

ANDERSON HERBERT DE ABREU GOMES

COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DE NANOTUBOS DE CARBONO
SUPPORTADOS SOBRE DIFERENTES SUBSTRATOS

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
2010

ANDERSON HERBERT DE ABREU GOMES

**COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DE NANOTUBOS DE CARBONO
SUPPORTADOS SOBRE DIFERENTES SUBSTRATOS**

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: 30 de julho de 2010.

Prof. Helder Soares Moreira

Prof. Sílvio da Costa Ferreira Junior

Prof. Marcos da Silva Couto

Prof. Márcio Santos Rocha

Prof. Maximiliano Luis Munford
(Orientador)

Aos meus pais e à minha irmã, que sempre me deram apoio, carinho e incentivo para chegar até aqui e sem os quais nada teria conseguido.

Agradecimentos

Aos meus pais, Leonardo e Terezinha, pelo apoio e incentivo sem os quais nada teria conseguido.

À minha irmã, Gabriela, pelo carinho e amizade que tornam minha vida mais feliz.

Ao meu orientador, Max, pela paciência e dedicação que me fizeram aprender muito e pela amizade.

Aos amigos do LESPA: Juliana, Natália, Aline, Cássio e Douglas

A todos os amigos da física, em especial: Fábio (Baiano), Herman, Ronan, Ubirajara e Thiago.

Aos amigos muito especiais da banda J. J. Sakurai: Davidson, Gleisson e André.

A todos os amigos de república, em especial ao Victor, amigo desde os velhos tempos.

A todos os amigos de Viçosa, em especial à Cláudia, uma amiga muito querida.

A todos os professores que fizeram parte da minha formação.

Aos funcionários do departamento de física da UFV.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Ao Laboratório de nanomateriais da UFMG, pelos nanotubos de carbono, e à equipe do MEV da UFMG, pela caracterização.

Ao Prof. Dr. Javier Ignacio Vernal, da UFSC, pela caracterização por TEM.

Ao Prof. Dr. Renê Chagas da Silva, da UFSC, pela caracterização por MEV.

Ao Laboratório de Filmes Finos e Superfícies da UFSC.

Ao Prof. Dr. André Avelino Pasa.

Sumário

Índice de Figuras	vi
Resumo.....	viii
Abstract	x
Introdução.....	1
Capítulo 1 : Nanotubos de Carbono	2
1.1 Propriedades dos nanotubos de carbono	3
1.2 Síntese de nanotubos de carbono.....	6
1.3 Purificação de Nanotubos de Carbono.	7
1.4 Funcionalização de Nanotubos de Carbono.....	7
1.5 Deposição Eletroforética	9
Capítulo 2 : Eletroquímica	12
2.1 Processos Eletroquímicos.....	12
2.2 Eletroquímica de Nanotubos de Carbono.....	18
2.2.1 Primeiras Investigações sobre Nanotubos de Carbono	18
2.2.2 Eletrodos com CNT	19
Capítulo 3 : Metodologia.....	21
3.1 Preparação de Eletrodos com Diferentes Substratos	21
3.2 Deposição Eletroforética de Nanotubos de Carbono.	22
3.3 Experimentos Eletroquímicos	24
3.3.1 Processo de Funcionalização de Nanotubos de Carbono.	25
3.3.2 Voltametria em Solução KCl 1M.....	26
3.3.3 Tratamento de dados.	28
Capítulo 4 : Resultados e Discussão	30
4.2 Estudo de filmes de CNT depositado sobre grafite.....	31
4.2.2 Medida da capacitância eletroquímica.	34
4.2.3 Efeito da espessura da camada de CNT na capacitância eletroquímica.....	37
4.2.3 Estudo do efeito da funcionalização sobre a capacitância eletroquímica dos filmes.	39
4.3 Estudo de filmes de CNT depositado sobre silício.	40

4.4 Eletrodeposição de Cobalto em Nanotubos de Carbono.....	42
4.4.1 Eletrodeposição de cobalto em filmes de CNT depositado em grafite.....	42
4.4.1 Eletrodeposição de cobalto em filmes de CNT depositado em silício.	46
Conclusão	52
Referências Bibliográficas	54

Índice de Figuras

Figura 1-1: Estruturas do grafite, grafeno, nanotubo Single Wall e Multi Wall (1).	2
Figura 1-2: A) SWNT armchair (10,10), B) SWNT aquiral (12,7), C) SWNT zigzag (15,0) (4). 4	4
Figura 1-3: Vetor Quiral (5).	5
Figura 1-4: Representação esquemática de um reator CVD (7).	6
Figura 1-5: Rota química usada para anexar grupos COOH em nanotubos de carbono e subseqüentemente converter em outros radicais desejados, como o CO-NH ₂ (5).	9
Figura 1-6: Modelo de célula usada para deposição eletroforética.	10
Figura 2-1: Modelo de célula eletroquímica (10).	13
Figura 2-2: Modelo de um potenciostato por amplificador operacional (10).	13
Figura 2-3: Esquema da dupla camada na ausência (a) e na presença (b) de adsorção específica (11).	15
Figura 2-4: Representação equivalente da célula eletroquímica como um circuito RC.	15
Figura 2-5: Gráfico do comportamento da equação 2.3.	17
Figura 2-6: Simulação de defeitos estruturais em SWNT e distribuição eletrônica na região (13).	18
Figura 3-1: Montagem do eletrodo de trabalho. a) Contato do substrato com cola prata ou liga Galn; b) Colocação de fita de teflon para delimitar a área exposta à solução ou suspensão; c) Eletrodo montado.	22
Figura 3-2: Imagem de microscópio eletrônico de varredura de filme de nanotubos de carbono depositado sobre grafite.	24
Figura 3-3: Célula eletroquímica.	25
Figura 4-1: Curvas de funcionalização para CNT depositado em substrato de grafite por voltametria cíclica em solução 2M H ₂ SO ₄ de.	30
Figura 4-2: Voltametria cíclica em solução de 1 M KCl de amostra de CNT depositado sobre substrato de grafite depois da funcionalização.	32
Figura 4-3: Ganho de carga em função do número de ciclos de EPD em substrato de grafite após funcionalização do filme por voltametria cíclica em solução 2M H ₂ SO ₄	33
Figura 4-4: Voltametria cíclica sob varias taxas de varredura em substrato de grafite com deposito de CNT depois da funcionalização.	34
Figura 4-5: Taxa de varredura versus corrente negativa de amostra de CNT depositado em substrato de grafite.	35
Figura 4-6: Concentração da solução de KCl VRS capacitância eletroquímica.	36
Figura 4-7: Taxa de varredura versus corrente negativa de amostras de CNT depositado em substrato de grafite para diferentes concentrações de solução de KCl.	36
Figura 4-8: Capacitância eletroquímica VRS número de pulsos de epd. Erro! Indicador não definido.	
Figura 4-9: Ganho na capacitância eletroquímica VRS número de pulsos de EPD.	38

Figura 4-10: Capacitância eletroquímica de filmes de CNT em grafite VRS número de ciclos de funcionalização (por questão de dificuldade prática, obteve-se apenas um ponto para 200 ciclos de funcionalização).....	39
Figura 4-11: Voltametria cíclica em solução KCl 1M de amostra de Si com filme de CNT depositado.....	40
Figura 4-12: Taxa de varredura versus corrente de saturação de voltametria em KCl de amostra de CNT depositado em silício.	41
Figura 4-13: Voltametria cíclica em solução 100mM CoSO ₄ com grafite e com CNT depositado sobre grafite.	43
Figura 4-14: Voltametria em solução de sulfato de cobalto 100mM de filme de nanotubos depositados sobre grafite com e sem processo de funcionalização.....	44
Figura 4-15: Imagens de MEV de amostra de CNT depositado em substrado de grafite com eletrodeposição de cobalto em potencial de 1,1V por 100ms usando solução de 10 milimolar de sulfato de cobalto.....	45
Figura 4-16: Imagens de MEV de amostra de CNT depositado em substrado de grafite com eletrodeposição de cobalto em potencial de 1,1V por 10ms usando solução de 100 milimolar de sulfato de cobalto.....	45
Figura 4-17: Voltametria cíclica em solução 100 milimolar de sulfato de cobalto em silício e CNT depositado e sobre silício e funcionalizado por voltametria em H ₂ SO ₄	47
Figura 4-18: Imagens de MEV de amostra de CNT não funcionalizado depositado sobre silício após processo de deposição eletroquímica de cobalto. a) Depositada em -1,05V/SCE; b) Depositado em -1,2V/SCE.	48
Figura 4-19: Imagens de MEV de amostra de CNT funcionalizado depositado sobre silício após processo de deposição eletroquímica de cobalto. a) Depositada em -1,05V/SCE; b) Depositado em -1,2V/SCE.....	48
Figura 4-20: Imagens de MEV de amostra de CNT funcionalizado depositado sobre silício após processo de deposição eletroquímica de cobalto num potencial de -2,5V/SCE com tempo de 10 milissegundos.	49
Figura 4-21: Imagens de MEV de amostra de CNT não funcionalizado depositado sobre silício após processo de deposição eletroquímica de cobalto num potencial de -2,5V/SCE com tempo de 10 milissegundos.	49
Figura 4-22: Imagens de TEM de amostra de CNT depositado sobre silício após processo de deposição eletroquímica de cobalto num potencial de -2,5V/SCE com tempo de 10 milissegundos.	50
Figura 4-23: Curvas de eletrodeposição de cobalto em -2,5V/SCE e 10ms para filmes de CNT sobre em silício com e sem funcionalização.	51

Resumo

GOMES, Anderson Herbert de Abreu, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, Julho de 2010. **Comportamento eletroquímico de nanotubos de carbono suportados sobre diferentes substratos.** Orientador: Maximiliano Luiz Munford, Co-Orientadores: Alexandre Tadeu Gomes de Carvalho e Sukarno Olavo Ferreira.

Nanotubos de carbono (CNT- carbon nanotubes) são materiais com propriedades físicas bastante singulares e que têm sido amplamente estudados. Esses materiais podem ser usados para produção de catalisadores, supercapacitores, sensores de gás e sensores biológicos. Entre as propriedades interessantes dos nanotubos de carbono podemos destacar o comportamento elétrico que pode variar desde um condutor metálico até um semicondutor. Este trabalho tem como objetivo estudar o efeito da deposição de filmes de CNT sobre diferentes substratos nas propriedades eletroquímicas destes (reatividade e capacitância eletroquímica). Os efeitos da funcionalização sobre estas propriedades e a deposição de nanopartículas de cobalto em nanotubos de carbono também são objetivos do trabalho. Foram feitos estudos das propriedades eletroquímicas de filmes de nanotubos de carbono preparados por deposição eletroforética em substratos de grafite e silício. A reatividade e a capacitância eletroquímica dos eletrodos foram determinadas antes e depois da deposição dos filmes de CNT, para determinar o efeito dos CNT sobre estas propriedades. Investigou-se o efeito da funcionalização sobre a capacitância eletroquímica dos filmes de CNT determinando-a antes e depois da funcionalização. Para determinação da reatividade, da capacitância eletroquímica e do efeito da funcionalização nos filmes foi usada uma técnica de voltametria cíclica. As voltametrias foram feitas em potenciais onde o processo é faradáico, para medidas de reatividade, e onde este é não faradáico, para medidas de capacitância. Observou-se um aumento significativo na reatividade e na capacitância eletroquímica das amostras após a deposição dos filmes de nanotubos de carbono, cerca de duas vezes para a capacitância e até cinco vezes para a reatividade. Houve também um aumento de até cinco vezes na capacitância eletroquímica das amostras com a funcionalização dos filmes. Apesar de a deposição de CNT aumentar a reatividade da amostra, esta cresce até certo ponto com o aumento da espessura do filme e depois começa a cair, sendo que parece haver um

máximo do aumento da reatividade com a adição de nanotubos no filme. Já a capacitância eletroquímica tem um aumento com a adição do filme de nanotubos, mas parece não variar com a espessura do filme. A funcionalização faz a capacitância eletroquímica do filme crescer com o aumento do tempo de funcionalização. Outro ponto abordado no trabalho foi a eletrodeposição de nanopartículas de cobalto nos nanotubos de carbono suportados nos substratos. As nanopartículas depositadas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão. A eletrodeposição de nanopartículas de cobalto foi conseguida em substratos de silício com nanotubos de carbono suportados sem funcionalização. Acredita-se que a deposição não tenha ocorrido quando se fez o processo de funcionalização devido à formação de óxidos na superfície do silício, que prejudicariam o contato elétrico destes com os nanotubos. Nas tentativas de deposição em grafite, só foram obtidos depósitos de partículas da ordem de micrometros. Os resultados mostram uma tendência dos nanotubos de carbono em aumentar os valores da capacitância eletroquímica e reatividade de substratos nos quais tenha sido depositado. Porém, o processo de funcionalização usado é muito agressivo para as amostras, e precisa ser melhorado para permitir uma maior funcionalização e um maior aumento nas propriedades dos filmes. Obteve-se a deposição de nanopartículas de cobalto, que é uma técnica possível de ser usada para a deposição de outros metais.

Abstract

GOMES, Anderson Herbert de Abreu, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, July, 2010. **Electrochemical behavior of carbon nanotubes supported on different substrates.** Adviser: Maximiliano Luiz Munford, Co-Advisers: Alexandre Tadeu Gomes de Carvalho and Sukarno Olavo Ferreira.

Carbon nanotubes (CNT-carbon nanotubes) are materials, which physical properties are quite singular and have been extensively studied. The CNT can be used for the production of catalysts, supercapacitors, gas sensors and biological sensors. Among the interesting properties of carbon nanotubes, can be highlighted the electrical behavior that can vary from a metallic conductor to a semiconductor. This work study the effects on electrochemical properties (reactivity and electrochemical capacitance) of films of CNT when they are deposited on different substrates. The effects of functionalization on these properties and deposition of cobalt nanoparticles on carbon nanotubes are also presented. Studies were made of the electrochemical properties of carbon nanotube films prepared by electrophoretic deposition on substrates of graphite and silicon. The reactivity and electrochemical capacitance of the electrodes were determined before and after deposition of films of CNT to determine the effect of CNT on these properties. We investigated the effect of functionalization on the electrochemical capacitance of the films of CNT determining the functionalization before and after depositon. To determine the reactivity of the electrochemical capacitance and the effect of functionalization, we used a technique of cyclic voltammetry. The voltammetries were performed using potentials such that the process is faradaic for measures of reactivity and is not faradaic for capacitance measurements. There was a significant increase in reactivity and electrochemical capacitance of the samples after the deposition of films of carbon nanotubes. About twice for the capacitance and up to five times for the reactivity. There was also an increase of up to five times the capacitance of the samples with the electrochemical functionalization of the films. Although the deposition of CNT increases the reactivity of the sample, it

grows to a certain extent with the increase of film thickness and then begins to fall. It seems to be a maximum of increase in reactivity with the addition of nanotubes in the film. On the other hand, the electrochemical capacitance increases with the addition of the film of nanotubes, but does not seem to vary with film thickness. Functionalization is the electrochemical capacitance of the film to increase as a function of functionalization time. It will be also presented in this text a study about the effects of cobalt nanoparticles electrodeposition in carbon nanotubes on supported substrates. Deposited nanoparticles were characterized by scanning electron microscopy and transmission electron microscopy. The electrodeposition of cobalt nanoparticles was achieved on silicon substrates using carbon nanotubes supported without functionalization. It is believed that the deposition did not occur when the process of functionalization was made due to the formation of oxides on the silicon surface. Which can damage the electrical contact with these nanotubes. In an attempt to do deposition on graphite, only deposits of particles on the order of micrometers were obtained. The results show a potential of carbon nanotubes to increase the values of electrochemical capacitance and reactivity of substrates in which they have been deposited. However, the functionalization process used is aggressive for the samples and needs to be improved to allow further functionalization and a greater increase in the properties of the films. Deposition of cobalt nanoparticles was obtained, which is a possible technique to be used for the deposition of other metals.

Introdução

Os nanotubos de carbono são um tipo de material com propriedades físicas muito interessantes e por isso têm sido amplamente estudados nas mais diversas áreas da física, química e outras ciências. Uma aplicação dos nanotubos de carbono envolve a deposição desses na forma de filmes que podem atuar como catalisadores, sensores de gás ou para construção de supercapacitores (1).

Filmes de nanotubos de carbono possuem propriedades eletroquímicas bastante interessantes e podem apresentar diferentes comportamentos dependendo do substrato usado para sua fixação. Usando a técnica de deposição eletroforética, podem-se criar filmes de CNT nos mais diferentes tipos de substratos. Além disso, é possível depositar nanopartículas metálicas nos nanotubos de carbono, criando eletrodos de nanotubo de carbono modificados que são capazes de reduzir o potencial de ativação de reações gerando uma alta sensibilidade comparado com o substrato.

Neste trabalho, fez-se um estudo das propriedades eletroquímicas de filmes de nanotubo de carbono depositados via deposição eletroforética em diferentes tipos de substratos (grafite e silício). Foram estudadas a reatividade dos filmes e sua capacitância eletroquímica, analisando o efeito da funcionalização, da espessura do filme e do tipo de substrato em tais propriedades. Foi realizada eletrodeposição de cobalto em substratos de grafite e silício usando nanotubos funcionalizados e não funcionalizados.

Capítulo 1 : Nanotubos de Carbono

A alotropia do carbono é uma propriedade fascinante que permite a este elemento compor materiais com as mais diversas características. É impressionante a quantidade de materiais com propriedades físicas e químicas tão diferentes que um único elemento químico pode formar. Entre estes materiais podemos citar o grafite, o diamante, os fullerenos, os nanotubos de carbono e o grafeno. Todos amplamente estudados e com diversas aplicações na ciência e na indústria.

