o comportamento do substrato de ITO e de depósitos de CNT “UFMG as grow” quando submetidas ao processo de funcionalização por voltametria em ácido sulfúrico. A Figura 3.1 mostra os voltamogramas obtidos em solução aquosa destas amostras antes e após a funcionalização. O ITO (Figura 3.1-A) não apresentou uma grande mudança na intensidade da corrente de saturação ( $i_{sat}$ ) após o processo, o mesmo não pode ser dito para o filme de CNT. A capacitância ( $C$ ) das amostras de CNT aumenta significativamente enquanto que a  $C$  do ITO praticamente não se altera após a funcionalização. Para o filme de nanotubo (Figura 3.1-B), o voltamograma obtido após a funcionalização está em intervalo de potencial mais positivo, pois foi verificado que no intervalo inicial as correntes adquiriam um comportamento faradaico.

Foi verificado quanto o processo de EPD ou de funcionalização alteram a capacitância do substrato de ITO. Este fato poderia causar uma interpretação errônea dos resultados obtidos. Para isto, mediu-se a capacitância de amostras de ITO submetidas ao processo de funcionalização, na qual não foi verificada nenhuma alteração significativa de sua capacitância (~ 10%) após a funcionalização eletroquímica. Em outro teste, mediu-se a capacitância de amostras que passaram por todo o processo de preparação (EPD e Funcionalização), mas foram submetidas ao ultra-som para remover o filme de CNT. Neste caso, a capacitância do substrato dobrou após o ensaio, este aumento pode estar relacionado a permanência de parte do filme nas bordas da máscara do eletrodo após o ensaio. Com base nestes resultados, conclui-se que os valores de capacitância apresentados a seguir estão diretamente relacionados aos filmes de CNT.

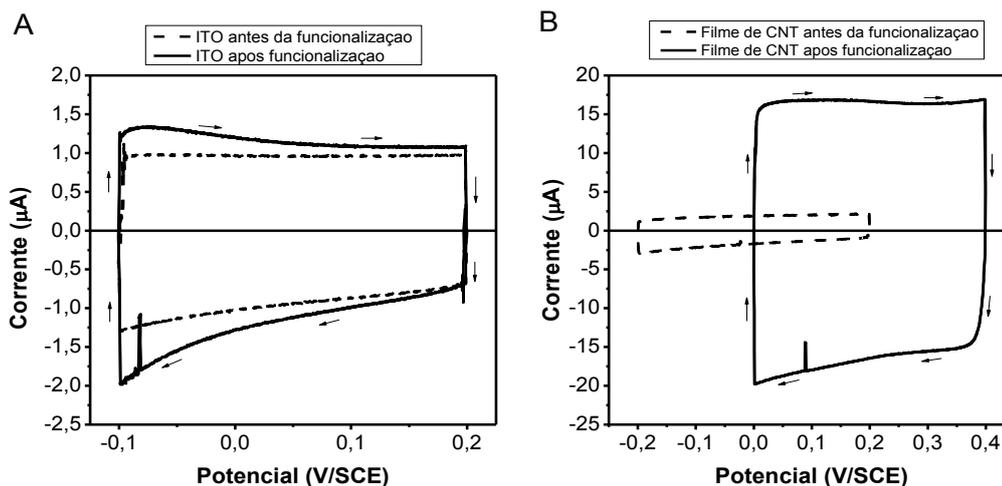


Figura 3.1. Voltamogramas de amostra de A) ITO e B) Filme de CNT “UFMG as grow” em solução aquosa 1M NaCl antes e após a funcionalização por CV em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Taxa de varredura de 0,3 V/s para todas as curvas.

Em solução orgânica (DMF), os voltamogramas de somente o substrato de ITO e “UFMG as grow” são qualitativamente semelhantes àquelas da Figura 2.9 (ver material e métodos). Logo não será necessária uma análise mais detalhada destas curvas.

A Figura 3.2 mostra os voltamogramas obtidos para filmes de “UFMG purificado”. Não há diferença significativa tanto no formato das curvas quanto nas intensidades de corrente. Para medida de  $C$  deste tipo de amostra, utilizou-se a corrente catódica para as duas soluções, pois estas tendem a saturar no intervalo entre -0,1 e 0 V vs. SCE.

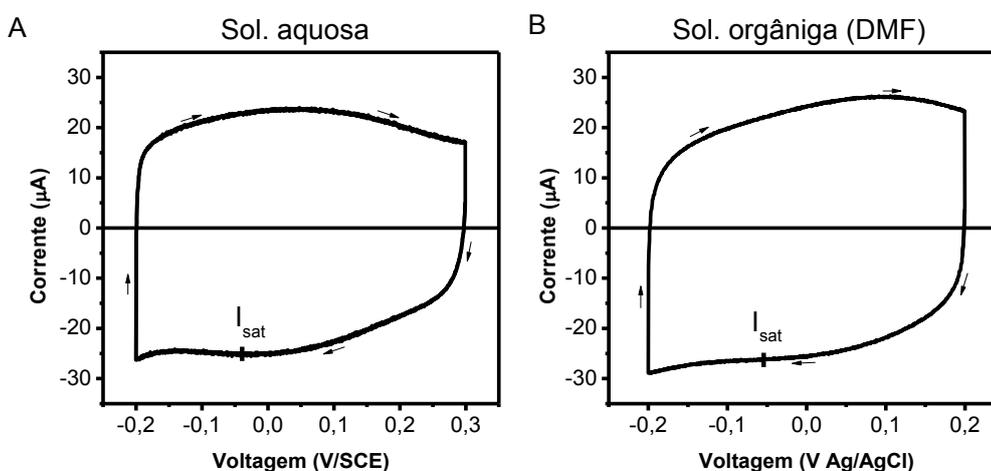


Figura 3.2. Voltamogramas em solução (A) aquosa e (B) orgânica para filmes de “UFMG funcionalizado”. Taxa de varredura de 30 mV/s em ambas as soluções.

Os voltamogramas da Figura 3.3 foram obtidos com filmes de CNT “Nanocyl”. Em solução aquosa (Figura 3.3-A), as correntes catódicas apresentam uma componente faradaica bastante evidente, este comportamento pode estar relacionado à hidrólise de água quando a varredura se dá no sentido negativo. Em contrapartida, em solução orgânica (Figura 3.3-B) somente a corrente anódica na varredura de volta apresenta alguma dependência com o potencial indicando componente faradaica. Logo, para medida de  $C$  utilizou-se a  $i_{sat}$  anódica em solução aquosa e a  $i_{sat}$  catódica para solução orgânica. Comparando-se estas correntes, é fácil verificar que em ambas as soluções, as intensidades de correntes catódicas são maiores que as correntes anódicas.

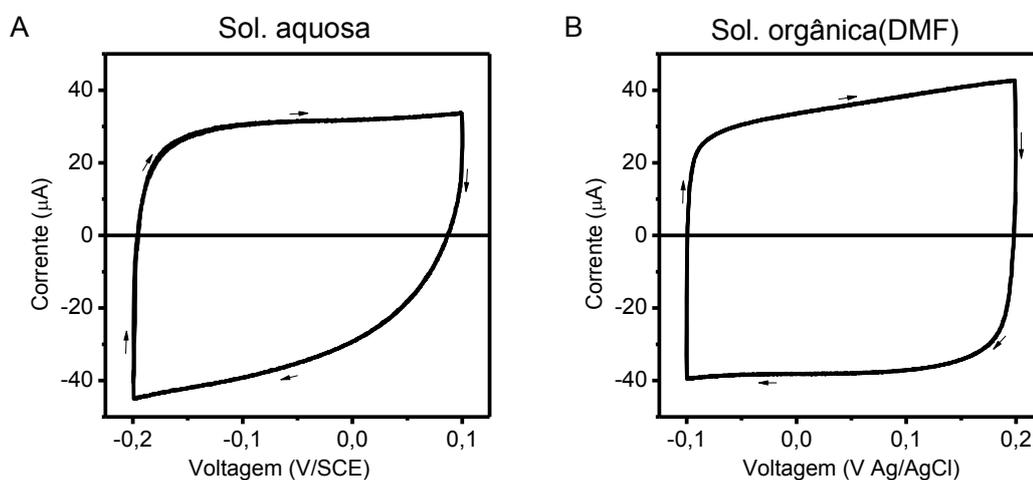


Figura 3.3. Voltamogramas em solução (A) aquosa e (B) orgânica para filmes de “Nanocyl”. Taxa de varredura de 30 mV/s em ambas as soluções.