Os Nanotubos de Carbono são mais uma forma alotrópica do carbono no qual este forma estruturas tubulares de proporções nanométricas. Sendo o grafeno uma folha de grafite monoatômica, podemos entender o Nanotubo de Carbono como uma folha de grafeno enrolada para formar um tubo. Esse tubo pode se formar individualmente, o chamado *Single Walled Carbon Nanotubes (SWNTs)*, ou pela sobreposição de várias camadas de grafeno formando uma estrutura de diversos tubos um dentro do outro, que é conhecido como *Multi Walled Carbon Nanotubes (MWNTs)*, como mostra a Figura 1-1.

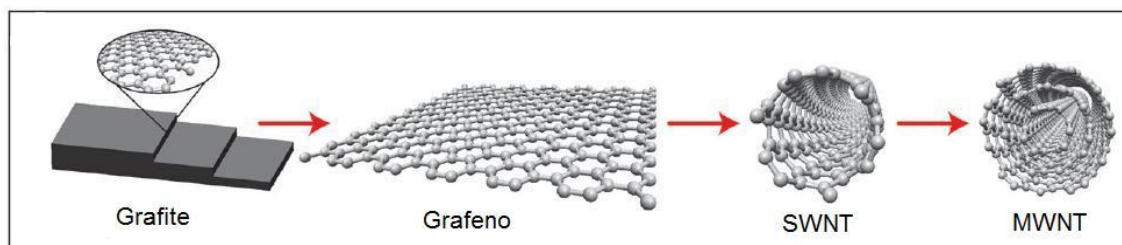


Figura 1-1: Estruturas do grafite, grafeno, nanotubo Single Wall e Multi Wall (1).

A primeira observação de nanotubos de carbono ocorreu em 1971 e é atribuída a Endo M. (2). Foi observado o aparecimento de nanotubos de carbono através da pirólise de hidrocarbonetos, porém o interesse na época era na produção de fibras de carbono, e a sua descoberta não teve muito impacto. Um estudo sobre os nanotubos de carbono veio a desencadear o interesse por esses materiais 25 anos depois da observação de Endo M. Em 1996, Sumio Iijima publicou um artigo com imagens de CNT crescidos em um reator de descarga de arco elétrico, com uma descrição de sua estrutura básica (3). Desde então, o estudo dos nanotubos de carbono tem sido cada vez mais amplo, e estes materiais tem sido empregados para desenvolvimento de diversos dispositivos otimizados, como super capacitores, células combustível, produção de medicamentos, etc (1). Dentre as diversas propriedades estudadas nos CNT, são de especial interesse as propriedades elétricas, incluindo as eletroquímicas.

1.1 Propriedades dos nanotubos de carbono

Os nanotubos de carbono são materiais com propriedades físicas bem específicas devido à sua estrutura incomum. Tais propriedades podem variar muito de acordo com a quiralidade, comprimento e número de paredes que o nanotubo possui. Entre as diversas propriedades dos CNT, as propriedades elétricas são uma das quais se destacam por sua grande variedade e são as de maior interesse nesse estudo, pois estão relacionadas com os processos eletroquímicos.

De acordo com seu diâmetro, quiralidade e número de paredes um nanotubo de carbono pode ser desde um condutor metálico até um semicondutor. Os MWNTs possuem diâmetro que varia entre 2-100 nm e apresentam condutividade elétrica semelhante a um metal. Já os SWNTs apresentam diâmetro de 0,4 a 2 nm e suas propriedades elétricas são definidas por sua quiralidade e diâmetro (4). A quiralidade do nanotubo de carbono é definida de acordo com o ângulo de enrolamento da folha de grafeno da qual é formado.

Dependendo da direção em que a folha de grafeno se enrola para formar o nanotubo, podem-se ter diferentes propriedades elétricas para os SWNTs. O ângulo de enrolamento do grafeno pode ser descrito por um vetor C_h , chamado vetor de Hamada

ou vetor chiral Figura 1-3. Esse vetor conecta dois pontos cristalograficamente equivalentes ao longo da circunferencia do tubo, e é definido por:

$$C_h = na_1 + ma_2 \quad 1.1$$

Onde a_1 e a_2 são os vetores unitários direcionais, como representado na Figura 1-3 e os índices n e m são o comprimento dos vetores, sempre inteiros.

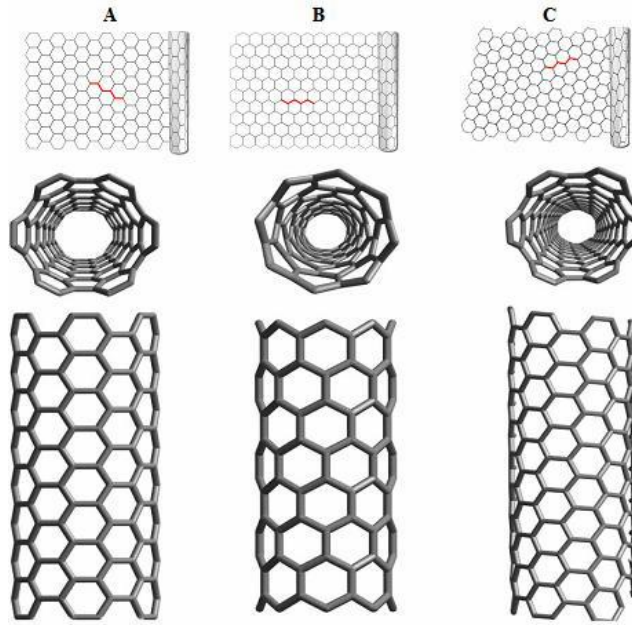


Figura 1-2: A) SWNT armchair (10,10), B) SWNT zigzag (15,0) (4), C) SWNT quiral (12,7)

Definimos o ângulo quiral como o menor ângulo formado entre o vetor quiral e o vetor de base na rede. Este pode variar entre 0° e 30° , e é dado por:

$$\cos \theta = \frac{\vec{c} \cdot \vec{a}_1}{|\vec{c}_h| |\vec{a}_1|} = \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}} \quad 1.2$$

Sendo assim, podemos formar basicamente três tipos de SWNT: zigzag, que são os com índices $(n,0)$ e ângulo quiral de 0° , *armchair*, que possuem índices (n,n) e ângulo quiral igual a 30° , e todos os outros índices que tem ângulo quiral entre 0° e 30° são chamados nanotubos quirais (Figura 1-2).

As propriedades elétricas dos SWNTs serão definidas principalmente de acordo com sua quiralidade. Os nanotubos zigzag se comportam como semicondutores de gap quase nulo, os *armchair* possuem comportamento elétrico metálico, enquanto os nanotubos quirais se comportam como um semicondutor.

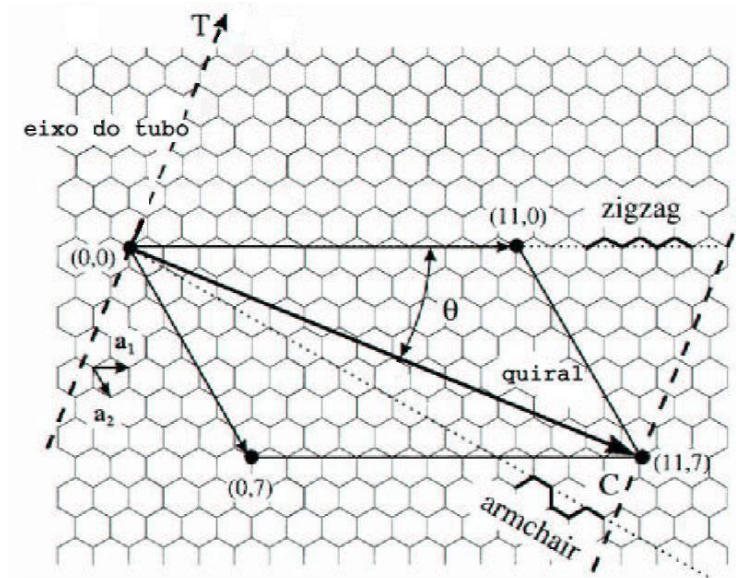


Figura 1-3: Vetor Quiral (5).

Neste trabalho foram usados apenas MWNTs. Como suas várias camadas são compostas por nanotubos de várias quiralidades diferentes, suas propriedades elétricas são sempre semelhantes a um condutor metálico.

Para que os CNT apresentem boas propriedades eletroquímicas, estes devem passar por um tratamento químico chamado funcionalização. Isso é necessário pois os CNT logo após crescidos são inertes e hidrofóbicos, e a funcionalização tem como objetivo torná-lo reativo e hidrofílico. Existem vários processos de funcionalização, sendo que, neste trabalho, foi feito tratamento eletroquímico em ácido sulfúrico que será descrito mais detalhadamente adiante.

1.2 Síntese de nanotubos de carbono

Existem três processos mais comuns para a síntese de nanotubos de carbono: descarga por arco, ablação por laser e deposição química de vapor (Chemical Vapor Deposition - CVD). Os métodos de descarga por arco e ablação por laser usam a sublimação de grafite a altas temperaturas para obter carbono na forma gasosa enquanto o método CVD usa decomposição de gases que contenham carbono, como hidrocarbonetos, para o mesmo fim (6).

Neste trabalho foram usados MWNTs crescidos pelo método CVD. Neste processo, o carbono usado para a formação dos nanotubos é gerado através da termo decomposição de um gás ou vapor (pirólise) de material contendo carbono, geralmente um hidrocarboneto, na presença de um catalisador metálico em atmosfera inerte. O catalisador pode ser gerado *in situ* no processo ou estar contido num substrato. Tal catalisador é geralmente um metal de transição (ferro, no caso dos CNT usados neste trabalho) na forma de nano partículas, nos quais o carbono se deposita na forma de nanotubos. Sua função é fazer com que a reação de pirólise ocorra preferencialmente nessas nanopartículas. Um esquema de um aparato para síntese de CNT por deposição química de vapor é mostrada na Figura 1-4. São formados aglomerados de nanotubos de carbono e carbono amorfo sobre o substrato, que são então raspados sendo este o material usado neste trabalho.

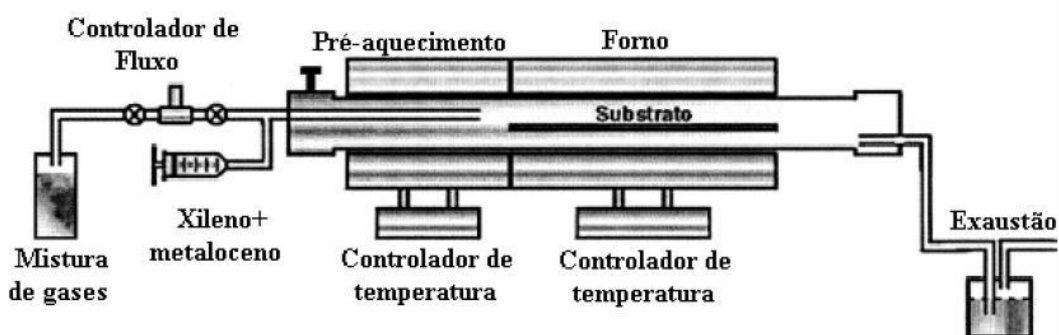


Figura 1-4: Representação esquemática de um reator CVD (7).

Essa é a técnica mais barata em comparação com as já citadas e também permite a produção de amostras mais elaboradas, como nanotubos verticalmente alinhados, com diâmetro e comprimento aproximadamente iguais.

1.3 Purificação de Nanotubos de Carbono.

Após serem crescidos, os nanotubos de carbono geralmente trazem consigo várias impurezas, sendo as principais delas carbono amorfo e partículas metálicas (ferro no caso deste trabalho). A retirada dessas impurezas pode ser importante para alguns usos dos nanotubos de carbono.

Existem algumas técnicas de alta eficiência para purificação dos nanotubos de carbono, como floculação, microfiltração, cromatografia e centrifugação, todas elas raramente empregadas. Os métodos mais utilizados na purificação de CNT são os de refluxo em ácidos, geralmente HNO_3 , H_2SO_4 e/ou HCl , ou uma mistura desses ácidos. Misturas concentradas de HNO_3 e H_2SO_4 são muito eficientes para retirar carbono amorfo, enquanto tratamento em HCl em conjunto com ultra-som é utilizado para remover partículas metálicas (1).

1.4 Funcionalização de Nanotubos de Carbono.

Os nanotubos de carbono são um material intrinsecamente inerte o que compromete suas propriedades eletroquímicas. A presença natural de impurezas e defeitos estruturais dão aos CNT certa capacidade de transferência eletrônica, mas pode-se fazer um tratamento para melhorar essas propriedades.

A funcionalização tem objetivos de criar meios para que haja transferência eletrônica nas paredes e extremidades dos nanotubos, criar meios energeticamente favoráveis para a deposição de moléculas ou nanopartículas nos nanotubos e torná-los hidrofílicos a fim de facilitar seu manuseio e uso em suspensões de solventes polares. Existem vários processos de funcionalização de nanotubos de carbono, entre eles temos a funcionalização por adsorção de átomos ou moléculas, a dopagem substitucional, a

funcionalização por meio de defeitos estruturais e a funcionalização por meio da ação de ácidos carboxílicos (5).

A funcionalização pode ocorrer durante a purificação do material *as grown* quando feita por refluxo em ácido. Durante o processo, ocorre a abertura da extremidade do nanotubo e um dano oxidativo em suas paredes, fazendo com que estes sejam funcionalizados com grupos funcionais contendo oxigênio, como ácidos carboxílicos, cetona e álcool (8). A abertura das extremidades permite a passagem de corrente elétrica nessas, enquanto a funcionalização torna o nanotubo mais hidrofílico além de gerar um sítio energeticamente favorável para deposição de partículas.

Neste trabalho, foi usada a funcionalização por ação de ácidos carboxílicos. Nesse processo, um ácido, geralmente ácido sulfúrico ou ácido nítrico, é usado para adicionar grupos carboxílicos às paredes dos nanotubos. O átomo de carbono do grupo COOH liga-se covalentemente com o nanotubo e torna fácil a remoção do grupo OH para a adição de um novo átomo ou molécula em seu lugar. A Figura 1-5 mostra a rota química usada para anexar grupos COOH em nanotubos de carbono e posteriormente converter em outros radicais desejados, como o CO-NH₂.

Esse processo foi o empregado na funcionalização dos nanotubos usados neste trabalho usando um processo de voltametrias cíclicas em ácido sulfúrico. Durante a voltametria a corrente elétrica induz reações químicas que geram grupos COOH e fazem o carbono destes se ligar covalentemente ao carbono do CNT, tornando fácil a remoção de grupo OH para adicionar em seu lugar algum átomo ou molécula (5).

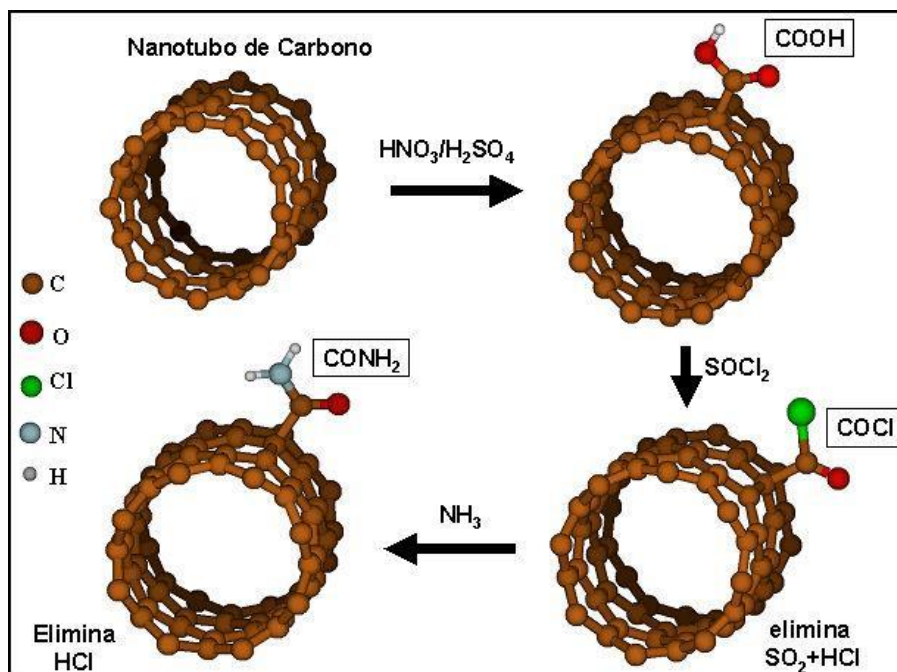


Figura 1-5: Rota química usada para anexar grupos COOH em nanotubos de carbono e subsequentemente converter em outros radicais desejados, como o CO-NH₂ (5).

1.5 Deposição Eletroforética (EPD)

Neste trabalho, foi usado o processo de deposição eletroforética (electrophoretic deposition – EPD) para depositar filmes de CNT sobre superfícies de diferentes substratos. A deposição eletroforética é um processo comumente empregado para deposição de filmes cerâmicos, e que nesse caso foi usado para nanotubos de carbono. O processo consiste basicamente em aplicar uma diferença de potencial entre eletrodos que estão em uma suspensão de partículas carregadas. Dessa forma as partículas são aceleradas e se chocam com o substrato agregando-se a este mecanicamente. Nesse caso, diferente dos processos eletroquímicos, não há reações químicas (salvo reações indesejadas, como formação de gases) no substrato e o processo de deposição se dá por meio de agregação das partículas.