### 3.1.2 Valores de capacitância de dupla camada de Helmholtz.

Nesta seção serão discutidos os valores de capacitância encontrados para os três diferentes filmes de nanotubo deste trabalho.

A capacitância de somente substrato de ITO foi medida tanto em solução aquosa quanto em solução orgânica. O valor de  $(2,9 \pm 0,2) \mu\text{F}$  para ambas as soluções que serviu de referência para comparação com os valores de  $C$  encontrados em amostras com depósitos.

A dependência da capacitância das amostras com a quantidade de CNT's sobre ITO foi estudada somente para nanotubos "UFMG as grow". Quanto maior o número de pulsos de EPD, maior a quantidade de nanotubo. Não foi realizado um estudo para amostras com mais de 20 pulsos, pois se verificou que os depósitos adquiriam um aspecto extremamente rugoso e descolavam-se facilmente do substrato a partir desta quantidade. Conforme mostra o gráfico da Figura 3.4, fica evidente que a presença de nanotubos sobre o ITO aumenta significativamente a capacitância das amostras. Para filmes com 20 pulsos de EPD deste nanotubo encontrou-se uma capacitância de  $(75 \pm 2) \mu\text{F}$  em solução orgânica, aproximadamente 26 vezes o valor da capacitância do substrato. Este fenômeno pode ser justificado pelo aumento da área de formação da dupla camada de Helmholtz no eletrodo com a presença de nanotubos de carbono.

A Figura 3.4 também mostra que o incremento da capacitância com o número de pulsos de EPD tem um comportamento aproximadamente linear no intervalo de pulsos estudado. Considerando que a capacitância seria diretamente proporcional a área, e esta, proporcional a massa de CNT, pode-se inferir que a massa de nanotubo depositada por pulso de EPD é aproximadamente constante.

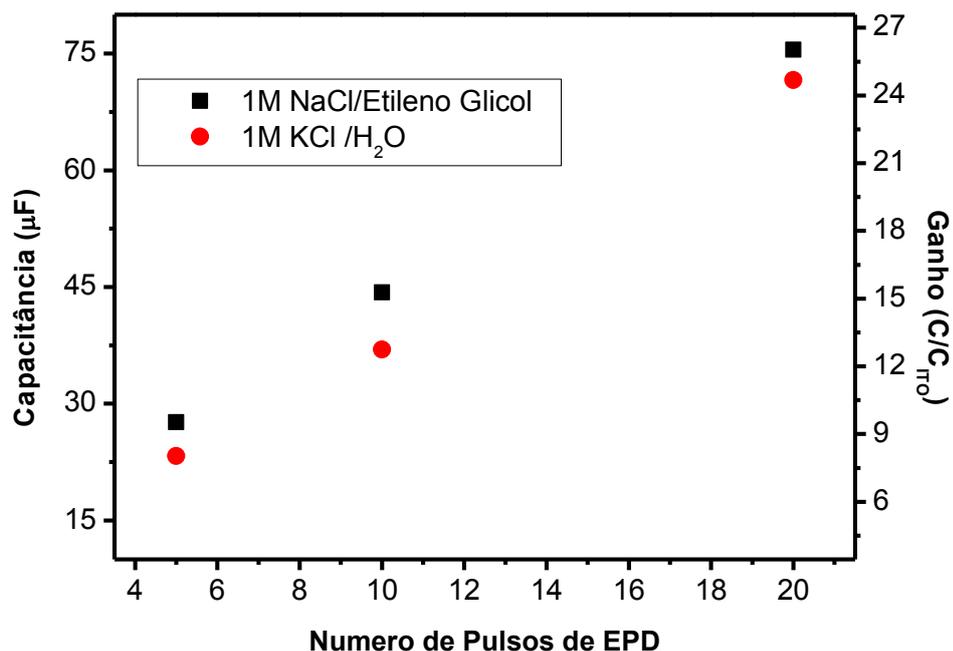


Figura 3.4. Capacitância (eixo vertical esquerdo) e Ganho relativo (eixo vertical direito) em função do número de pulsos de EPD para o nanotubo UFMG as grow em Etileno Glicol e solução aquosa.

Na Figura 3.5 estão os resultados da medida da capacitância para filmes dos três nanotubos utilizados neste trabalho. A capacitância do filme de Nanocyl medida em solução orgânica foi de  $(1,20 \pm 0,08)$  mF que corresponde a aproximadamente quatrocentos e quinze vezes a capacitância do substrato de ITO, um aumento de três ordens de grandeza.

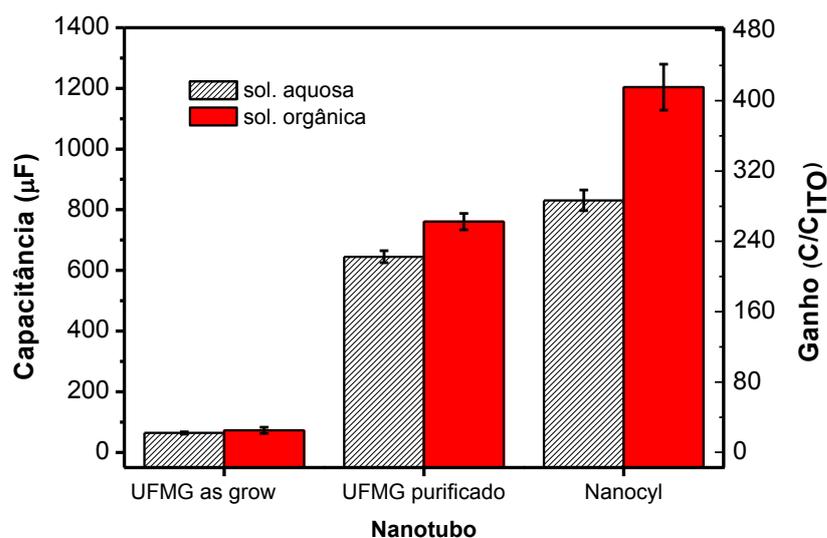


Figura 3.5. Medidas da capacitância (eixo vertical esquerdo) e o ganho (eixo vertical direito) em solução aquosa e orgânica para filmes dos três nanotubos utilizados. Todas as amostras foram produzidas com 20 pulsos de EPD, postas para secar e na sequência submetidas à funcionalização por CV em  $H_2SO_4$  (ver material e métodos), antes da medida de capacitância. A solução aquosa utilizada foi 1M NaCl em água deionizada, como solução orgânica utilizou-se 0,5 M  $NaClO_4$  em DMF.

A capacitância medida em solução orgânica foi superior àquela medida em solução aquosa para todos os filmes de nanotubo estudados, mesmo se tratando de diferentes solutos com diferentes concentrações nas duas soluções. Este fenômeno pode ser explicado pelo comportamento hidrofóbico, característico dos CNT's utilizados, que poderia limitar a área de formação da dupla camada de Helmholtz. Esta diferença entre as duas soluções foi mais acentuada para os filmes de "Nanocyl".

Analisando-se a Figura 3.5, é possível verificar que há um aumento significativo da capacitância quanto menor forem as dimensões dos nanotubos que compõem o filme. Portanto, a capacitância eletroquímica de filmes finos de CNT não depende somente da massa de nanotubo depositada, mas também da razão área superficial/massa do CNT utilizado. Comparando com a Figura 3.4, percebe-se que esta última característica tem um peso maior sobre o valor da capacitância do que a quantidade de material.

## 3.2. Eléctroquímica em sistemas faradaicos

### 3.2.1. Comportamento voltamétrico

Nesta seção serão apresentados de forma qualitativa os voltamogramas obtidos para os filmes de CNT em solução aquosa e orgânica.

Foi realizado um estudo qualitativo sobre o efeito da funcionalização por CV em ácido sulfúrico sobre o voltamograma de amostras de somente ITO e filmes de CNT “UFMG funcionalizado” em solução orgânica. A Figura 3.6-A apresenta as curvas do ITO antes e após o processo de funcionalização. O pico de corrente catódica é menos intenso que o pico de corrente anódica, resultando em um par assimétrico. Após a funcionalização, houve um ligeiro aumento de intensidade dos picos de corrente juntamente com uma diminuição da diferença de potencial entre picos. Para os filmes de CNT (Figura 3.6-B) estes dois efeitos foram bem mais acentuados.

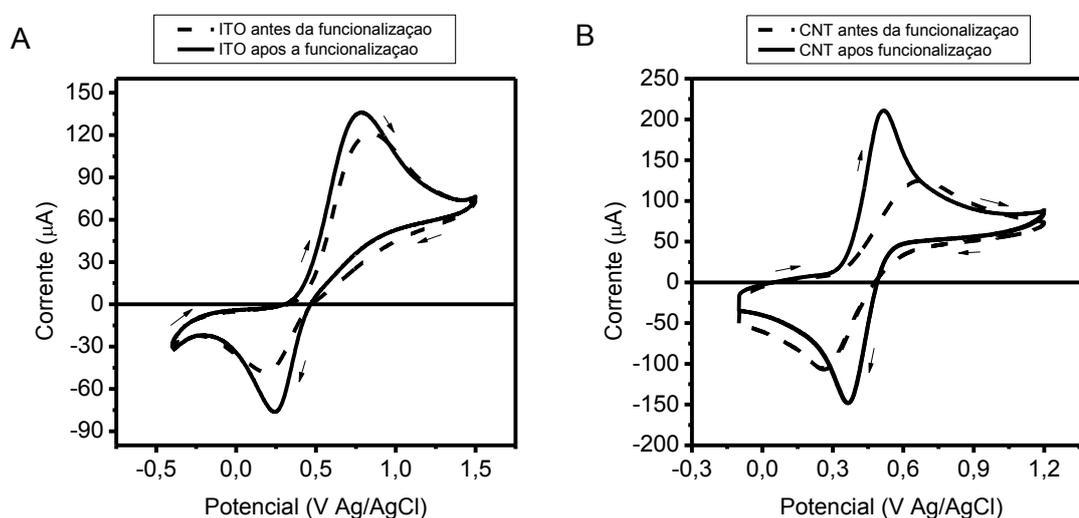
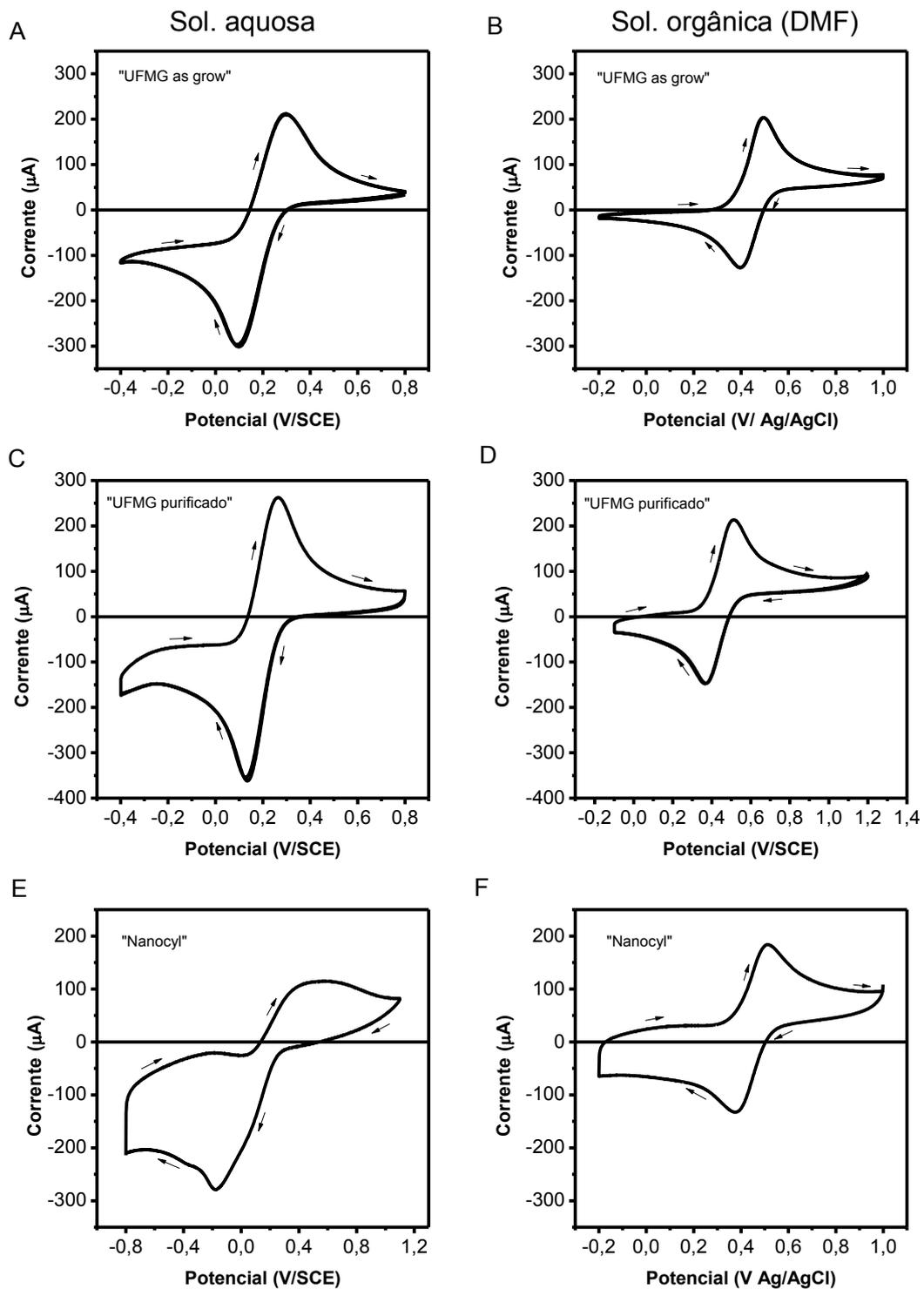


Figura 3.6. Voltamogramas de amostra de (A) ITO e (B) “UFMG as grow”, antes e após a funcionalização por CV. Solução de 5 mM  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  e 0,5 M  $\text{NaClO}_4$  como eletrólito suporte, em DMF . Taxa de varredura de 30 mV/s.

As concentrações das espécies químicas envolvidas em cada solução são diferentes, sendo a de Ferroceno em DMF a metade da concentração de Ferrocianeto em água. Logo, comparando-se os voltamogramas obtidos com filmes de “UFMG as grow” em solução aquosa e orgânica (Figura 3.7-A,B), constata-se que os picos de corrente em solução orgânica são menos intensos que em solução aquosa. A diferença de potencial entre o pico de corrente catódico e anódico é menor em solução orgânica comparada com a obtida em solução aquosa. A curva em solução orgânica, está mais “elevada” em relação ao eixo de corrente nula, comparada ao voltamograma obtido em solução aquosa. Estas características foram observadas para a maioria dos filmes de nanotubos utilizados neste trabalho.