No processo de deposição eletroforética, usa-se uma célula para conter os eletrodos e a suspensão. A célula eletroforética (Figura 1-6) consiste em um recipiente onde fica a suspensão e dois eletrodos nos quais se aplica uma diferença de potencial. A diferença de potencial aplicada gera um campo elétrico na suspensão que acelera as partículas carregadas que estão presentes nesta. As partículas do material que se deseja

depositar são previamente carregadas para que possam sofrer uma aceleração devido ao campo elétrico gerado pelo potencial aplicado. Então, as partículas se chocam com o substrato e se agregam a ele.

Apesar do processo desejado não exigir nenhuma reação química, é inevitável a passagem de corrente pela suspensão, que não tem resistência elétrica muito alta. Essa corrente acaba acarretando em reações que podem prejudicar a deposição, sendo a principal delas a formação de bolhas de gás. Em suspensão aquosa ou de alguns solventes orgânicos a passagem de corrente elétrica causa a eletrólise do solvente, gerando gás, geralmente hidrogênio, que tende a formar bolhas na superfície do substrato. Essas bolhas de hidrogênio impedem o contato da suspensão com o substrato causando buracos no depósito.

Algumas medidas podem ser tomadas para tentar evitar a formação dessas bolhas. Usa-se uma tensão pulsada de deposição, com um pequeno tempo de aplicação de DDP seguido de um tempo bem mais longo com a tensão desligada. Assim, há a formação de pequenas bolhas durante o tempo de deposição, mas essas se dissipam enquanto a tensão esta desligada.

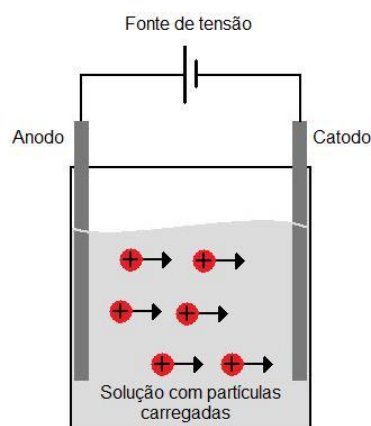


Figura 1-6: Modelo de célula usada para deposição eletroforética.

Um dos pontos mais importantes na deposição eletroforética é a preparação da suspensão para o depósito. Tal suspensão nada mais é que as partículas que se deseja depositar suspensas em um solvente apropriado. No nosso caso, precisamos suspender CNT em um solvente.

Devido à presença de grupos funcionais carboxila, COOH, os nanotubos de carbono purificados se dispersam facilmente em água e a preparação de sua suspensão é relativamente simples. Tais grupos fornecem carga negativa ao nanotubo e esses se dispersam por repulsão eletrostática. Para isso, basta adicionar a quantidade desejada de CNT em água deionizada e levar ao ultra-som por alguns minutos, assim a dispersão se dá facilmente.

No caso dos CNT *as grown*, a preparação da suspensão é bem mais complicada. Os nanotubos de carbono são naturalmente hidrofóbicos e tendem a se aglomerar em solventes polares. O solvente usado em nossas suspensões foi a dimetilformamida (DMF), que é um solvente capaz de suspender nanotubos de carbono.

Capítulo 2 : Eletroquímica

2.1 Processos Eletroquímicos

Entende-se por eletroquímica a área que se volta para o estudo da inter-relação entre fenômenos químicos e elétricos (9). Um processo eletroquímico pode ser uma reação química gerando um fenômeno elétrico, como uma pilha eletroquímica, ou um fenômeno elétrico induzindo uma reação química, como um processo de eletrodeposição.

Pode-se, através desses processos, estudar as propriedades eletroquímicas de certos materiais, assim como estimar certos parâmetros físicos destes, como a reatividade e a capacitância eletroquímica da interface eletrodo-eletrólito. Além disso, pode-se através do processo de eletrodeposição fazer deposições de partículas em escala nanométrica e que podem ter propriedades bastante interessantes.

Os experimentos eletroquímicos são realizados dentro de uma célula eletroquímica (Figura 2-1). Esta é composta por um conjunto de eletrodos que estão imersos em uma solução. São três os eletrodos que compõe a célula:

- Eletrodo de trabalho: é o eletrodo aonde vão ocorrer os processos eletroquímicos de interesse no experimento.
- Contra eletrodo: serve como auxiliar que fecha o circuito e gera a diferença de potencial atuante no eletrodo de trabalho.
- Eletrodo de referência: é um eletrodo inerte, de alta impedância, usado como referência para aplicação do potencial sobre o eletrodo de trabalho.

Durante o processo eletroquímico, as reações químicas de interesse ocorrem no eletrodo de trabalho. Uma diferença de potencial é aplicada entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo. Mas estes dois eletrodos formam duas interfaces com o eletrólito, o

que não permite ter uma referência para medir o potencial. Para resolver esse problema, é colocado um eletrodo de referência entre estes que tem um potencial fixo.

Os experimentos eletroquímicos são realizados com o uso de um aparelho chamado potenciostato. Este funciona aplicando uma diferença de potencial entre os eletrodos de trabalho e contra eletrodo, tomando o eletrodo de referência para o potencial no eletrodo de trabalho. O princípio básico de funcionamento do potenciostato pode ser representado por um amplificador operacional (Figura 2-2), que é um componente eletrônico que aplica uma diferença de potencial (no eletrodo de trabalho) que é proporcional a um potencial de entrada (do eletrodo de referência), fazendo com que a diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência seja a mesma independente dos processos químicos que ocorrem no eletrodo de trabalho.

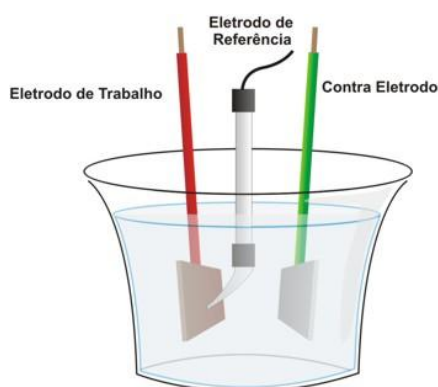


Figura 2-1: Modelo de célula eletroquímica (10).

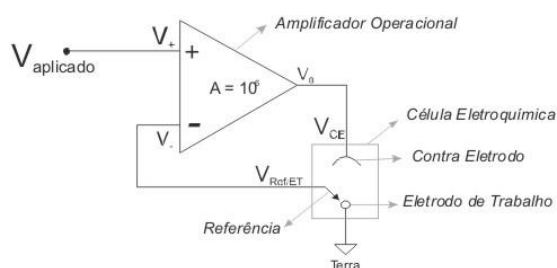


Figura 2-2: Modelo de um potenciostato por amplificador operacional (10)

Neste trabalho foram usados basicamente dois tipos de procedimentos eletroquímicos: a voltametria cíclica e a cronoamperometria. Na voltametria cíclica, aplica-se uma diferença de potencial entre os eletrodos de trabalho e de referência que varia entre potenciais pré-determinados a uma taxa v . Através desse tipo de experimento

podemos tirar informações sobre a reatividade da superfície, sua capacitância, entre outros. Já a cronoamperometria é um processo no qual se aplica uma tensão por um determinado tempo e mede-se a corrente em função desta, sendo usada na eletrodeposição. A intensidade da corrente em função do tempo traz informações sobre a reação de deposição.

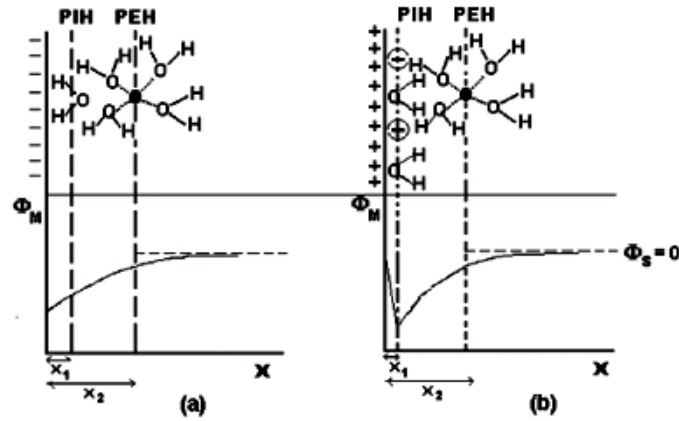
Os processos eletroquímicos são divididos em dois grupos: processos faradaicos e processos não faradaicos. Os processos faradaicos são aqueles governados pela lei de Faraday para eletroquímica, ou seja, a “quantidade” de reação química é proporcional ao fluxo elétrico na superfície. Ou seja, toda a carga elétrica que flui pelo sistema está induzindo uma reação química (óxido-redução). Neste tipo de processo podemos estimar a intensidade da reação através da carga que fluiu pela superfície, como, por exemplo, estimar a quantidade de material depositado através da corrente medida no experimento.

Os processos não faradaicos são aqueles que não obedecem à lei de Faraday para eletroquímica. Ou seja, não há fluxo de corrente pelo sistema, e portanto não há reações químicas. Neste tipo de processo a corrente se origina do acúmulo de cargas no eletrodo e nas regiões do eletrólito próximas ao eletrodo, formando a dupla camada de Helmholtz (9).

Próximo à superfície onde ocorrem as reações, os íons da solução formam a chamada dupla camada de Helmholtz, ilustrada na Figura 2-3. Mais próximo à superfície, estão os íons chamados especificamente adsorvidos, que são íons já presos à superfície. A camada formada por estes íons é chamada de plano interno de Helmholtz (*inner Helmholtz plane* – IHP). Já a camada formada pelos íons solvatados mais próximos da camada de íons especificamente adsorvidos é chamada de plano externo de Helmholtz (*outer Helmholtz plane* – OHP). Enquanto os íons especificamente adsorvidos reagem quimicamente com a superfície, os outros íons pertencentes à OHP sofrem apenas influência de forças eletrostáticas de longo alcance. Sendo assim, estes são chamados de íons não especificamente adsorvidos (9).

A dupla camada de Helmholtz formada em processos não faradâicos forma um sistema com comportamento parecido a um capacitor de placas planas e paralelas. Uma capacitância é formada pelo acúmulo de cargas no eletrodo e no eletrólito, a qual se chama capacitância eletroquímica. Esta capacitância pode ser medida através de

processos eletroquímicos não faradáicos, o que será mostrado com detalhes mais adiante.



- PIH – Plano interno de Helmholtz
- PEH – Plano externo de Helmholtz
- X_1 – Espessura da camada interna
- X_2 – Espessura da camada externa
- Φ_M – Potencial no metal
- Φ_S – Potencial na Solução
- - Cátion
- ⊖ - Ânion

Figura 2-3: Esquema da dupla camada na ausência (a) e na presença (b) de adsorção específica (11).

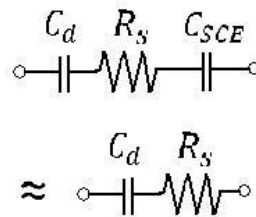


Figura 2-4: Representação equivalente da célula eletroquímica como um circuito RC.

Analisando uma célula eletroquímica na qual só há processos não faradáicos pode-se descrevê-la através de um circuito elétrico RC simples (Figura 2-4), como em capacitor representando a capacitância da dupla camada (C_d), um resistor representando a resistência da solução (R_s) e mais um capacitor que representa o eletrodo de referência (C_{SCE}). Esse circuito pode ser aproximado por um capacitor (C_d) e um resistor (R_s) considerando que a capacitância do eletrodo de referência é muito maior que a

capacitância da dupla camada. Isso nos dá um circuito RC simples, no qual aplicando a lei das malhas e usando as relações básicas de potencial-corrente, $E_R = R_s I$, e potencial-carga, $q = C_d E_c$, podemos escrever:

$$E = R_s(dq/dt) + q/C_d \quad 2.1$$

Fazendo uma varredura variando o potencial a uma taxa constante $v = E/t$, temos

$$vt = R_s(dq/dt) + q/C_d \quad 2.2$$

Que pode ser escrita como

$$\frac{dq}{dt} + \frac{q}{R_s C_d} = \frac{vt}{R_s} \quad 2.3$$

Resolvendo a equação homogênea

$$\frac{dq_h}{dt} + \frac{q_h}{R_s C_d} = 0 \quad 2.4$$

Temos

$$q_h(t) = q_{h_0} e^{-t/R_s C_d} \quad 2.5$$

Então

$$q(t) = q_{h_0} e^{-t/R_s C_d} + q_{nh} \quad 2.6$$

Aplicando a equação 2.6 na 2.3, encontramos:

$$q_{nh} = R_s vt - R_s^2 v C_d \quad 2.5$$

Então temos

$$q(t) = q_{h_0} e^{-t/R_s C_d} + R_s vt - R_s^2 v C_d \quad 2.6$$

Considerando que o capacitor está descarregado em $t = 0$,

$$i = v C_d [1 - \exp(-t/R_s C_d)] \quad 2.7$$

Vemos então que quando o tempo se torna muito maior que o produto $R_s C_d$, tem-se um regime em que a curva de i por t tende a saturar (Figura 2-5), e a equação 2.7 tende a:

$$i = v C_d \quad 2.8$$

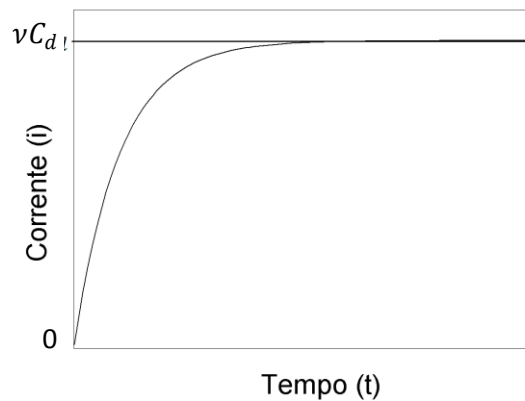


Figura 2-5: Gráfico do comportamento da equação 2.3

Portanto, pode-se medir a capacitância da dupla camada através de uma voltametria tomando o ponto de saturação da corrente. Fazendo diversas varreduras em diferentes taxas e usando os pontos de saturação para traçar uma reta i versus v , determina-se a inclinação da reta que nos dá uma medida direta da capacitância dupla camada.

Num sistema ideal, para uma mesma taxa de varredura aplicada a diferentes amostras, vemos que o ponto de saturação depende apenas da capacitância da dupla camada. Como se sabe a capacitância é proporcional à área da superfície. Espera-se também que quando maior a área superficial maior a reatividade do filme. Portanto, pode-se estimar qualitativamente a reatividade de uma superfície através da intensidade da corrente de saturação. Além disso, calculando a área abaixo da curva de i versus t , podemos estimar a carga que passou pela superfície durante a reação. Podemos assim comparar a reatividade de diferentes amostras através da carga que fluiu por sua superfície em reações de mesma duração.

2.2 Eletroquímica de Nanotubos de Carbono

2.2.1 Primeiras Investigações sobre Nanotubos de Carbono

O primeiro relato de um eletrodo baseado em nanotubos de carbono foi um trabalho feito por Britto (12). Ele usou nanotubos não purificados misturados com bromoformio, formando uma pasta que foi inserida dentro de um de vidro para construir seu eletrodo com o qual estudou o efeito da oxidação da dopamina. Em suas voltametrias ele encontrou picos característicos de controle por difusão e pares de picos indicando transferência eletrônica reversível.

Um trabalho posterior também usando CNT não purificados para produção de eletrodos mostra uma clara resposta para detecção eletroquímica de oxigênio dissolvido (13). É demonstrado como, teoricamente, possíveis defeitos na estrutura da parede dos nanotubos de carbono podem ser um sítio favorável de eletro-transferência. Para isso, fazem-se simulações de defeitos hexagonais e heptagonais na estrutura de um SWNT e sua respectiva distribuição eletrônica.

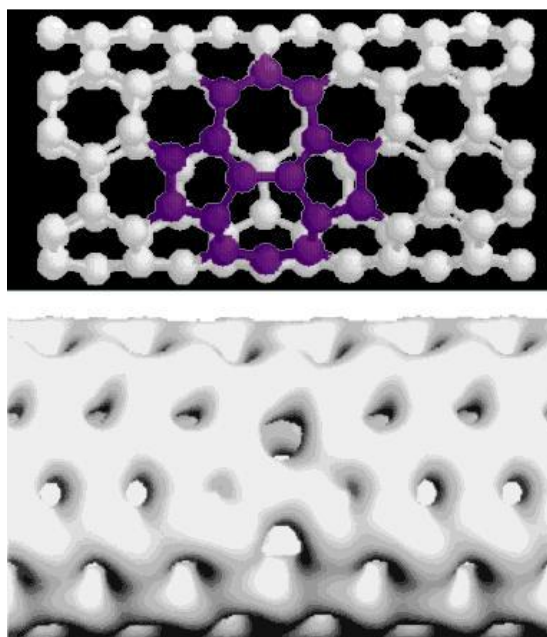


Figura 2-6: Simulação de defeitos estruturais em SWNT e distribuição eletrônica na região (13).

Observando a (Figura 2-6) observa-se que há uma maior densidade eletrônica na região dos defeitos, o que deve levar a um sítio preferencial para transferência eletrônica. Esse deve ser um dos meios pelo qual nanotubos *as grown* podem ter reatividade eletroquímica, já que as paredes dos nanotubos, exceto os defeitos, são bastante estáveis e pouco reativas. Outro caminho de transferência eletrônica seriam as extremidades abertas dos nanotubos.