Os filmes de “UFMG purificado” (Figura 3.7-C,D) apresentaram voltamogramas parecidos com os do “UFMG as grow”, porém existem sinais de componente de corrente não faradaica nas extremidades do intervalo de potencial varrido. Isto é uma consequência direta da alta capacitância destas amostras em relação aos filmes de “UFMG as grow” como foi observado no gráfico da Fig.3.5.

Os filmes de “Nanocyl” não apresentaram comportamento típico de um sistema reversível em solução aquosa (Figura 3.7-E). Conseqüentemente não serão apresentadas a seguir medidas de área efetiva destas amostras nesta solução. Em ambas as soluções é possível identificar um efeito capacitivo intenso na extremidade esquerda do intervalo de potencial utilizado. Para taxas maiores de varredura este efeito é intensificado e a corrente não faradaica passa a ser dominante sobre a corrente faradaica. Deste modo para medida da área efetiva de amostras preparadas com CNT Nanocyl, em solução orgânica, foi subtraído o módulo da corrente de saturação capacitiva.



**Figura 3.7.** Voltamogramas de filmes de CNT “UFMG as grow” em solução (A) aquosa e (B) orgânica. Voltamogramas dos filmes de CNT “UFMG purificado” em solução (C) aquosa e (D) orgânica. Voltamogramas para filmes de “Nanocyl” em solução (E) aquosa e (F) orgânica. Taxa de varredura de 30 mV/s.

### 3.2.2. Diferença de potencial $\Delta E_p$ entre picos catódicos e anódicos com $v$ .

Em um voltamograma obtido a partir de um sistema considerado ideal, a diferença de potencial entre picos ( $\Delta E_p$ ) não se altera com a taxa de varredura. Para os sistemas estudados neste trabalho, foi observado que há uma dependência de  $\Delta E_p$  com taxa de varredura  $v$ . Tal dependência está relacionada diretamente com a resistência não compensada ( $R_u$ ) da solução e do eletrodo. Como potencial do pico de corrente ( $E$ ) medido pelo potenciostato é dado por  $E_p + i_p R_u$  (ver revisão) e  $i_p$  é linear com  $v^{\frac{1}{2}}$ , conclui-se que  $E$  também é linear com  $v^{\frac{1}{2}}$ . Neste caso, quanto maior  $R_u$ , maior será a inclinação da reta dada pelo gráfico de  $\Delta E_p \times v^{\frac{1}{2}}$ .<sup>4</sup> O ponto onde esta reta intercepta o eixo vertical ( $v^{\frac{1}{2}} = 0$ ) representa o valor de  $\Delta E_p$  sem influência da resistência.

Foi verificado que  $\Delta E_p$ , assim como  $i_p$ , é aproximadamente linear com  $v^{\frac{1}{2}}$  como pode ser observado nos gráficos da Figura 3.8. Em solução aquosa (Figura 3.8-A), o ITO apresentou os maiores valores de  $\Delta E_p$ , no entanto, a inclinação da sua reta foi a que mais se aproximou de um eletrodo ideal nesta solução, o que leva a crer que a amostra de somente ITO possui menor valor de  $R_u$  comparada com as outras amostras. Nesta solução, os valores de  $\Delta E_p$  obtidos de filmes de “UFMG *as grow*” são maiores que os obtidos de filmes de “UFMG funcionalizado”, no entanto, a inclinação da reta para a última é levemente superior. Novamente, não foi feito um estudo para as amostras de Nanocyl, pois estas não se comportaram como um sistema reversível.

---

<sup>4</sup> Supondo que os eletrodos possuem a mesma área efetiva na solução em estudo.

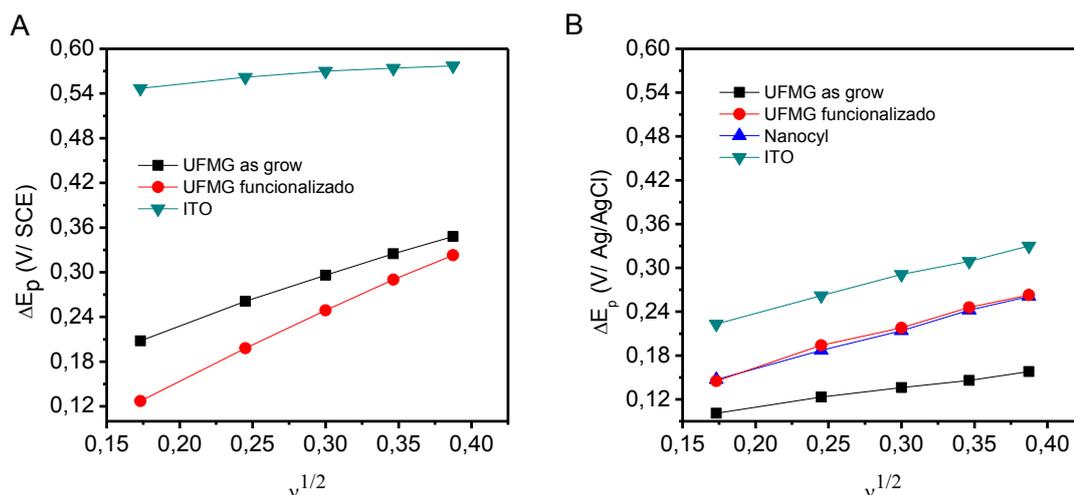


Figura 3.8. Separação entre os picos de corrente em função de  $v^{1/2}$  para os voltamogramas obtidos em (A) sol. aquosa e em (B) DMF.

Em DMF (Figura 3.8-B), os filmes de “Nanocyl” e “UFMG purificado” apresentaram, aproximadamente, um mesmo  $\Delta E_p$  para todas as taxas de varredura, conseqüentemente, as resistências das duas amostras são semelhantes. O substrato de ITO apresentou novamente os maiores valores de  $\Delta E_p$ , no entanto, a inclinação da reta foi semelhante aos do “Nanocyl” e do “UFMG funcionalizado”. O filme de “UFMG as grow” apresentou os menores valores de  $\Delta E_p$  e a menor inclinação neste gráfico, portanto, este eletrodo foi o que mais se aproximou do comportamento ideal nesta solução. De uma forma geral, os filmes de nanotubo melhoram a transferência eletrônica nos eletrodos de somente ITO (menores valores de  $\Delta E_p$ ) em ambas as soluções.

Fazendo-se a regressão linear para os pontos dos gráficos da Figura 3.8 e verificando-se os coeficientes lineares destas retas, estimou-se o valor de  $\Delta E_p$  com desconto do efeito de  $R_u$  para cada tipo de amostra. Os resultados são mostrados na Tabela 1.

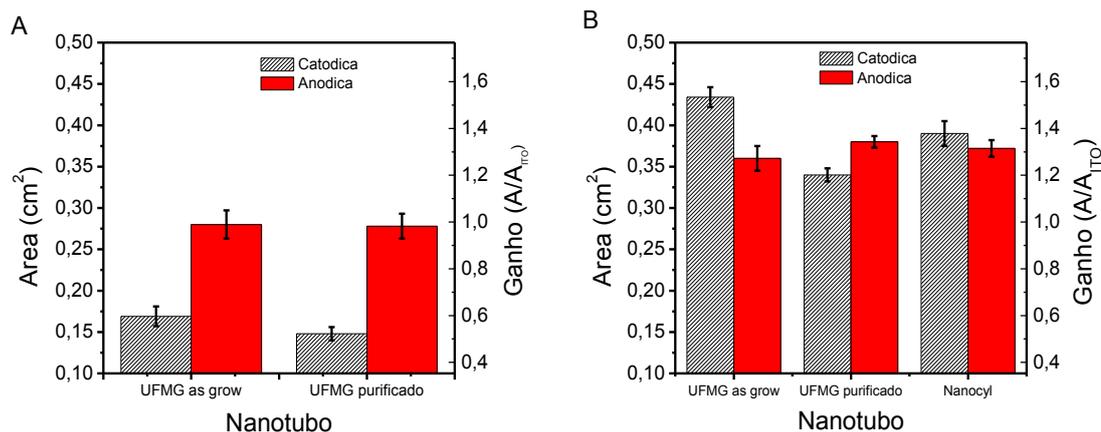
Solução\Eletrodo	ITO	“UFMG as grow”	“UFMG purificado”	“Nanocyl”
Aquosa (V/SCE)	0,525	0,098	-0,029	–
DMF (V/AgAgCl)	0,139	0,057	0,054	0,055

**Tabela 1.** Valores de  $\Delta E_p$  com remoção do efeito de  $R_u$ .

Esta análise revelou que os nanotubos apresentaram valores de  $\Delta E_p$  bem menores comparados com aqueles obtidos para os eletrodos de somente ITO, confirmando o fato de que os filmes de CNT possuem uma cinética de transferência eletrônica mais eficiente. Em DMF, os filmes de CNT apresentaram valores de  $\Delta E_p$  quase iguais e bem próximos do valor encontrado na literatura [37]. Em solução aquosa, os filmes de “UFMG purificado” apresentaram um valor negativo de  $\Delta E_p$ , o que teoricamente significaria que o pico de oxidação ocorra em um potencial menor que o pico de oxidação, por menor que seja a varredura este fato não foi observado.

### 3.2.3. Valores de área efetiva.

A área efetiva do eletrodo de somente ITO foi considerada igual à área da máscara do eletrodo ( $\sim 0,283 \text{ cm}^2$ ). Obtendo-se a inclinação de  $i_p$  em função de  $v^{\frac{1}{2}}$  através do voltamograma obtido para o ITO e utilizando a Equação 2.1, foram encontrados os coeficientes de difusão  $D_0$  da solução para correntes anódicas e catódicas iguais a  $2,17 \times 10^{-6}$  e  $3,98 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$  respectivamente. Dado que estes valores não são iguais, para cada eletrodo foi calculada uma área efetiva para correntes catódicas e outra para correntes anódicas. Os resultados estão mostrados no gráfico da Figura 3.9.



**Figura 3.9.** Área eletroquímica (escala vertical da esquerda) e ganho (escala vertical da direita) em relação área do ITO em solução (A) aquosa e (B) orgânica.

Em solução aquosa, os nanotubos de carbono apresentaram uma área efetiva igual ou inferior à área do eletrodo de só ITO. Novamente, o comportamento hidrofóbico dos CNT's pode ter influência direta neste resultado, limitando a troca eletrônica somente aos dos nanotubos mais superficiais.

Um pequeno aumento na área efetiva foi observado em solução orgânica, bastante inferior se comparado ao aumento da capacitância destas amostras visto anteriormente. Nesta solução o filme de “UFMG as grow”, apresentou o maior valor de área efetiva.

Diferentemente da capacitância, não há uma discrepância acentuada entre os valores de área de cada nanotubo em uma mesma solução. Isto leva a crer que esta propriedade não sofre forte influência das dimensões dos nanotubos como foi verificado para a capacitância eletroquímica.

### 3.3. Eletrodeposição

#### 3.3.1. Eletrodeposição de ZnO em solução aquosa

Neste trabalho foram realizadas eletrodeposições de ZnO em filmes de “UFMG purificado” utilizando-se solução aquosa de 50 mM  $\text{ZnCl}_2$  e 1 M KCl à temperatura de 70° C [39]. Este experimento teve como objetivo obter filmes de nanotubo de carbono decorados com nanopartículas ou nanoestruturas de óxido de zinco [40].

Os eletrodos com filme de nanotubo foram previamente funcionalizados por CV em ácido e após a secagem foram submetidos a uma voltametria cíclica na solução de deposição para determinação dos potenciais de crescimento. Um voltamograma adquirido após este procedimento está mostrado na Figura 3.10-A onde é possível identificar um brusco aumento de intensidade da corrente catódica, o valor do potencial onde ocorre este fenômeno é o potencial de redução do zinco. A deposição de ZnO se dá, efetivamente, em um potencial mais positivo. O voltamograma da Figura 3.10-B mostra uma ampliação no intervalo de potencial entre -1,0 e -0,4 V vs. SCE onde é possível identificar um pico de corrente catódico de baixa intensidade em torno de -0,8 V/SCE. Este potencial servirá de referência para a eletrodeposição de ZnO.

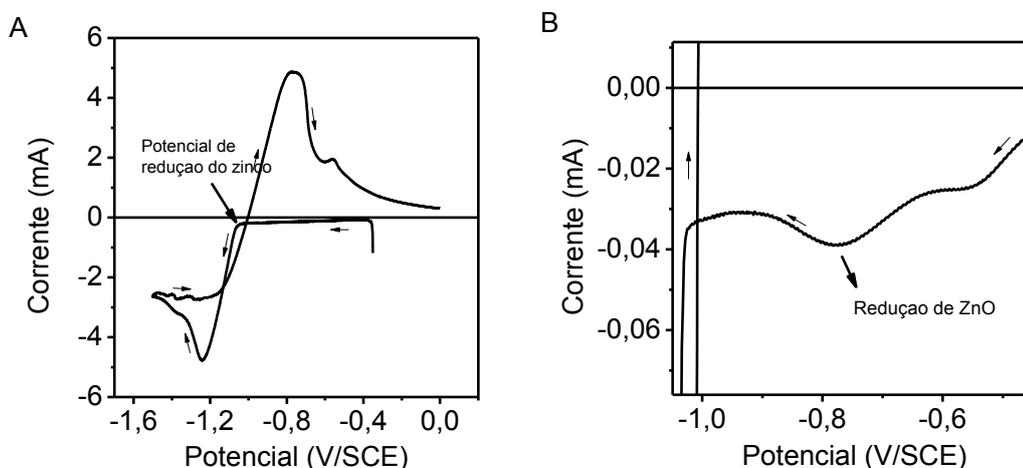


Figura 3.10. Voltamograma obtido com amostra de “UFMG purificado” em solução aquosa 50 mM  $\text{ZnCl}_2$  e 0,1 M KCl a 70° C. (B) “Zoom” no intervalo de potencial entre -1,0 V e -0,4 V, detalhe para a depressão representando o pico de redução do ZnO.

Inicialmente foi aplicado um pulso de -1,2 V, aproximadamente o valor do pico de redução de zinco, por um alguns décimos de segundo a fim de se produzir pontos de nucleação na amostra. Na seqüência, foi aplicado um potencial de -0,7 V durante alguns minutos para a efetiva eletrodeposição de ZnO. A Figura 3.11 mostra algumas imagens de SEM obtidas para as amostras com 1, 5 e 10 min de deposição, respectivamente. Cristais de ZnO com padrão hexagonal podem ser identificados sobre os filmes de CNT. Como pode ser observado, não há um grande número de cristais sobre os filmes de CNT e os mesmos são grandes comparados às dimensões dos nanotubos, da ordem de micrômetros. Com o aumento na duração do depósito não é possível identificar um aumento no número de cristais de ZnO, mas somente nas dimensões dos mesmos. Aparentemente, a maioria dos cristais está “enterrada” no filme de nanotubo, isto leva a inferir que os pontos de nucleação são criados no substrato de ITO e não efetivamente sobre os nanotubos de carbono.