Para simplificar o experimento e obter uma melhor interpretação da resposta eletroquímica, Campbell (14) foi o primeiro a construir um eletrodo com apenas um único SWNT, que era anexado eletricamente a um fio e mergulhado numa solução eletrolítica. Medidas mostraram uma corrente limitada pela profundidade de imersão, que varia linearmente com esta. Mas uma análise em microscopia de transmissão mostrou a presença de carbono amorfo na superfície do CNT, sendo que efetivamente não se obtiveram informações sobre a transferência eletrônica na superfície do nanotubo. Um trabalho semelhante foi realizado por Downs (15). Ele usou eletrodos de MWNTs não purificados e mostrou um aumento na eletro-oxidação da anilina em relação a um eletrodo de platina.

Nugent (16) usou ferrocianeto para comparar a reatividade do grafite com MWNTs não purificados. O resultado foi uma transferência eletrônica significativamente mais rápida nos nanotubos de carbono que no grafite. Esse aumento foi atribuído a vários fatores, entre eles a quiralidade dos CNT, suas dimensões e a presença de defeitos estruturais nas paredes destes.

Todos estes estudos mostram um ganho na velocidade da transferência eletrônica quando se usa nanotubos de carbono em comparação a eletrodos de grafite. Porém, ainda não trazem uma descrição do mecanismo de transferência eletrônica nos CNT.

2.2.2 Eletrodos com CNT

De acordo com Ionna D. (1), primeiro eletrodo de filme de nanotubos foi introduzido por Liu (17) que preparou filmes finos de SWNTs purificados depositados sobre platina e ouro, por suspensão em solvente orgânico. Posteriormente, Luo (18)

usou SWNTs purificados depositado sobre eletrodo de carbono vítreo. Foi mostrado como a presença de grupos funcionais carboxílicos eram influentes nos processos de oxido redução nos nanotubos e como eletrodos modificados de nanotubos podem ser mais eficientes eletroquimicamente que outros eletrodos de carbono vítreo.

Depois desses estudos, a área se expandiu muito e vários outros artigos surgiram sobre eletrodos com nanotubos de carbono. Vários estudos foram realizados no objetivo de estudar os processos de deposição eletroquímica de várias moléculas orgânicas e partículas metálicas. O uso de eletrodos de CNT tem se mostrado mais eficiente em sensibilidade e seletividade que outros substratos usados para eletrodos, apresentando aumento na corrente de pico (1).

Capítulo 3 : Metodologia

3.1 Preparação de Eletrodos com Diferentes Substratos

Foram usados dois tipos de substrato neste trabalho: grafite e silício. O grafite usado foi um grafite industrial que vem em formato cúbico com 3cm de lado. Este é cortado em lâminas quadradas de aproximadamente 1,5 cm de lado e espessura de alguns milímetros. Depois de cortado, o grafite passa por um processo de polimento com lixas de granulações de 600 a 2000 mesh a fim de obter uma superfície especular. O silício utilizado é do tipo n, com orientação cristalográfica da superfície na direção (111) e é fornecido em lâminas que foram clivadas em quadrados de 1,5 cm. Devido a sua superfície altamente lisa, o Si dispensa polimento, mas este passou por um banho em solução aquosa de HF com concentração de 5% em massa para retirada de óxido nativo.

Nos experimentos desse trabalho, foram confeccionados eletrodos com a função de fixar o substrato e fazer o contato elétrico entre este e a suspensão ou solução. Esse eletrodo deve ter como principais características ser um bom condutor elétrico e permitir a exposição apenas de uma área do substrato à suspensão ou solução. Para não prejudicar a mobilidade dos íons da solução até a superfície da amostra, o diâmetro da janela de contato deve ser muito maior que a espessura das bordas que delimitam a área exposta do eletrodo.

Para atender essas exigências, foi desenvolvido um eletrodo composto por uma chapa fina de aço inox coberta por uma fita de teflon® (Figura 3-1). O substrato é colocado em contato com o aço através de um orifício na fita e posteriormente coberto com mais uma camada de fita contendo um orifício que delimita a área exposta do substrato à suspensão ou solução. Para padronizar a área exposta da amostra, todos os eletrodos foram preparados de modo que essa área fosse delimitada por um furo circular de 6mm de diâmetro, o que nos dá uma área de aproximadamente $28,26\text{mm}^2$.

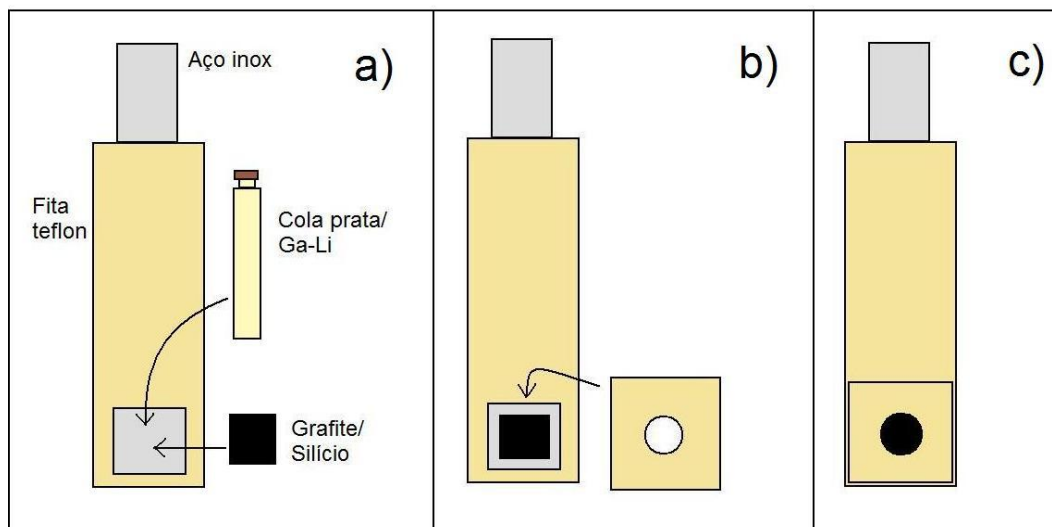


Figura 3-1: Montagem do eletrodo de trabalho. a) Contato do substrato com cola prata ou liga GaIn; b) Colocação de fita de teflon para delimitar a área exposta à solução ou suspensão; c) Eletrodo montado.

Com o objetivo de se obter um melhor contato elétrico entre o eletrodo e o substrato, usou-se, no caso do grafite, uma cola condutiva composta de prata que permite fixar a amostra junto ao eletrodo e fazer contato elétrico entre ambos. Para o Si, foi usada uma liga de GaIn eutética que gera contato ôhmico entre o eletrodo e o substrato semicondutor. Essa liga não tem capacidade de fixação, sendo que o substrato é preso pela camada de fita colocada sobre ele.

3.2 Deposição Eletroforética de Nanotubos de Carbono.

No processo de deposição eletroforética, foi usado como fonte de nanotubos de carbono um material *as grown* do qual uma imagem de microscópio eletrônico de varredura é apresentada na figura 3.1. Esse material é obtido diretamente da câmara de crescimento. Como podemos observar na imagem, a maior parte do material é composta por nanotubos de carbono que são facilmente visíveis, mas o material também contém impurezas que podem ser vistas na imagem, e que devem ser compostas na sua maioria por carbono amorfo.

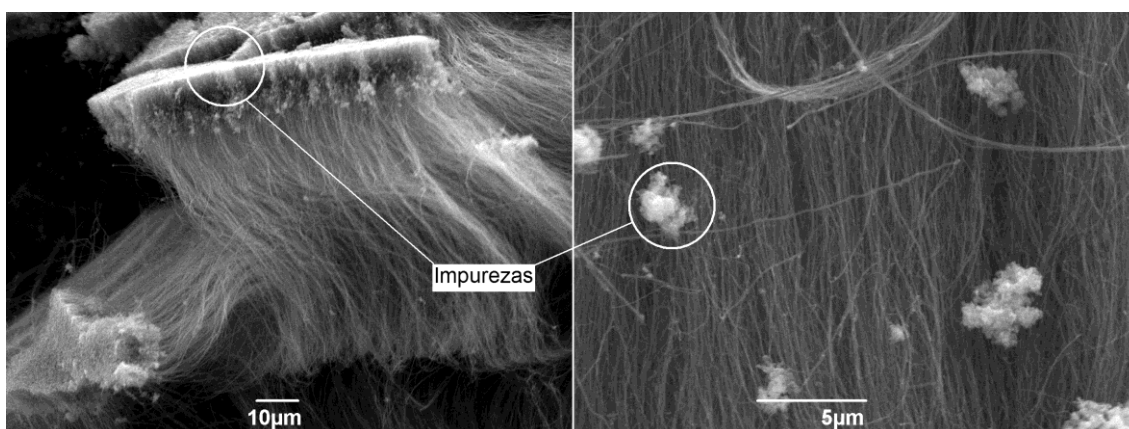
A técnica usada no processo de deposição foi desenvolvida por Juliana R. Franco (19) na qual os CNT *as grown* sem passar por nenhum processo de purificação

são suspensos em dimetilformamida. Os nanotubos se encontram em forma de grandes aglomerados antes da dispersão, e a dimetilformamida (DMF) é incapaz de penetrar nesses aglomerados para molhá-los e fazer com que esses se dispersem. Então, usa-se um surfactante para aumentar a molhabilidade do solvente e permitir a dispersão. No caso, o surfactante usado é o polivinilalcol (PVA). Adicionando-se uma pequena quantidade de PVA à mistura de DMF e CNT e levanto-os ao ultra-som, tem-se a dispersão. Mesmo assim, os CNT ainda são eletricamente neutros, o que impossibilita sua deposição. Para dar carga aos nanotubos, adiciona-se uma pequena quantidade de iodo na solução. O iodo reage com a dimetilformamida liberando hidrogênio, que vai ser adsorvido pelos nanotubos dando carga positiva a estes. Os nanotubos de carbono ficam carregados positivamente com a adição de iodo e essa carga faz com que eles seja acelerados quando se aplica um campo elétrico na suspensão.

A mesma suspensão foi usada para depósitos tanto em grafite quanto em silício, e esta foi preparada com as seguintes especificações:

- Solvente: Dimetilformamida, $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$, pureza de 99,8%, VETEC;
- Nanotubos de Carbono *as grown* produzido por processo de CVD (Chemical Vapor Deposition) na Universidade Federal de Minas Gerais, usado em concentração de 0,4 mg/ml;
- Sulfactante: Álcool polivinílico em solução aquosa 0,6 % em massa, usando 0,5ml de solução para 30 ml de suspensão;
- Iodo metálico, pureza de 99,5%, FLUKA, a uma concentração de 1 mg/ml.

Todos os experimentos envolvendo deposição eletroforética de nanotubos de carbono nesse trabalho foram realizados com esta suspensão.



3.1: Imagem de microscópio eletrônico de varredura de material *as grown* contendo grande porcentagem de nanotubos de carbono utilizado na preparação da suspensão de CNT usada na deposição eletroforética.

No processo de deposição eletroforética, usou-se uma fonte/medidor KEITHLEY 2410, com potencial de saída de 0 a 1100V, controlada por computador através de um programa desenvolvido em Lab View. Este programa permite controlar o potencial e o tempo de deposição, aplicando um potencial pulsado. As correntes são medidas pela fonte e enviadas ao programa que gera um gráfico de $I \times t$. Comparando os gráficos de corrente versus tempos da deposição eletroforética de diversas amostras observou-se uma grande reprodutibilidade tanto para a deposição no grafite quanto no silício. Também se desenvolveu um padrão de deposição no qual se obteve filmes mais uniformes, ou seja, com o CNT uniformemente distribuído na superfície, como mostrado na Figura 3-2. É possível ver claramente os nanotubos de carbono e algumas partículas maiores, provavelmente grafite amorfo remanescente no material utilizado para preparo da suspensão. O padrão de deposição foi uma DDP de 40V, um tempo de aplicação de tensão de 0,5s e um tempo de tensão desligada, no qual o circuito fica aberto de 10s, parâmetros ao qual chamou-se de pulso de deposição. A espessura da camada depositada pode ser variada alterando o número de pulsos de deposição.

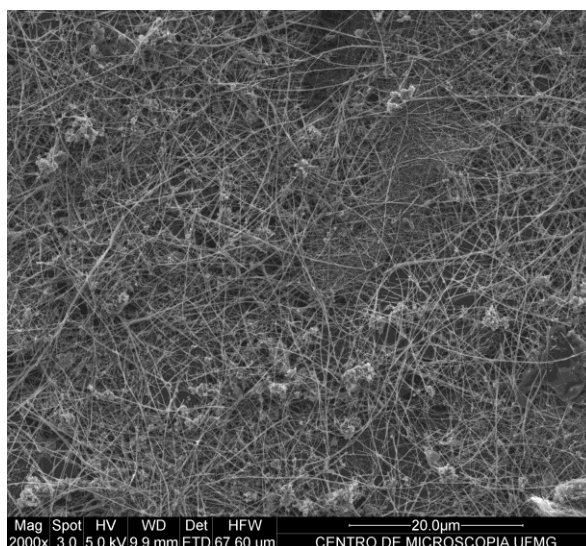


Figura 3-2: Imagem de microscópio eletrônico de varredura de filme de nanotubos de carbono depositado sobre grafite.

3.3 Experimentos Eletroquímicos

Nos experimentos eletroquímicos foi usado um potenciostato Versa STAT 3-200, AMETEK, Princeton Applied Research, capaz de aplicar potências de 0 a 10V, totalmente controlado por computador. Usando um software próprio, o potenciostato permite programar diversas funções em sequência e fazer experimentos sucessivos. Como contra eletrodo foi usado um eletrodo de platina e como eletrodo de referência um eletrodo saturado de cloreto de sódio (SCE).

Os experimentos foram realizados numa célula eletroquímica desenvolvida no LESP/UFV. Esta é composta por um backer e um suporte onde são presos os eletrodos, de forma que parte deles fique em contato com a solução. Esta célula tem uma geometria adequada para experimentos de eletroquímica, onde os eletrodos de trabalho e contra eletrodo se encontram a certa distância fixos e paralelos, enquanto o eletrodo de referência se encontra próximo ao eletrodo de trabalho. Essa geometria é perfeitamente reprodutível para qualquer experimento usando a célula.

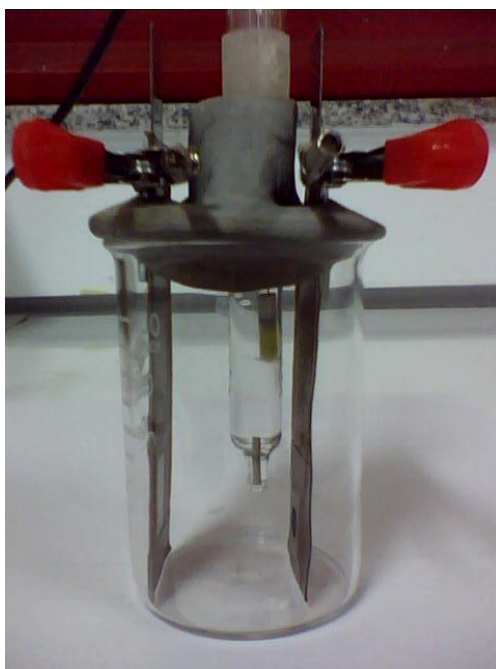


Figura 3-3: Célula eletroquímica.

3.3.1 Processo de Funcionalização de Nanotubos de Carbono.

Neste trabalho usou-se o processo de funcionalização por voltametria cíclica em solução aquosa de ácido sulfúrico com concentração de 2 molar. A voltametria cíclica consiste na aplicação de um potencial que varia linearmente em certa taxa, chamada

taxa de varredura. As voltametrias foram realizadas entre os potenciais de -0,25 e 1,25V/SCE a uma taxa de varredura de 50mV/s. Esses potenciais foram encontrados na literatura (20) e foram testados estes e outros valores próximos, sendo que estes foram os que apresentaram melhores resultados, pois para valores menores ou maiores que estes ocorre hidrólise com a formação de gases na superfície da amostra, o que prejudica o contato desta com a solução. Taxas de varredura maiores apresentam instabilidade, com variações abruptas de corrente.

Em todos os experimentos em que se variou a espessura do filme de CNT, foi feito um processo de funcionalização de 20 ciclos em solução de 2M de ácido sulfúrico. Já nos experimentos em que foi variado o número de ciclos de funcionalização, foi mantido como padrão de espessura para os filmes 20 pulsos de EPD.

3.3.2 Voltametria em Solução KCl 1M

Para estudos de processos não faradáicos, foram testadas soluções aquosas de NaCl e KCl. Como os íons Na^+ e K^+ têm um potencial de redução muito negativo, esses sais são ideais para estudo de processos não faradáicos, permitindo trabalhar em faixas de potenciais em que não ocorre redução eletroquímica. Estes sais são citados na literatura na determinação de capacitância eletroquímica (21). Foi adotada como padrão nos experimentos desse trabalho uma solução aquosa de 1M KCl, pois este mostrou um maior comportamento não faradáico.

Realizaram-se então várias séries de voltametrias cíclicas nesta solução para caracterização dos filmes de nanotubo de carbono. Tais voltametrias foram realizadas com o objetivo de obter informações sobre a capacitância eletroquímica dos filmes com e sem CNT. Também foram realizados experimentos com a mesma solução para determinação da reatividade das amostras, porém tomando faixas de potencial diferentes, onde o processo não é completamente não faradáico.