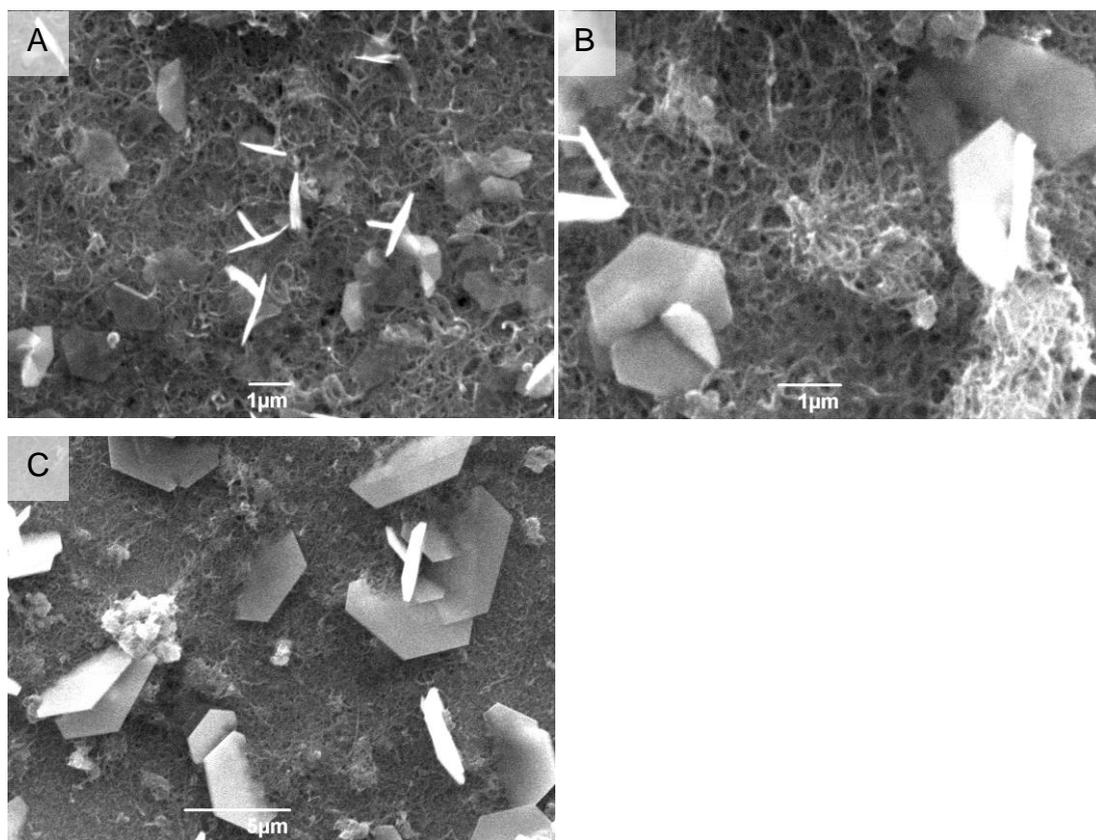


Figura 3.11. Imagens de SEM de amostras de CNT com ZnO após (A) 1 min, (B) 5 min e (C) 10 min de duração do depósito.

### 3.3.2. Eletrodeposição de níquel em solução orgânica.

Para a eletrodeposição de níquel foi utilizada um solução composta por 0,1M de  $(\text{Cl}_2\text{Ni} \cdot 6\text{H}_2\text{O})$  e 0,5 M de  $\text{NaClO}_4$  como eletrólito suporte, em DMF. Um estudo preliminar para determinar os potenciais de redução do níquel foi feito através de uma voltametria em um intervalo de potencial mais negativo que o OCP do eletrodo nesta solução (Figura 3.12). Na varredura em direção a potenciais mais negativos, há o surgimento de um pico de corrente catódico bem definido seguido de um disparo de corrente relacionado à eletrólise do solvente quando a varredura segue para potenciais ainda mais negativos. O valor do potencial onde ocorre o pico de redução serve de referência para a eletrodeposição de Ni através de uma cronoamperometria [13].

O resultado do estudo voltamétrico para filmes de CNT “UFMG purificado” submetidos à funcionalização via CV em  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , filmes deste mesmo nanotubo sem tal funcionalização e ITO, está mostrado na Figura 3.12. Percebe-se que o potencial de disparo ( $E_{disp}$ ) da redução da amostra com filme de CNT sem a funcionalização (curva pontilhada) é mais negativo que os potenciais de redução do ITO (curva tracejada) e do filme de CNT funcionalizado (curva contínua). Isto indica um gasto maior de energia para realizar eletrodeposição de Ni nesta amostra em comparação com as outras duas. O potencial de eletrodeposição usado (pico de redução em CNT funcionalizado) é quase igual ao potencial de disparo de redução em ITO. Logo, espera-se que a deposição ocorra preferencialmente sobre os nanotubos.

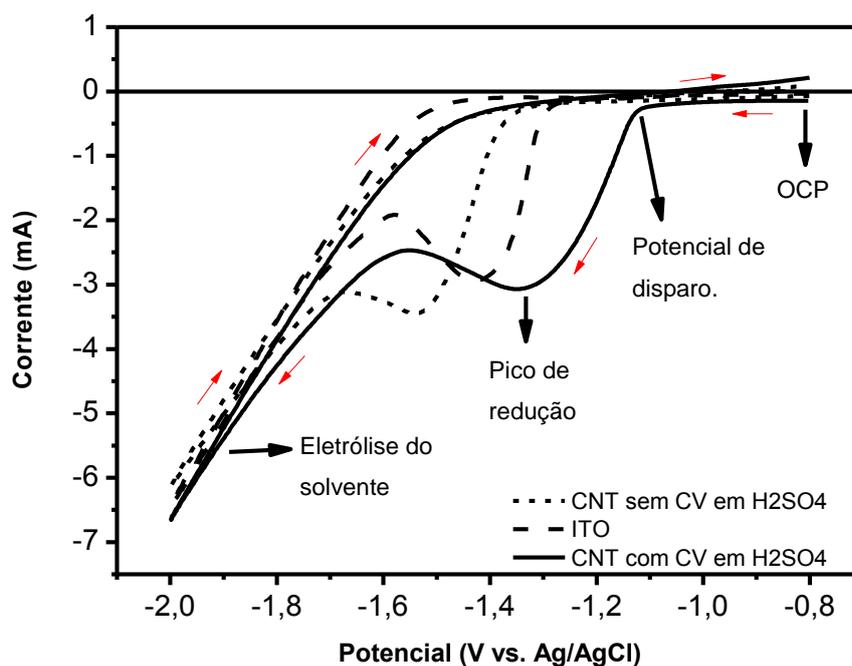


Figura 3.12. Voltametria cíclica para substrato de ITO e “UFMG purificado” com e sem CV em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, em solução orgânica de Cl<sub>2</sub>Ni · 6H<sub>2</sub>O e NaClO<sub>4</sub>. Taxa de varredura de 20 mV/s para todas as curvas. Setas menores indicando sentido da varredura.

O potencial aplicado para a eletrodeposição de níquel em CNT “UFMG purificado” com CV em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, foi de -1,3 V vs. Ag/AgCl durante 60 s. Na Figura 3.13, há imagens de SEM, microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FEG, Field Emission Gun), TEM e microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM, High Resolution Transmission Electron Microscopy) destes nanotubos de carbono após o depósito. Para obtenção das imagens de TEM e HRTEM, os nanotubos foram depositados sobre uma grade de cobre (porta amostra do microscópio).