Em amostras com substratos de grafite, observou-se que o processo eletroquímico é completamente não faradáico na faixa de potencial que varia entre 0,4 e 0,95V/SCE. Entre esses potenciais é possível inferir a capacitância eletroquímica do filme aproximando a célula eletroquímica a um circuito RC, como foi discutido no

Capítulo 2. Para isso, foram realizadas varreduras em diversas taxas diferentes: 0,01; 0,025; 0,05; 0,075; 0,1; 0,25; 0,5; 0,75 e 1 V/s. Abrangendo essas diferentes taxas, obtém-se uma curva de corrente de saturação versus taxa de varredura a qual o coeficiente angular é a própria capacitância eletroquímica. A escolha das taxas foi feita de modo a abranger uma gama mais ampla possível de taxas de varredura e de forma que a corrente seja diretamente proporcional à taxa de varredura, o que caracteriza um processo não faradáico, pois a interface solução – amostra está se comportando como um capacitor. As correntes para a medida da capacitância foram tomadas no potencial de 0,6V/SCE. Foram realizados quatro ciclos para cada varredura para garantir a estabilização da corrente.

No caso do substrato de silício, o mesmo processo foi feito, porém em faixas de DDP e taxas de varredura diferentes devido à menor capacitância eletroquímica e diferente comportamento do silício, que apresenta uma menor variação de corrente entre as taxas de varredura comparadas com as medidas no caso do grafite. Foi usado nesse caso um potencial variando entre -1V e -1,2V e taxas de varredura de 0,05; 0,2; 0,8, 2, 5, 10 V/s. As taxas de 0,05 V/s e 0,2 V/s poucas vezes trouxeram dados proveitosos devido à diferença muito pequena de corrente entre as duas taxas, porém foram mantidas pois observou-se um aumento na estabilidade nas outras taxas quando se faz previamente uma varredura em 0,05 V/s e 0,2 V/s.

Para determinação da reatividade das superfícies, tanto para o grafite quanto para o silício, foi usada uma faixa de potencial entre 0,3 e 1,1V/SCE. Estes potenciais foram utilizados por apresentarem um comportamento em parte faradáico, o que é essencial para medidas de reatividade.

Foram feitos também experimentos para estudar a influência da concentração de KCl nas medidas de capacitância. Nestes foram usadas concentrações de 10mM, 100mM e 1 M. Não foi conveniente estudar se há um ponto de saturação depois de 1M de concentração, pois o uso de uma concentração maior que essa traria problemas para os experimentos por poder causar contaminações difíceis de remover do filme de CNT. Além disso, concentrações acima de um molar não estão distante da capacidade de solubilidade do KCl em água (4,6 molar), sendo que em concentrações tão altas haveria uma solução saturada.

3.3.3 Tratamento de dados.

Um problema encontrado nos experimentos envolvendo voltametria em KCl foi o grande erro estatístico gerado pela repetição dos experimentos que não foram completamente reprodutíveis. Este erro se deve a uma variação das propriedades de uma amostra para outra, o que pode ser explicado por dois fatores experimentais: 1) O contato feito entre o eletrodo e o substrato apresenta grandes variações de resistência elétrica; 2) A porosidade do grafite usado varia muito para cada substrato, sendo que cada uma dessas terá propriedades únicas devido a sua porosidade.

A fim de isolar o efeito dos CNT, obtendo dados que estejam relacionados apenas a estes, e não conjuntamente à superfície do substrato, todos os experimentos de voltametria em KCl foram normalizados por uma voltametria anterior à deposição dos nanotubos. Ou seja, foi feita uma voltametria no substrato antes da deposição do filme de CNT e os resultados das voltametrias finais foi dividido por esse valor, resultando no que chamamos de ganho, pois este da o aumento no valor da grandeza medida, devido ao filme de CNT depositado, em função dessa mesma grandeza no substrato.

3.3.4 Eletrodeposição de cobalto

Na eletrodeposição de cobalto foram usadas soluções aquosas de sulfato de cobalto (CoSO_4) com sulfato de sódio 0,5 M (Na_2SO_4), sendo preparadas com duas diferentes concentrações de sulfato de cobalto, uma com 100mM e outra com 10mM. Foram usadas diferentes concentrações de sulfato de cobalto a fim de analisar o efeito da concentração na densidade de nucleação das nanopartículas de cobalto.

No processo de deposição de nanopartículas metálicas, foram preparados eletrodos da mesma forma que os usados para investigar as propriedades eletroquímicas anteriores. Nestes foi depositado um filme de CNT por EPD, usando sempre 20 pulsos de deposição. Foram feitos testes de eletrodeposição em amostras sem funcionalização e amostras que passaram pelo processo de funcionalização por voltametria cíclica (com 20 ciclos).

Para determinar os potenciais de redução do cobalto nos diferentes eletrodos, foram realizadas voltametrias cíclicas nas soluções de cobalto, entre potencias de 0,2 e

-1,3V, a uma taxa 0,05V/s. O potencial de redução é caracterizado por um rápido crescimento da corrente catódica observado nos voltamogramas.

As deposições foram feitas por eletrodeposição potencioestática. Nesse processo, aplica-se uma diferença de potencial no eletrodo de trabalho por um determinado tempo. Por cronoamperometria, mede-se a variação da corrente em função do tempo e pode-se assim traçar um gráfico I_{xt} que traz informações sobre a dinâmica da reação. Com isso, pode-se ter uma noção preliminar do resultado do depósito. Para depósito de nanopartículas, o tempo de deposição é da ordem de milissegundos.

Capítulo 4 : Resultados e Discussão

4.1 Funcionalização de Nanotubos de Carbono Suportados

Usando o processo de funcionalização por meio de voltametria cíclica em solução de 2M H₂SO₄, foram realizados diversos experimentos para determinar o efeito da funcionalização sobre os filmes de CNT.

Foi feito um estudo do processo de funcionalização por meio de voltametria cíclica em solução de 2M H₂SO₄. Algumas das curvas típicas de voltametria cíclica em solução 2M H₂SO₄ de uma amostra de CNT *as grown* depositado sobre grafite é mostrada na Figura 4-1. Observa-se um crescimento da corrente da voltametria com o decorrer do processo, com picos de intensidades cada vez maiores. Isso indica que o processo de funcionalização está ocorrendo, pois demonstra o aumento da reatividade da superfície.

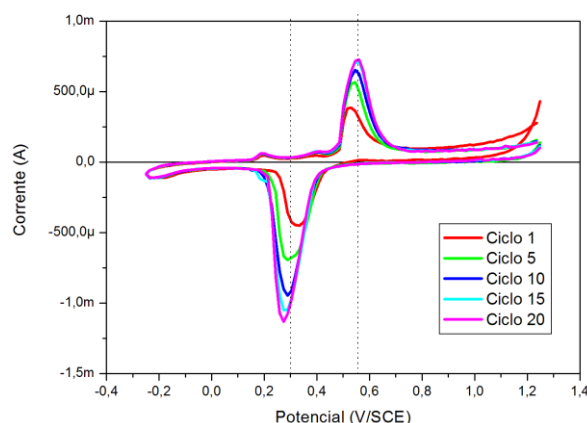


Figura 4-1: Curvas de funcionalização para CNT depositado em substrato de grafite por voltametria cíclica em solução 2M H₂SO₄.

Observa-se nos voltamogramas em H₂SO₄ o aparecimento de um par de picos de óxido-redução em torno de 0,3 e 0,55V/SCE. Esses picos devem estar relacionados ao

processo de funcionalização. Na literatura, há o relato do aparecimento de um par de óxido redução em um processo de funcionalização por voltametria cíclica em solução de H_2SO_4 e HNO_3 em torno de 0,46 V/SCE (22), que é aproximadamente o potencial médio entre 0,3 e 0,55V/SCE encontrado neste trabalho. Esses picos são atribuídos a reação de oxido-redução de grupos funcionais.

Esse comportamento, porém, não foi completamente reprodutível, sendo que muitas vezes a corrente permanece praticamente a mesma em todos os ciclos e às vezes até diminui no decorrer do processo. Esses fatos podem ser explicados pela alta porosidade do grafite, que permite a geração de bolhas nos poros, prejudicando o contato da superfície da amostra com a solução. A deposição de nanotubos de carbono aumenta ainda mais a área efetiva da amostra, favorecendo a geração de bolhas, o que pode aumentar este efeito.

4.2 Estudo de filmes de CNT depositado sobre grafite.

Foram investigados os efeitos da espessura dos filmes de CNT na reatividade e na capacitância eletroquímica das amostras. Também se estudou o efeito da funcionalização na capacitância eletroquímica dos filmes de CNT.

4.2.1 Efeito da quantidade de CNT na reatividade do filme

Primeiramente, foram feitas medidas de reatividade em substratos de grafite. Pela lei de Faraday da eletroquímica, a quantidade de reação que ocorre no processo eletroquímico faradáico deve ser proporcional à quantidade de carga elétrica que fluiu pelo sistema. Então, medindo a carga que fluiu pelo eletrodo durante a reação, temos uma medida da quantidade de reação química ocorrida, o que nos permite fazer uma medida qualitativa da reatividade. Para medir a reatividade dos filmes em solução de KCl, foram realizadas voltametrias cíclicas com potenciais entre 0,3V/SCE e 1,3V/SCE a uma taxa de varredura de 100mV/s (Figura 4-2). Estes potenciais foram usados porque nessa faixa temos um processo parcialmente faradáico, o que pode ser observado na Figura 4-2 pelo crescimento rápido da corrente nos potenciais mais altos, o que caracteriza uma reação de hidrólise. Dos dados obtidos foram feitos gráficos de corrente versus tempo, e calculou-se a carga total que fluiu pela superfície durante o

experimento. Todos os experimentos foram realizados com o mesmo número de ciclos, sendo assim pode-se associar a carga que flui pela superfície à reatividade desta. Uma maior carga indica uma maior reatividade da superfície.

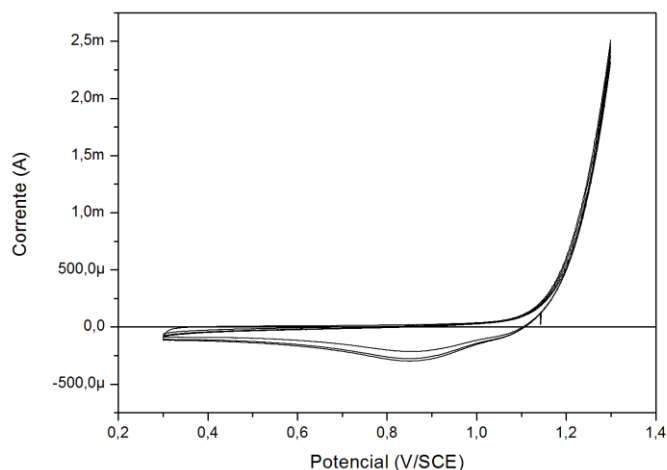


Figura 4-2: Voltametria cíclica em solução de 1 M KCl de amostra de CNT depositado sobre substrato de grafite depois da funcionalização.

Para o estudo da variação da reatividade em função da espessura da camada de CNT depositada, foram realizadas deposições com diferentes números de pulsos. Foram feitas voltametrias cíclicas em KCl no grafite antes da EPD e sem funcionalização, e depois do filme de CNT depositado e funcionalizado por voltametria cíclica em ácido sulfúrico, sendo feitos depois três ciclos de voltametria em KCl em cada amostra. Com a carga calculada da voltametria, fez-se um gráfico do ganho na carga da amostra depositada e funcionalizada versus número de pulsos de depósito, que é mostrado na Figura 4-3. O procedimento foi repetido cinco vezes para o mesmo número de pulsos a fim de obter uma estatística sobre o experimento.

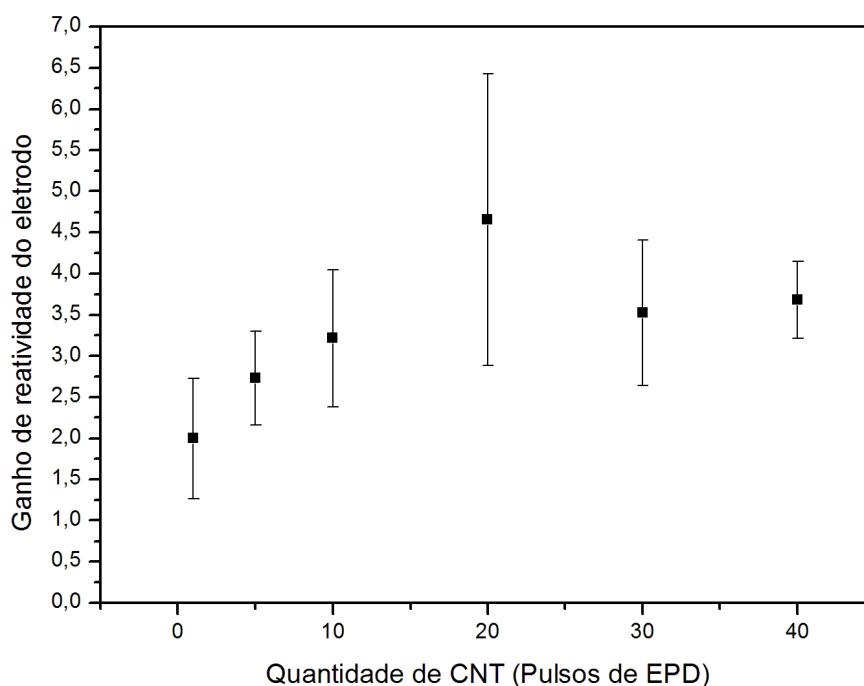


Figura 4-3: Ganho de carga em função do número de ciclos de EPD em substrato de grafite após funcionalização do filme por voltametria cíclica em solução 2M H₂SO₄.

Observa-se um aumento da reatividade da superfície até certo ponto, com uma posterior queda. Sugere-se um limite para o efeito de aumento da reatividade do filme de CNT, com o aumento da quantidade de CNT, o que mostra que a quantidade de nanotubos e a reatividade da superfície não são proporcionais.

Para explicar tal fenômeno, pode-se pensar que o aumento da espessura da camada de nanotubos só teria o efeito de aumentar a área de contato com a solução até certo ponto, pois depois disso a capacidade de penetração da solução seria limitada na camada de CNT depositada e não permitiria que ela molhasse esta mais profundamente. A partir daí, o aumento da espessura do filme não teria mais efeito sobre a reatividade. Além disso, os CNT poderiam favorecer a formação de bolhas de gás devido à hidrólise da solução, o que deveria ocorrer, pois os nanotubos aumentariam a área efetiva da superfície. As bolhas impediriam que a solução molhasse a superfície e diminuiria a área efetiva da amostra. De acordo com as medidas, o máximo da reatividade está em torno de 20 pulsos de EPD. Esse valor foi usado a partir de então como padrão nos experimentos onde não se estuda a variação da espessura do filme.

4.2.2 Medida da capacitância eletroquímica.

Os experimentos de medida de capacitância foram realizados por voltametria cíclica em solução de KCl na faixa de potencial em que temos um processo não faradaico. Uma das curvas de voltametria feitas em substrato de grafite com CNT depositado e funcionalizado é mostrada na Figura 4-4. O potencial 0,6V indicado na figura foi tomado como referência para se medir a corrente de saturação de cada taxa de varredura.

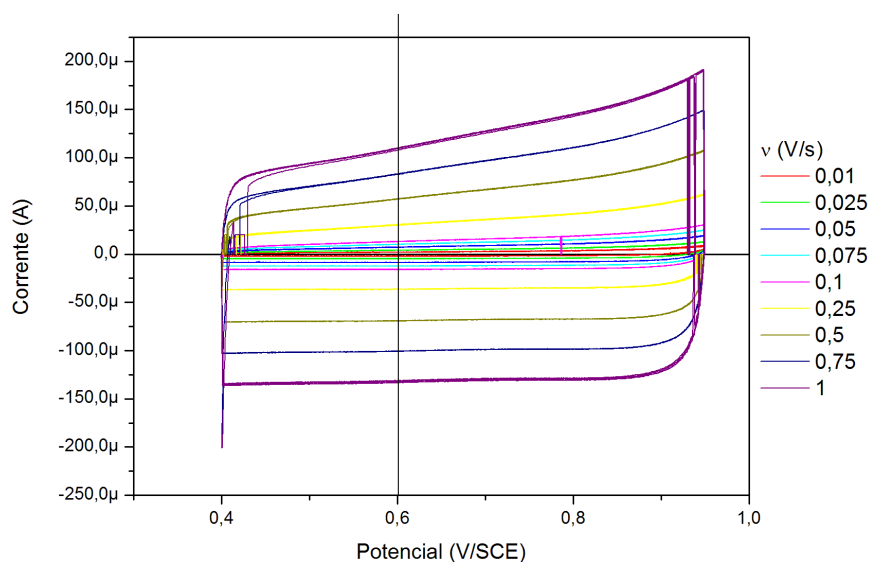


Figura 4-4: Voltametria cíclica em KCl sob varias taxas de varredura em substrato de grafite com deposito de CNT depois da funcionalização.

Pode-se ver na Figura 4-4 que para as correntes negativas a corrente de saturação independe do potencial, enquanto notamos uma variação desta com o potencial para correntes positivas. Medindo a capacitância eletroquímica pelas correntes positivas, há uma discrepância entre a capacitância medida nas taxas de varredura menores para com as taxas maiores. Isto quer dizer que se medem capacitâncias diferentes para a mesma amostra se forem usadas taxas de varredura muito diferentes, o que não acontece se medirmos as correntes negativas. Como já foi dito, pode-se aproximar o sistema amostra-solução por um circuito RC simples. Na prática, o que temos é o acúmulo de cargas na superfície da amostra e íons na solução, formando a dupla camada que se

comporta como um capacitor, e uma resistência elétrica da solução. Ao aplicar uma diferença de potencial, temos como resposta uma corrente positiva ou negativa. No caso da corrente positiva, o que acontece é o acúmulo de cargas positivas na amostra e de íons Cl^- da solução nas proximidades da superfície amostra. Já quando a corrente é negativa, há o acúmulo de cargas negativas na amostra e de íons K^+ nas proximidades da superfície desta. O que se observa é que as correntes negativas tem comportamento mais próximo do modelo de circuito RC proposto. Isso sugere que os íons K^+ têm um comportamento mais próximo do não faradáico que os Cl^- . Por isso, foram usadas as correntes negativas para traçar a reta corrente versus taxa de varredura da qual se tira o valor da capacitância (Figura 4-5).

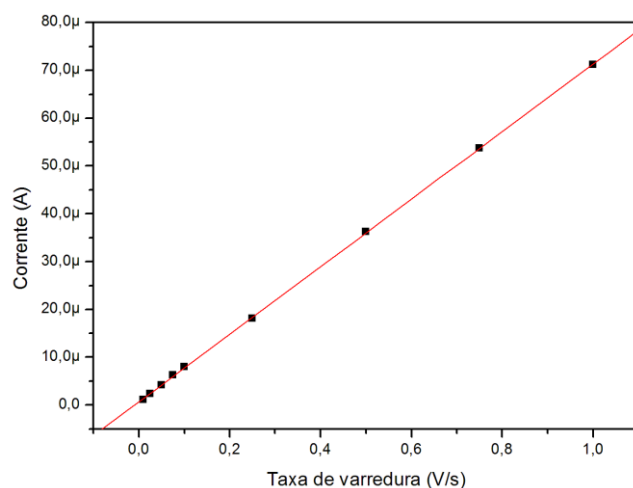


Figura 4-5: Taxa de varredura versus corrente negativa de amostra de CNT depositado em substrato de grafite.

Observa-se que a corrente de saturação é diretamente proporcional à taxa de varredura, de acordo com o modelo. Isso mostra que o processo envolvido nesse experimento é não faradáico. Assim sendo, medindo a inclinação da reta resultante de um ajuste linear desses pontos obtemos diretamente a capacitância eletroquímica da amostra. A capacitância medida foi da ordem de microfaraday.

Foram realizadas voltametrias cíclicas em soluções de KCl em diferentes concentrações, sendo elas 10 mM, 100mM e 1 M. Das voltametrias foram tiradas as medida das capacitâncias, e o resultado é mostrado na gráfico da

Figura 4-6.

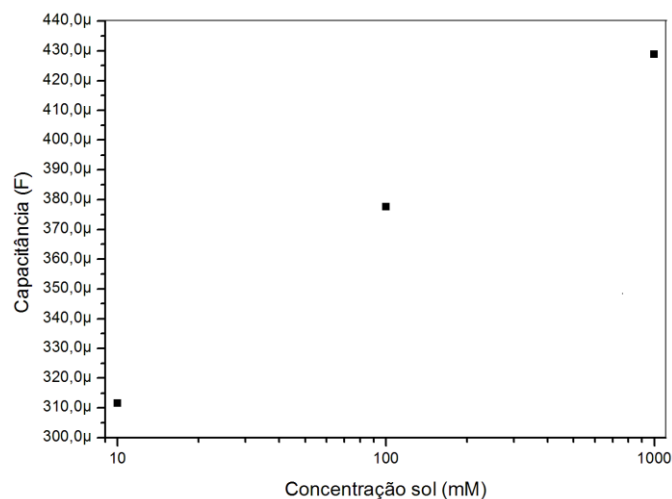


Figura 4-6: Concentração da solução de KCl VRS capacitância eletroquímica.

O resultado nos mostra que a capacitância medida cresce com o aumento da concentração, mas sempre dentro da mesma ordem de grandeza (centenas de micro Faradays).

Observando os gráficos de corrente de saturação versus taxa de varredura para cada concentração de KCl (Figura 4-7) vemos que este tende a ser mais linear com o aumento da concentração. A linearidade da curva indica um processo não faradáico, portanto quanto maior a concentração da solução mais se tende a um processo completamente não faradáico. Em uma solução de um molar de KCl, já se tem um ajuste linear bem preciso, não sendo necessário o uso de uma concentração maior, e uma concentração menor traria dados mais imprecisos.

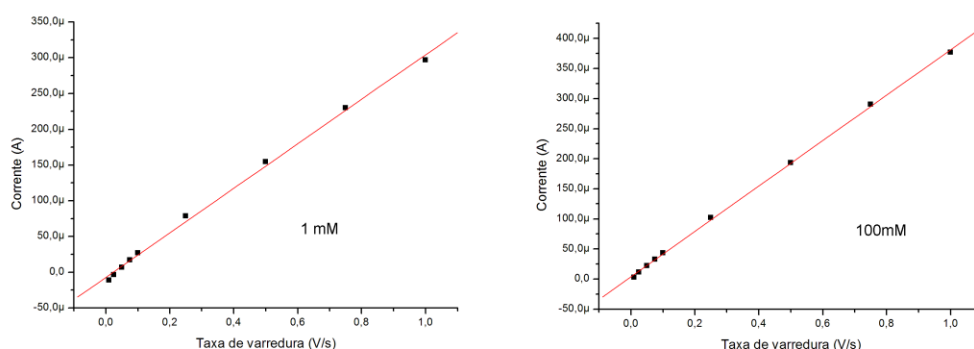


Figura 4-7: Taxa de varredura versus corrente negativa de amostras de CNT depositado em substrato de grafite para diferentes concentrações de solução de KCl.

4.2.3 Efeito da espessura da camada de CNT na capacitância eletroquímica.

O mesmo procedimento descrito na secção anterior para medir a capacitância foi usado para estudar a influência da espessura da camada de CNT depositada na capacitância eletroquímica das amostras. Repetindo o experimento três vezes e fazendo uma análise estatística, observa-se uma tendência ao aumento da capacitância, porém com a presença de uma grande variação. A razão de tal variação pode ser atribuída aos mesmos fatores que geraram erro na medida de reatividade: imperfeição do contato entre o substrato e o eletrodo e substratos com muito porosos, sendo que há variação da porosidade do grafite entre diferentes amostras. Observam-se também valores altos de capacitância, que também podem ser atribuídos à porosidade, que causa um aumento da área e portanto uma maior capacitância.

No caso do grafite ainda se pode ter a influência de uma capacitância indesejada entre o substrato e o eletrodo. Esta seria formada pela junção entre o eletrodo de aço e o substrato de grafite, que é feita por uma cola prata que tem resistividade maior que estes. Assim sendo, pode haver a formação de um capacitor pela junção eletrodo-substrato que estaria em série com a junção substrato-solução, e estar-se-ia medindo uma associação de capacitores em série. O valor da capacitância resultante de capacitores associados em série é

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \quad 4.1$$

Que pode ser escrito como

$$C = \frac{C_1}{C_1/C_2 + 1} \quad 4.2$$

Onde C_1 e C_2 são os capacitores associados e C é a capacitância resultante. Como podemos ver para a equação $\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2}$ **4.1**, quando C_2

é muito maior que C_1 , o valor da capacitância resultante se aproxima de C_1 . Mas à medida que o valor das capacitâncias vai se aproximando, a capacitância resultante diferencia mais do valor de C_1 . Considerando C_1 o valor da capacitância eletrolítica que se quer medir e C_2 o valor da capacitância da junção substrato-eletrodo, deve-se ter uma

capacitância da junção muito maior que a capacitância eletrolítica para que a medida seja precisa, o que não pode ser garantido.

Para tentar solucionar este problema, adotou-se a partir de então normalizar as capacitâncias a partir da capacitância medida do substrato antes do depósito de CNT. Assim, uma possível capacitância residual seria eliminada na normalização, e o resultado final seria apenas a capacitância eletroquímica. O resultado da normalização é mostrado na Figura 4-8.

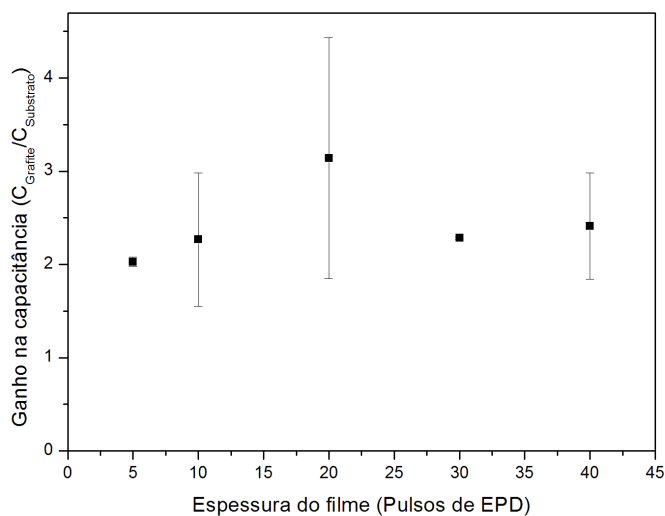


Figura 4-8: Ganho na capacitância eletroquímica VRS número de pulsos de EPD.

Observa-se que há os ganhos na capacitância variam aproximadamente entre valores de 2 e 3, não sendo possível afirmar uma variação significativa no ganho da capacitância com a variação na espessura do filme quando se considera o erro experimental. Assim sendo, a capacitância parece não depender da espessura do filme de CNT. Isto deve estar ligado ao fato de que a baixa funcionalização dos nanotubos não permite uma boa penetração da solução do filme, de forma que o efeito medido seja apenas superficial.

4.2.3 Estudo do efeito da funcionalização sobre a capacitância eletroquímica dos filmes.

Foram realizados também experimentos para estudar o efeito do número de ciclos de funcionalização na capacitância eletroquímica dos filmes. Como anteriormente, o ganho da capacitância foi calculado dividindo-se a medida da capacitância após a funcionalização pela medida destas amostras antes do depósito de CNT. Realizaram-se experimentos com 20, 100 e 200 ciclos de funcionalização, e os resultados são apresentados no gráfico da Figura 4-9:

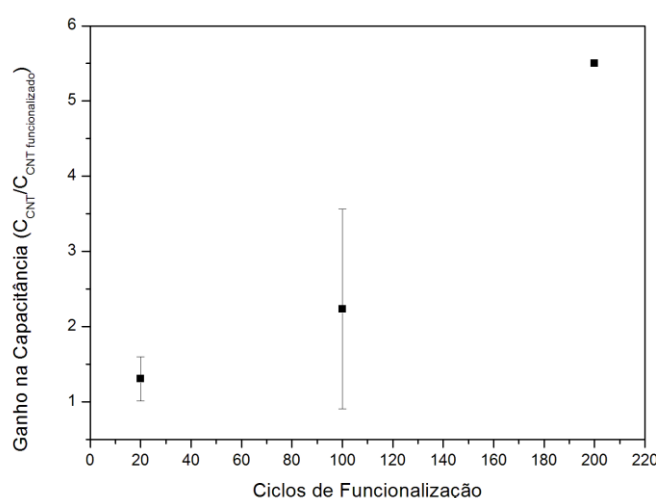


Figura 4-9: Ganho da capacitância eletroquímica de filmes de CNT em grafite VRS número de ciclos de funcionalização (por questão de dificuldade prática, obteve-se apenas um ponto para 200 ciclos de funcionalização).

Observou-se que, no caso da funcionalização, a capacitância cresce com o aumento do número de ciclos, não havendo, pelo menos na escala abrangida, uma saturação da capacitância. Isso indica que quanto mais longo o processo de funcionalização, maior o ganho na capacitância eletroquímicas do filme de CNT. Porém, outros fatores devem ser levados em conta quando se trata da funcionalização por voltametria cíclica em ácido sulfúrico, pois o processo muito longo (cerca de 4 horas de funcionalização) tende a danificar o eletrodo, causando vazamentos que inutilizam a amostra. Portanto, é um processo bastante agressivo para a amostra, e são poucas que podem resistir a um processo de 200 ciclos de funcionalização, motivo pelo qual só se conseguiu obter um ponto nessas condições, não havendo barra de erro em 200 ciclos. Sendo assim, apesar do ganho aumentar com o aumento de ciclos de

funcionalização, na prática funcionalizações de mais de 20 ciclos se tornam inconvenientes devido à grande perda de amostras.

4.3 Estudo de filmes de CNT depositado sobre silício.

Foi investigado o efeito da espessura da camada de CNT na capacitância eletroquímica de filmes depositados sobre silício. Para isso, foram usados os mesmos procedimentos usados para estudar o efeito da espessura do filme na capacitância em substratos de grafite, com diferença apenas nos parâmetros usados na voltametria cíclica em solução de KCl. A Figura 4-10 apresenta uma voltametria cíclica em um substrato de Si com filme de CNT:

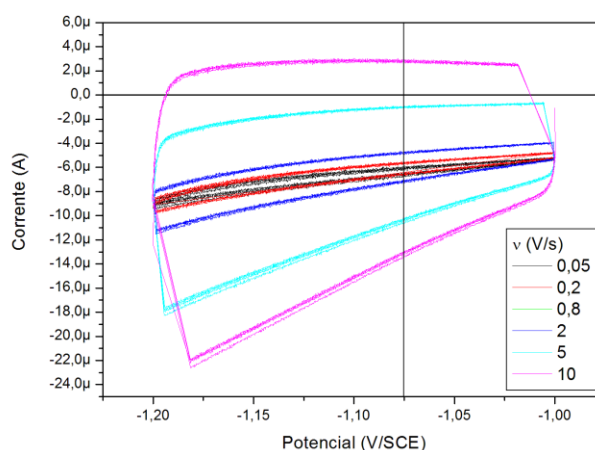


Figura 4-10: Voltametria cíclica em solução KCl 1M de amostra de Si com filme de CNT depositado.

Tem-se nesse caso que o comportamento voltamétrico é uma mistura de processos faradáicos com não faradáicos, apesar de a contribuição não faradáica parece ser maior, como se pode observar na Figura 4-10 (a corrente não é completamente independente do potencial). A pequena variação da corrente de saturação com o potencial indica uma pequena parcela de processos faradáicos, sendo que para as taxas de varredura mais altas o potencial é praticamente não faradáico. No caso do silício, as curvas são bastante assimétricas, o que deve ser devido à diferença entre os íons K^+ e Cl^- (diâmetro e massa diferentes). Tirando os valores da corrente de saturação do potencial de -1,075V da parte superior da curva (indicado na Figura 4-10) se faz um

gráfico de taxa de varredura versus tempo (Figura 4-11). Os pontos não formam uma reta perfeita, o que caracteriza um processo com uma contribuição faradáica.

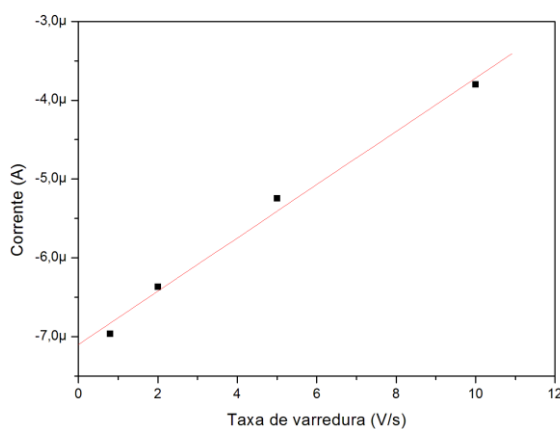


Figura 4-11: Taxa de varredura versus corrente de saturação de voltametria em KCl de amostra de CNT depositado em silício.

A capacitância nos substratos de silício se mostrou muito baixa, o que gerou dificuldades nas suas medidas, pois para obter dados mais precisos precisar-se-ia trabalhar com taxas de varredura mais altas, como mostra a equação 2.4: $i = vC_d$, o que não foi possível por limitações dos aparelhos. Os valores das capacitâncias medidas ficaram na ordem de centenas de nanofaradays. A capacitância eletroquímica parece não depender da espessura do filme de CNT depositado quando se trata de substrato de silício. Os valores encontrados no silício são muito menores que os encontrados no grafite, que foram da ordem de centenas de microfaradays. Essa diferença poderia ser atribuída à superfície lisa do silício, que não possui porosidade, ao contrário do grafite.

Era de se esperar um comportamento diferente do Si em relação ao grafite, pois enquanto o substrato de grafite possui uma superfície porosa, o silício é liso. A capacitância depende diretamente da área da superfície, portanto uma superfície porosa como a do grafite deve contribuir bastante para o aumento da capacitância. Por isso a adição dos nanotubos numa superfície porosa pode ser bem mais eficiente que em uma superfície lisa.

O depósito de CNT (metálico) sobre o silício (semicondutor) deve formar uma junção metal-semicondutor que pode barrar a corrente em determinado sentido,

funcionando como um diodo. Sendo assim, a corrente anódica pode ser diferente da corrente catódica devido a este comportamento. Portanto, a medida da capacitância em filmes depositados em silício tem mais variáveis que devem ser levados em consideração, tornando-a menos trivial.

Outro problema do silício é oxidação. Durante o processo de deposição eletroforética e durante as voltametrias cíclicas de medida da capacitância há uma corrente elétrica passando pela superfície do silício que esta imersa num solvente orgânico no caso da deposição eletroforética e em uma solução aquosa no caso da voltametria cíclica. Em ambos os casos a corrente elétrica anódica pode causar uma oxidação da superfície do silício, gerando uma resistência elétrica entre esta e os nanotubos. Isso explicaria as baixas correntes das voltametrias nos substratos de silício e a baixa capacitância eletroquímica.

4.4 Eletrodeposição de Cobalto em Nanotubos de Carbono.

A parte final do trabalho consistiu na eletrodeposição de nanopartículas de cobalto nos nanotubos de carbono suportados em substratos de grafite e silício.