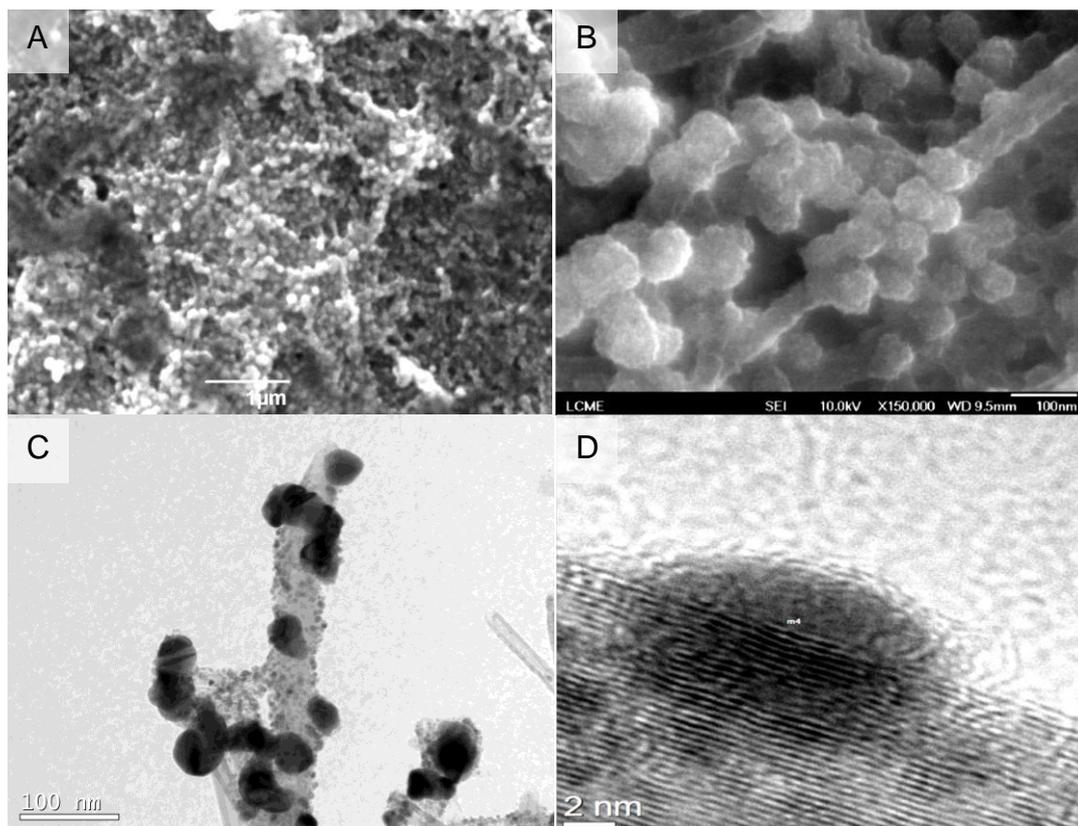


Figura 3.13. Imagens de (A) MEV, (B) FEG e (C) TEM do filme de nanotubos “UFMG purificado” com depósito de nanopartículas de níquel. D) Imagem obtida com HRTEM de apenas uma nanopartícula sobre a parede de um nanotubo.

Os nanotubos de carbono ficam recobertos por uma grande quantidade de nanopartículas que podem ser divididas em dois tamanhos distintos: algumas maiores, da ordem de grandeza da espessura dos nanotubos, enquanto outras são pequenas a ponto de produzir apenas rugosidades na superfície dos mesmos.

Na imagem de uma das nanopartículas obtida através de HRTEM (Figura 3.13-D), é possível identificar as camadas de grafeno que compõem a parede no nanotubo. A Figura 3.14 mostra um espectro obtido por Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-x (EDS, *Spectroscopy Dispersive Energy*), da amostra da Figura 3.13-D. Os picos de cobre são originários do porta amostra do próprio microscópio, o pico intenso de carbono tem origem obviamente nos nanotubos de carbono e a presença de picos de níquel comprovam a presença de nanopartículas deste metal.

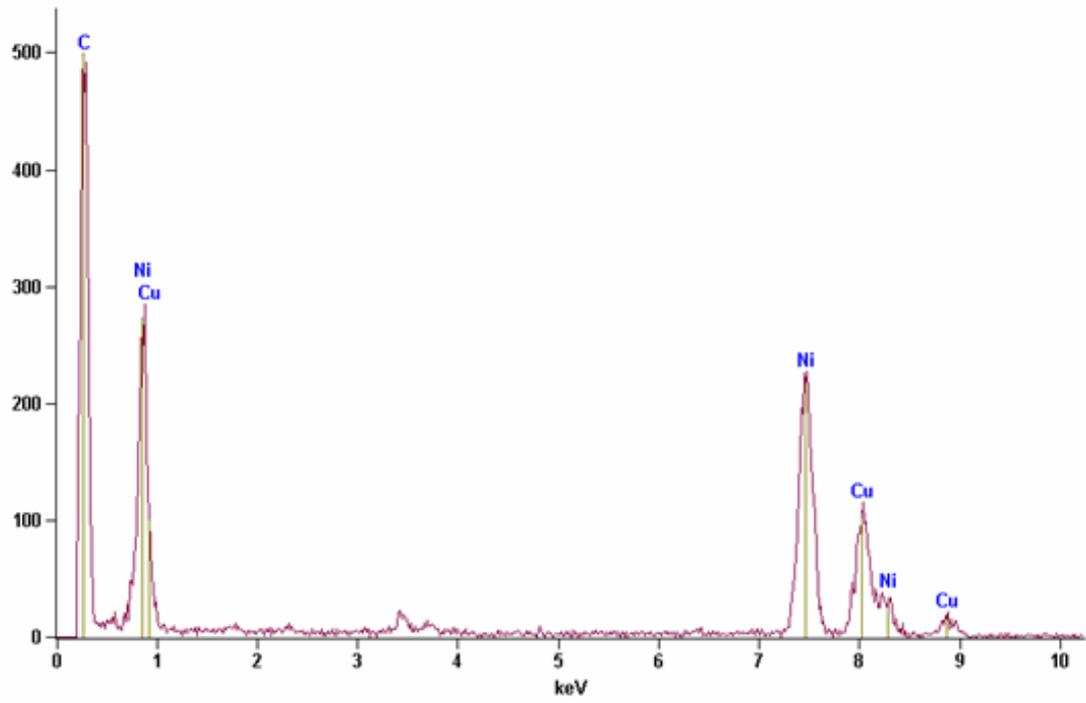


Figura 3.14. Espectro de EDS obtido a partir da amostra da Figura 3.13-D

## Conclusões e Perspectivas

Com base nos resultados apresentados, é possível concluir que os eletrodos de ITO modificados com filmes finos de MWNT depositados por EPD, possuem uma série de propriedades eletroquímicas interessantes. A alta capacitância eletroquímica apresentada por estes eletrodos os torna potenciais candidatos ao desenvolvimento de supercapacitores. Esta propriedade tem uma dependência forte com as características dos CNT's utilizados, sendo mais acentuada para filmes constituídos de nanotubos menores (maior área de contato).

As amostras com filmes de CNT, assim como o eletrodo de somente ITO, apresentaram um comportamento reversível em processos faradaicos nas duas soluções utilizadas. Foi verificada uma melhora na área efetiva e transferência eletrônica dos eletrodos após a EPD e funcionalização dos nanotubos de carbono. Na estimativa do valor de  $\Delta E_p$  em solução orgânica os três nanotubos apresentaram resultados semelhantes e bem próximos aos valores encontrados na literatura. Isto reforça a hipótese de que  $\Delta E_p$  não depende tanto das dimensões dos CNT's como foi visto para a capacitância.

O processo de funcionalização por CV em ácido sulfúrico mostrou que pode causar forte influência positiva na transferência eletrônica e principalmente na capacitância das amostras. Obviamente, há uma modificação na superfície dos nanotubos, seja pela criação de grupos funcionais e defeitos, ou eliminação de resquícios da EPD.

Foi possível a eletrodeposição de níquel e óxido de zinco sobre os filmes de CNT produzidos por EPD. As rotas utilizadas nestes processos podem servir de referência para a deposição de outros elementos e o desenvolvimento de novos eletrodos.

Todos os experimentos demonstraram que os eletrodos com filmes de CNT possuem maior afinidade com solução orgânica de DMF em detrimento da solução aquosa. Os valores de capacitância e área efetiva se mostraram

maiores em solução de DMF e a eletrodeposição de ZnO resultou no crescimento de cristais, aparentemente, sobre o substrato de ITO e não sobre os nanotubos como as nanopartículas na deposição de níquel.