4.4.1 Eletrodeposição de cobalto em filmes de CNT depositado em grafite.

Inicialmente, foi feito um estudo voltamétrico da eletrodeposição de cobalto em substratos de grafite. Foram realizadas voltametrias cíclicas entre -1,3V/SCE e 0,3V/SCE, iniciando-se em 0V/SCE, em solução de 100mM de sulfato de cobalto. Esses experimentos foram realizados com grafite puro, grafite com CNT (depositado por 20 pulsos de EPD), tanto não funcionalizados quanto funcionalizados (20 ciclos de voltametria em 2 M H₂SO₄ após ED).

A Figura 4-12 mostra duas curvas típicas de voltametria em solução de sulfato de cobalto (100mM), para grafite puro e grafite com CNT depositado não funcionalizado. Observa-se que o comportamento voltamétrico das amostras praticamente se iguala. Isso é razoável, pois apesar de serem materiais com estruturas diferentes, ambas as amostras são compostas puramente por carbono. Sendo assim,

deve-se precisar do mesmo potencial para se reduzir/oxidar cobalto no grafite ou nos CNT. Há o aparecimento de um pico de redução e um de oxidação na voltametria, o que mostra que o depósito sobre ambos os tipos de amostras se comporta como uma junção metal/metal.

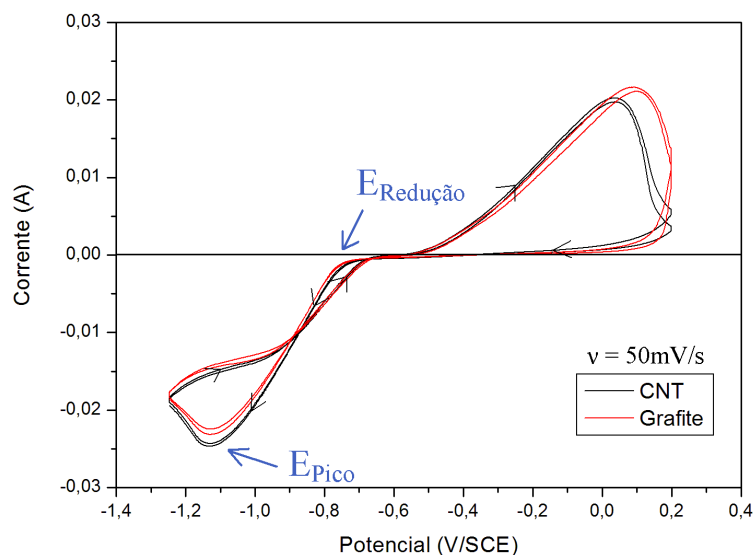


Figura 4-12: Voltametria cíclica em solução 100mM CoSO_4 com grafite e com CNT depositado sobre grafite.

Na Figura 4-13, há duas voltametrias feitas em solução de sulfato de cobalto 100mM, ambas com filmes de CNT depositados sobre grafite nas mesmas condições anteriores, porém uma passou por processo de funcionalização em H_2SO_4 e a outra não. Observa-se um ligeiro deslocamento no potencial de deposição (ponto onde o módulo da corrente cresce rapidamente) do primeiro ciclo da voltametria, o que caracteriza uma diferença na energia da reação de redução do cobalto para as amostras. O potencial de redução da amostra funcionalizada está ligeiramente deslocado para a direita em relação a não funcionalizada. Isso indica que a funcionalização causa uma redução na energia necessária para a redução de Co. A agregação de grupos funcionais nos nanotubos de carbono pode fornecer sítios energeticamente mais favoráveis para a reação de redução. Observa-se também que na segunda varredura os potenciais dos picos são iguais, o que indica que o efeito de deslocamento do potencial de redução observado na primeira varredura não é devido a variação de resistência das amostras, e sim a um efeito eletroquímico.

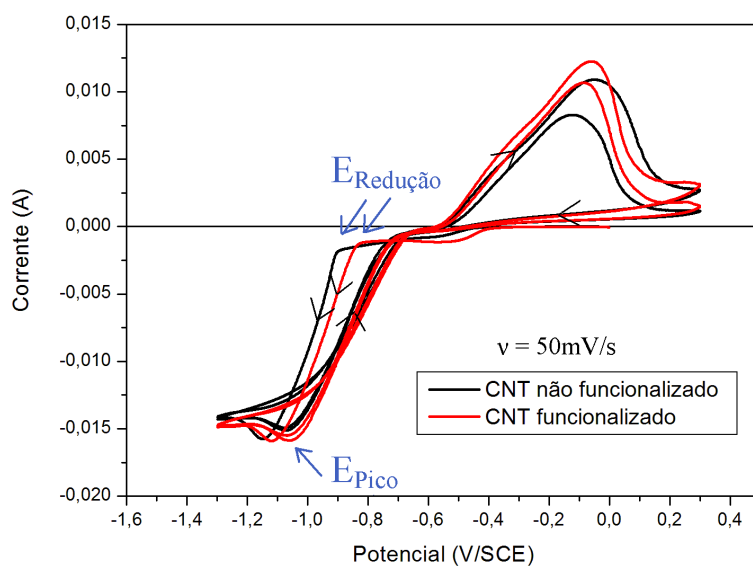


Figura 4-13: Voltametria em solução de sulfato de cobalto 100mM de filme de nanotubos depositados sobre grafite com e sem processo de funcionalização.

Determinado o comportamento energético da solução, foram feitas eletrodeposições de cobalto. Foram preparadas primeiramente amostras de CNT depositado em substratos de grafite e funcionalizadas por voltametria cíclica em solução de ácido sulfúrico. Duas amostras foram depositadas em um potencial de -1,3V, uma por um tempo de 100ms e usando uma solução de 0,01 molar de sulfato de cobalto (Figura 4-14), e outra por um tempo de 10ms e usando uma solução de 0,1 molar de sulfato de cobalto (Figura 4-15).

Em ambos os casos houve a formação de grandes agregados de tamanho da ordem de micrometros. Porém, houve uma grande diferença do tamanho dos agregados nas amostras. A depositada por 100ms em solução 10 milimolar de sulfato de cobalto apresentou agregados de tamanho da ordem de dezenas de micrometros, enquanto a amostra depositada por 10 ms em solução de 100 milimolar de sulfato de cobalto teve agregados com tamanho da ordem de alguns micrometros. Essa diferença deve estar associada ao tempo de deposição, sendo que um tempo maior gera maior crescimento dos agregados.

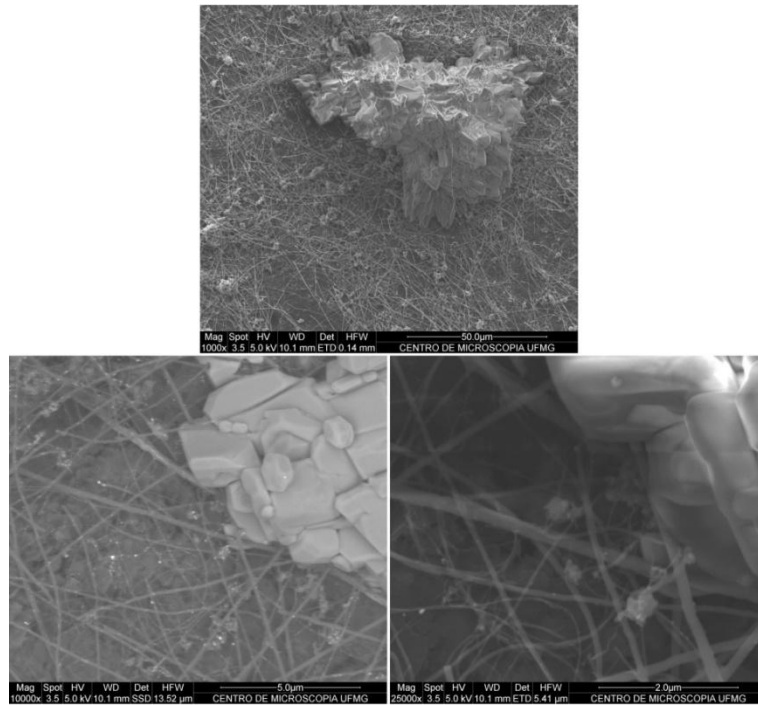


Figura 4-14: Imagens de MEV de amostra de CNT depositado em substrato de grafite com eletrodeposição de cobalto em potencial de 1,1V por 100ms usando solução de 10 milimolar de sulfato de cobalto.

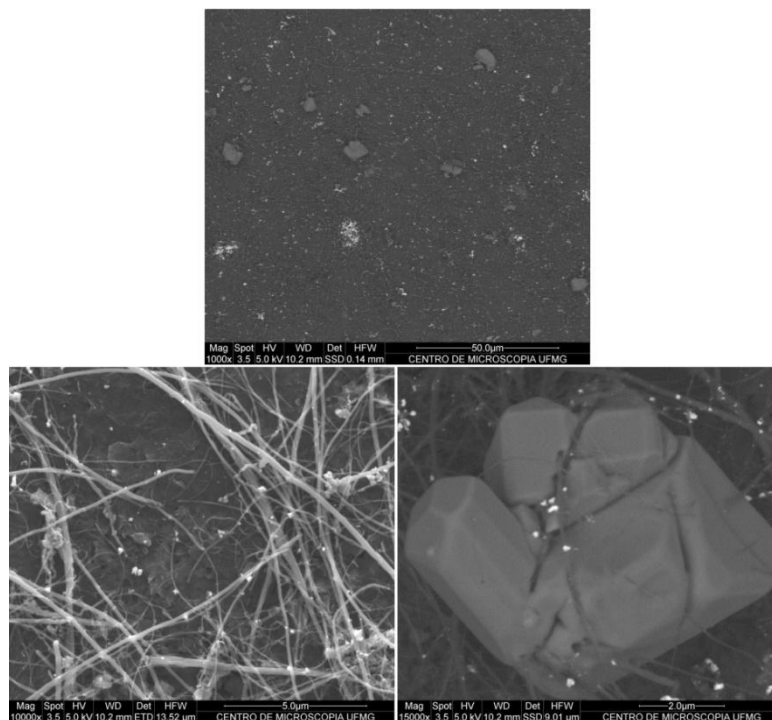


Figura 4-15: Imagens de MEV de amostra de CNT depositado em substrato de grafite com eletrodeposição de cobalto em potencial de 1,1V por 10ms usando solução de 100 milimolar de sulfato de cobalto.

Comparando duas imagens com a mesma ampliação de amostras diferentes, uma ampliação de 1000x por exemplo (Figura 4-14 e Figura 4-15), observa-se também que na amostra depositada com solução 10mM CoSO_4 há a formação de apenas um

agregado enquanto na depositada com solução 100mM há a formação de vários agregados menores. Esse indica que a taxa de nucleação varia com a concentração da solução, sendo que o aumento da concentração de CoSO_4 implica numa maior taxa de nucleação.

Analisando a curva de voltametria do grafite e do grafite com CNT observa-se que as curvas são muito semelhantes e que o potencial de redução é praticamente o mesmo. Isso quer dizer que quando se deposita cobalto sobre um filme de CNT depositado em grafite, está depositando também no grafite.

Observam-se nas imagens, além dos grandes agregados, partículas bem menores. Estas podem ser partículas de cobalto depositadas no processo de eletrodeposição ou partículas de ferro remanescentes do processo de crescimento dos nanotubos de carbono. Como já foi dito, no processo de crescimento usado para produção dos nanotubos de carbono usa-se partículas de ferro como catalisador. Sendo que o material usado não passa por nenhum processo de purificação, é possível que haja partículas de ferro neste. Porém, não foi possível identificar a composição dessas partículas.

4.4.1 Eletrodeposição de cobalto em filmes de CNT depositado em silício.

Foram realizados depósitos de cobalto em CNT suportado em silício. Primeiramente foram feitas voltametrias cíclicas em solução 100mM de sulfato de cobalto entre potenciais de 1 e -1,6V/SCE para determinar os potenciais de redução do cobalto na amostra. Essas voltametrias foram feitas para substrato de Si puro e CNT depositado em substrato de silício sem funcionalização. Os resultados são mostrados na Figura 4-16.

Pode-se observar que o potencial de redução de cobalto no silício é mais negativo que o no silício com nanotubos de carbono. Isso indica que é necessária menos energia para depositar cobalto sobre o CNT que para depositar sobre o silício. Sendo assim, é teoricamente possível encontrar um potencial onde haja deposição apenas sobre os CNT, e não sobre o Si. Observa-se também que não há corrente anódica significativa na voltametria, o que pode ser devido ao comportamento semicondutor do silício. A intensidade das correntes catódicas das voltametrias do silício é bem maior do que no

silício com nanotubos. Essa diferença deve estar relacionada ao fato do CNT não ser funcionalizado.

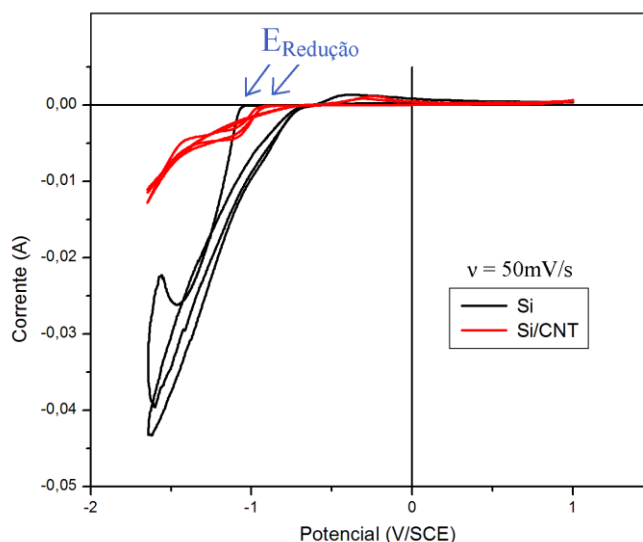


Figura 4-16: Voltametria cíclica em solução 100 milimolar de sulfato de cobalto em silício e CNT depositado e sobre silício e funcionalizado por voltametria em H₂SO₄.

Foram realizados depósitos de cobalto em CNT suportados em Si com e sem passar por processo de funcionalização. Escolheram-se potenciais na região que se encontram na faixa entre o potencial de deposição do cobalto sobre o silício (aproximadamente -1,06V/SCE) e o potencial de deposição do cobalto sobre o silício com nanotubos (aproximadamente -0,95V/SCE). Nessa faixa espera-se que haja redução do cobalto apenas sobre os CNT, pois nestes potenciais não se teria energia suficiente para reduzir sobre o silício. Todos os depósitos foram feitos com solução 100 milimolar de sulfato de cobalto. As imagens de microscópio eletrônico de varredura (MEV) das amostras depositadas em potenciais de -1,05 e -1,2V/SCE com CNT não funcionalizado são mostradas na Figura 4-17. Ambas foram depositadas por um tempo de 10 milissegundos. Observa-se nas imagens de MEV que parece não haver deposição de partículas metálicas nesses potenciais. Apesar de a voltametria indicar que nesses potenciais haveria começado a deposição, eles parecem não ter sido suficientes para que essa ocorresse. Isso deve ter ocorrido devido ao fato de os nanotubos não serem funcionalizados, não havendo meios energeticamente favoráveis para a deposição nesses potenciais.

O mesmo procedimento foi repetido para amostras que passaram pelo processo de funcionalização por voltametria cíclica em de ácido sulfúrico. As imagens de MEV destas amostras são mostradas na Figura 4-18. Como se pode ver na imagem, parece não haver deposição de cobalto para estes potencias no CNT funcionalizado. Observa-se além dos nanotubos apenas um pouco de carbono amorfo resultante do material usado para deposição eletroforética. Vimos que 20 ciclos funcionalização ainda não apresentam bons resultados, e o cobalto pode não ter sido depositado devido à baixa funcionalização dos nanotubos de carbono.

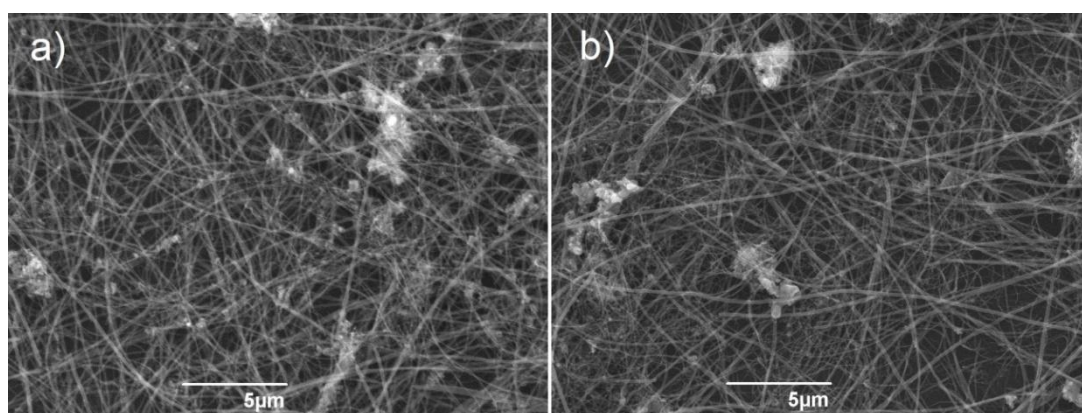


Figura 4-17: Imagens de MEV de amostra de CNT não funcionalizado depositado sobre silício após processo de deposição eletroquímica de cobalto. a) Depositada em $-1,05V/SCE$; b) Depositado em $-1,2V/SCE$.