Ficam como perspectivas, realizar medidas de impedância nos eletrodos de ITO modificados com CNT a fim de se descrever o circuito equivalente de cada sistema e determinar a resistência de cada eletrodo e solução. Efetuar medidas de espectroscopia Raman para identificar as modificações estruturais que ocorrem na superfície do nanotubo após o processo de funcionalização. Caracterizar eletroquimicamente os eletrodos com filmes de CNT após o depósito de nanopartículas de níquel e óxido de zinco, criar rotas para eletrodeposição de outras espécies químicas e desenvolver dispositivos com base nestes eletrodos modificados.

# Bibliografia

1. IOANA, D.; UNWIN, P. R.; MACPHERSON, J. V. Electrochemistry at carbon nanotubes: perspective and issues. **Chemical Communications**, 45, dezembro 2009. 6265-7052.
2. BRITTO, P. J.; SANTHANAM, K. S. V.; AJAYAN, P. M. Carbon nanotube electrode for oxidation of dopamine. **Bioelectrochemistry and Bioenergetics**, 1996. 121-125.
3. BAUGHMAN, R. H.; ZAKHIDOV, A. A.; HEER, W. A. Carbon Nanotubes- the Route Toward Applications. **Science** , 2002. 787-792.
4. NIU, C. et al. High power electrochemical capacitors based on carbon nanotube electrodes. **Applied Physics Letters**, 1997. 1480-1482.
5. YOON, B.-J. et al. Electrical properties of electrical double layer capacitors Electrical properties of electrical double layer capacitors. **Chemical Physics Letters**, n. 388, 2004. 170–174.
6. CHEN, G. Carbon nanotube and diamond as electrochemical detectors in microchip and conventional capillary electrophoresis. **Talanta**, n. 74, 2007. 326–332.
7. QURESHI, A. et al. Review on carbon-derived, solid-state, micro and nano sensors for electrochemical sensing applications. **Diamond & Related Materials**, n. 18, 2009. 1401–1420.
8. NOSSOL, E.; ZARBIN, A. J. G. A Simple and Innovative Route to Prepare a Novel Carbon Nanotube/Prussian Blue Electrode and its Utilization as a Highly Sensitive H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Amperometric Sensor. **Advanced Functional Materials**, n. 19, 2009. 3980-3986.
9. PRADHAN, B.; BATABYA, S. K. L.; PALA, A. J. Functionalized carbon nanotubes in donor/acceptor-type photovoltaic devices. **Applied Physics Letters**, n. 88, 2006.

10. BERSON, S. et al. Elaboration of P3HT/CNT/PCBM Composites for Organic Photovoltaic Cells. **Advanced Functional Materials**, n. 17, 2007. 3363–3370.
11. ZHANG, W.-D.; XU, B.; JIANG, L.-C. Functional hybrid materials based on carbon nanotubes and metal oxides. **Journal of Materials Chemistry**, n. 20, 2010. 6383-6391.
12. JULIANA, R. F. **Deposição eletroforética de nanotubos de carbono**. Viçosa, MG: [s.n.], 2009.
13. TAMBURRI, E. et al. Nanofabrication by electrochemical routes of Ni-coated ordered arrays of carbon nanotubes. **Journal of Nanoparticles Research**, 2009. 1311-1319.
14. IJIMA, S. Helical microtubulus of graphitic carbon. **Nature**, 354, novembro 1991. 56-58.
15. PULICKEL, M. A.; JAMES, T. M. Nanotubes composites. **Nature**, 447, 28 Junho 2007. 1066-1068.
16. BINOTO, S. F. **Funcionalização de Nanotubos de Carbono**. UNIFRA. Santa Maria.
17. THESS, A. **Science**, n. 483, 1996. 273.
18. DAI, H. Carbon nanotubes: oportunities and challenges. **Surface Science**, 2002. 218-241.
19. BRONIKOWSKI, M. J. et al. Gas-phase production of carbon single-walled nanotubes from carbon monoxide via the HiPco process: A parametric study. **J. Vac. Sci. Technol. A**, n. 19, 2001. 1800-1805.
20. RINZLER, A. G. et al. Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes: process, product, and characterization. **Applied Physics A Materials Science & Processing**, n. 67, 1998. 29-37.

21. IIGIMA, S. **Physica B**, n. 323, 2002.
22. MOONOOSAWMY, K. R.; KRUSE, P. **Journal of the American chemistri Society**, n. 130, 2008. 13417–13424.
23. LIU, J. et al. Fullerene Pipes. **Science**, v. 280, p. 1253-1256, 1998.
24. HOLLOWAY, F. A. et al. The influence of edge-plane defects and oxygen-containing surface groups on the voltammetry of acid-treated, annealed and "super-annealed" multiwalled carbon nanotubes. **Journal of Solid State Electrochemical**, v. 12, p. 1337-1348, 2008.
25. SOUZA FILHO, A. G.; FAGAN, S. B. Funcionalização de Nanotubos de Carbono. **Química nova**, n. 30, 2007. 1695-1703.
26. SÁNCHEZ, S.; FÁBREGAS, E.; PUMERA, M. Electrochemical activation of carbon nanotube/polimer composites. **Physical Chemistry Chemical Physics**, n. 11, Novembro 2008. 182-186.
27. YE, J. S. et al. Electrochemical oxidation of mult-walled carbon nanotubes and its application to electrochemical double layer capacitors. **Eletrochemistry Communications**, 2005. 249-255.
28. CORNI, I.; RYAN, M. P.; BOCCACCINI, A. R. Electrophoretic deposition: From traditional ceramics to nanotechnology. **Journal of the European Ceramic Society**, n. 28, 2008. 1353–1367.
29. BESRA, L.; LIU, M. A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD). **Progress in Materials Science**, n. 52, 2007. 1–61.
30. ZHOU, O. et al. Materials Science of Carbon Nanotubes: Fabrication, Integration, and Properties of Macroscopic Structures of Carbon Nanotubes. **ACCOUNTS OF CHEMICAL RESEARCH**, 35, n. 12, 2002. 1045-1053.

31. BOCCACCINI, A. R. et al. Electrophoretic deposition of carbon nanotubes. **Carbon**, n. 12, 2006. 3149–3160.
32. BARD, A. J.; FAULKNER, L. . R. **Electrochemical Methods Fundamentals and Applications**. 2ª Edição. ed. [S.I.]: John Wiley and Sons, 2001.
33. THOMAS, C. B. J.; BOCCACCINI, R. A. Multi-Walled Carbon Nanotube Coatings Using Electrophoretic Deposition (EPD). **Communications of the American Ceramic Society**, n. 88, 2005. 980-982.
34. MUSAMEH, M.; LAWRENCE, N. S.; WANG, J. Electrochemical activation of carbon nanotubes. **Electrochemistry Communications**, n. 7, 2005. 14-18.
35. PUMERA, M. et al. Microchip Capillary Electrophoresis with a Single-Wall Carbon Nanotube/Gold Electrochemical Detector for Determination of Aminophenols and Neurotransmitters. **Microchimica Acta**, n. 152, 30 November 2005. 261–265.
36. ANDERSON, H. A. G. **Comportamento eletroquímico de nanotubos de carbono suportados sobre diferentes substratos**. Viçosa, Mg: [s.n.], 2010.
37. NUGENT, J. M. et al. Fast Electron Transfer Carbon Nanotube Microbundle Electrode. **Nano Letters**, 1, 2001. 87-91.
38. TSIERKEZOS, N. G. Cyclic Voltametric Studies of Ferrocene in Nonaqueous Solvents in the Temperature Range from 248.15 to 298.15 K. **Jornal of Solution Chemystri**, Agosto 2007. 289-302.
39. FAHOUME, M. et al. Growth and characterization of ZnO thin films. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, n. 90, 2006. 1437–1444.
40. ZHANG, R. et al. Electrochemical route to the preparation of highly dispersed composites of ZnO/carbon nanotubes with significantly

enhanced electrochemiluminescence from ZnO. **Journal of Materials Chemistry**, 18, 2008. 4964-4970.