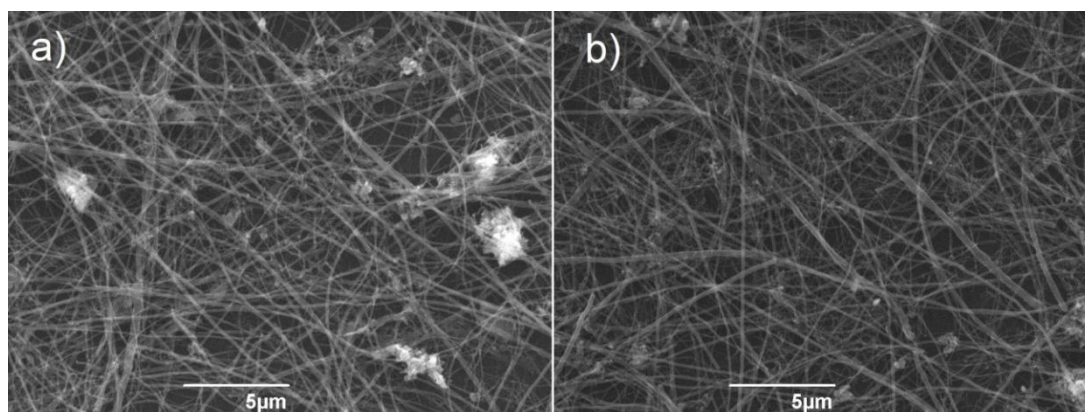


Figura 4-18: Imagens de MEV de amostra de CNT funcionalizado depositado sobre silício após processo de deposição eletroquímica de cobalto. a) Depositada em $-1,05V/SCE$; b) Depositado em $-1,2V/SCE$.

Para tentar aumentar a nucleação de cobalto nas amostras, foram feitos testes com potenciais de deposição maiores. Usando um potencial de $-2,5V/SCE$, foram feitos

depósitos de 10ms em filmes de CNT funcionalizados por voltametria cíclica em 2M H_2SO_4 . As imagens de MEV são apresentadas na Figura 4-19. Como se pode observar, novamente parece não haver deposição de cobalto neste caso.

Foi feita a deposição de cobalto num potencial de $-2,5V/SCE$ com tempo de 10 milissegundos com CNT não funcionalizado. Imagens de microscópio eletrônico de varredura da amostras são mostradas na Figura 4-20.

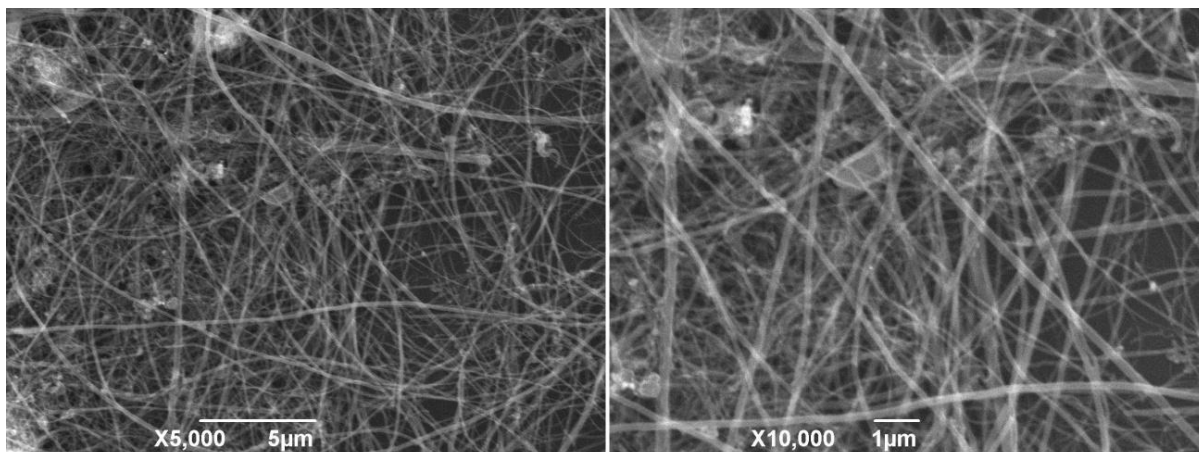


Figura 4-19: Imagens de MEV de amostra de CNT funcionalizado depositado sobre silício após processo de deposição eletroquímica de cobalto num potencial de $-2,5V/SCE$ com tempo de 10 milissegundos.

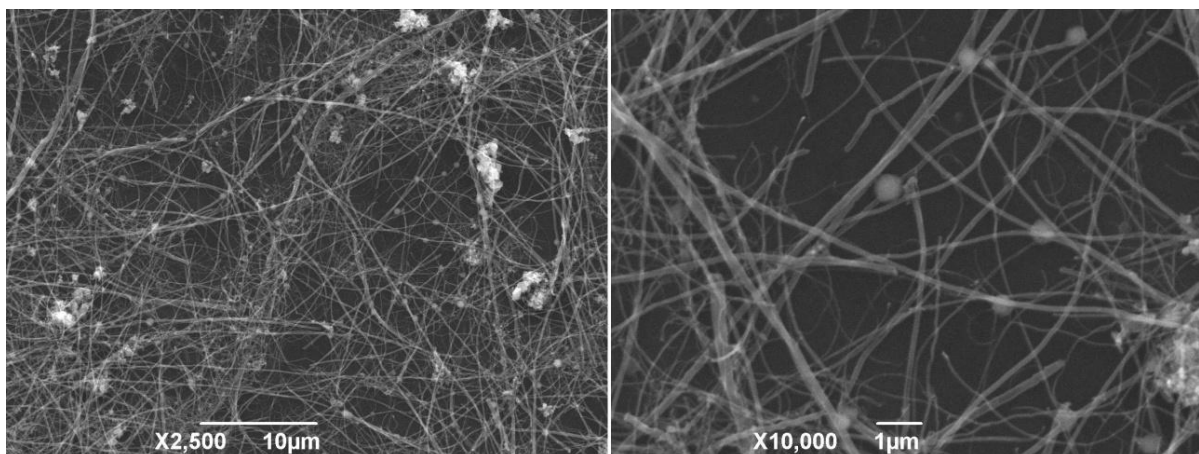


Figura 4-20: Imagens de MEV de amostra de CNT não funcionalizado depositado sobre silício após processo de deposição eletroquímica de cobalto num potencial de $-2,5V/SCE$ com tempo de 10 milissegundos.

Como se pode observar, no potencial de $-2,5V/SCE$ houve a deposição de partículas metálicas nos nanotubos de carbono (Figura 4-20). As partículas, de dimensões de algumas centenas de nanômetros podem ser claramente observadas nas

imagens de MEV. Também foram feitas imagens dessa amostra no Microscópio Eletrônico de Transmissão (TEM). Essas imagens são mostradas na Figura 4-21. Mais uma vez, pode-se observar claramente as nanopartículas metálicas depositadas nos nanotubos de carbono. Para determinar a composição dessas partículas, foi usado um sistema de Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS) do TEM capaz de focar o feixe de elétrons sobre uma única nanopartícula, e este confirmou que a composição das partículas pode ser cobalto.

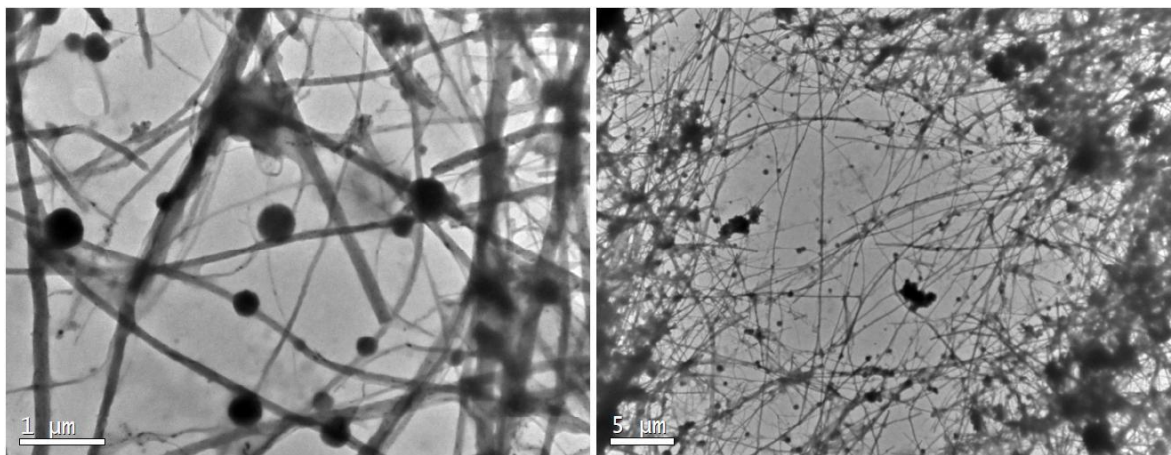


Figura 4-21: Imagens de TEM de amostra de CNT depositado sobre silício após processo de deposição eletroquímica de cobalto num potencial de -2,5V/SCE com tempo de 10 milissegundos.

As nanopartículas só foram observadas após a deposição com o uso de um potencial muito mais intenso que o sugerido pela voltametria. Se observarmos a curva do gráfico de voltametria da Figura 4-22 vemos que a corrente da voltametria na amostra com CNT depositado é bem menor que na amostra de silício. Esse efeito pode ser atribuído a uma baixa funcionalização dos nanotubos de carbono, que deixou com que eles continuassem hidrofílicos e não permitiu meios energeticamente favoráveis à deposição, dificultando a nucleação do cobalto nos CNT.

O depósito de cobalto sobre os nanotubos de carbono deveria ser bem mais fácil nos nanotubos funcionalizados, devido à existência de sítios energeticamente mais favoráveis criados pela presença dos grupos funcionais. Porém, o observado foi justamente o contrário: para os mesmos potenciais e tempo de deposição, houve depósito no CNT não funcionalizado mas não houve no funcionalizado. Uma possível explicação para isso é a formação de óxido na superfície do silício durante o processo de funcionalização, o que prejudicaria o contato elétrico do filme de CNT com o silício,

criando uma resistência elétrica e dificultando a passagem da corrente. Observando as curvas de deposição para as amostras depositadas em $-2,5\text{V/SCE}$ por 10ms , com CNT funcionalizado e não funcionalizado (Figura 4-22), observa-se que a corrente de deposição é cerca de três vezes menor na amostra que foi funcionalizada, o que indica que há uma resistência elétrica maior nesta amostra. Isso é condizente com a teoria de que há uma oxidação na superfície do silício.

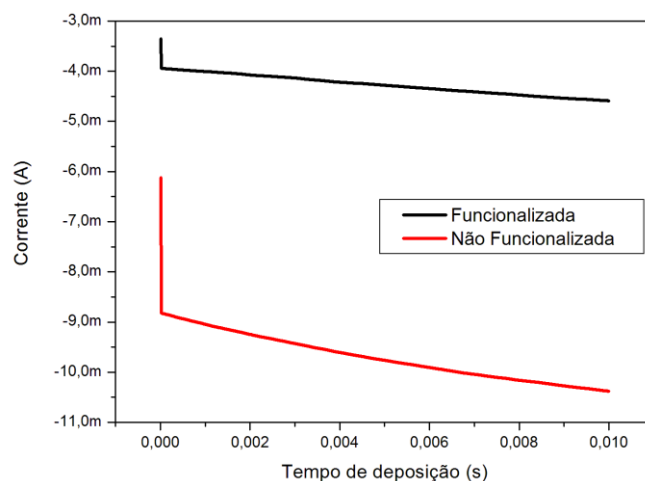


Figura 4-22: Curvas de eletrodeposição de cobalto em $-2,5\text{V/SCE}$ e 10ms para filmes de CNT sobre em silício com e sem funcionalização.

Conclusão

Neste trabalho foram realizados estudos sobre as propriedades eletroquímicas de filmes de nanotubos de carbono depositados sobre diferentes substratos por deposição eletroforética e eletrodeposição de partículas metálicas nesses filmes.

Observamos que a reatividade de um substrato de grafite aumenta com a deposição de um filme de nanotubos de carbono sobre sua superfície. Porém, esse crescimento da reatividade não aumenta indefinidamente com a espessura do filme, atingindo um máximo. Esse comportamento deve estar ligado ao aumento da área efetiva da superfície com o aumento da espessura do filme, gerando hidrólise na solução e formando bolhas que prejudicam o contato do filme com a solução. O mesmo comportamento é observado nas medidas de capacitância, o que era de se esperar já que a medida dessa grandeza é feita através da corrente de saturação da voltametria. O mais importante é que concluímos que não precisamos de um filme muito espesso para o máximo de aumento na reatividade e na capacitância eletroquímica. Na verdade, foi observado um limite a partir do qual essas propriedades começam a ter uma queda no seu valor com o aumento da espessura dos filmes.

Estudou-se o efeito da funcionalização dos filmes de CNT na capacitância eletroquímica destes. Foi observado que a capacitância tende a aumentar sempre com o aumento do número de ciclos de funcionalização, ou seja, o processo de funcionalização não sofre uma saturação do seu efeito, sugerindo que podem ser atingidos grandes aumentos com processos longos de funcionalização. Porém o aumento conseguido foi pequeno, devido às dificuldades práticas de ser realizar um processo longo de funcionalização, pois este é muito agressivo para a amostra.

Foram feitos depósitos de partículas de cobalto em filmes de CNT depositados sobre grafite e silício. No caso do grafite, as partículas depositadas apresentaram tamanho muito maior que o esperado, chegando a micrometros. Também foi verificada uma baixa taxa de nucleação. Para os filmes CNT depositados sobre silício, foi conseguido o depósito de nanopartículas nos nanotubos de carbono, sem deposição no

silício, graças à diferença do potencial de deposição entre o silício e os nanotubos de carbono. Porém, a deposição só ocorreu em amostras que não foram funcionalizadas. Observando as curvas de deposição, concluiu-se que a funcionalização em voltametria cíclica em solução de ácido sulfúrico deve causar uma oxidação da superfície do silício, prejudicando o contato elétrico entre esta e os CNT, o que atrapalha o fluxo elétrico e impede a deposição do cobalto.

Como perspectivas para este trabalho, temos o desenvolvimento de amostras capazes de resistir a um processo de funcionalização mais longo ou o desenvolvimento de outras técnicas de funcionalização para essas amostras. O estudo das propriedades eletroquímicas de filmes de CNT depositados sobre outros substratos com medidas dos efeitos da espessura dos filmes e da funcionalização na reatividade e na capacitância eletroquímica. Também se pode continuar o trabalho de eletrodeposição com o estudo dos efeitos da variação dos parâmetros de deposição no tamanho das partículas e na sua distribuição pela superfície e desenvolver métodos de deposição eletroquímica de outros metais além do cobalto, como platina e rutênio, que tem sido muito estudados como catalisadores em células combustíveis.

Referências Bibliográficas

- (1) **Ioana Dumitrescu, Patrick R. Unwin and Julie V. Macpherson**, Electrochemistry at carbon nanotubes: perspective and issues, *Chemical Communications*, 45 (2009) 6886–6901
- (2) **Oberlin A., Endo M., Koyama T.**, *Filamentous Growth of carbon through benzene decomposition*, *Journal of Crystal Growth*, 32 (1976), 335-349
- (3) **S. Iijima**, *Helical microtubules of graphitic carbon*, *Nature*, 354 (1991) 56-58
- (4) **Gooding, J. Justin**, *Nanostructuring electrodes with carbon nanotubes: A review*, *Electrochimica Acta*, 50 (2005) 3049–3060
- (5) **Fagan, Dra. Solange Binotto**, *Funcionalização de Nanotubos de Carbono*, Dissertação de Mestrado, UNIFRA (2008)
- (6) **Ferreira, Odair Pastor**, *Nanotubos de Carbono: Preparação e Caracterização*, *Monografia*, UNICAMP (2003)
- (7) **H. M. Cheng, F. Li, S. D. M. Brown, M. A. Pimenta, A. Marucci, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus**, *Bulk Morphology and diameter distribution of single-walled carbon nanotubes synthesized by catalytic decomposition of hydrocarbons*, *Chem. Phys. Lett.*, 289 (1998) 265-268
- (8) **H. Hu, P. Bhowmik, B. Zhao, M. A. Hamon, M. E. Itkis, R. C. Haddon**, *Determination of acidic sites of purified single-walled carbon nanotubes by acid base titration*, *Chem. Phys. Lett.*, 345 (2001) 25-28
- (9) **Allen J. Bard, Larry R. Faulkner**. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. 2nd ed. University of Texas at Austin : John Wiley & Sons, INC.
- (10) *Estudo Sobre*. [Online] [Citado em: 18 de julho de 2010.] www.estudosobre.com/Potenciostato.
- (11) **Agostinho, Silvia M. L., et al.**, *O eletrólito suporte e suas múltiplas funções em processos de eletrodo*, *Química Nova*, 27 (2004) 813-817
- (12) **P. J. Britto, K. S. V. Santhanam e P. M. Ajayan.**, *Carbon nanotube electrode for oxidation of dopamine*, *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*, 41 (1996) 121-125
- (13) **Pichumani J. Britto, Kalathur S. V. Santhanam, Angel Rubio, Julio A. Alonso, and Pulickel M. Ajayan**, *Improved Charge Transfer at Carbon Nanotube*, *Advanced Materials*, 11 (1999) 154-157
- (14) **Joseph K. Campbell, Li Sun, and Richard M. Crooks**, *Electrochemistry Using Single Carbon Nanotubes*, *J. Am. Chem. Soc.*, 121 (1999) 3779-3780
- (15) **Christine Downs, John Nugent, Pulickel M. Ajayan, David J. Duquette, and Kalathur S. V. Santhanam**, *Efficient Polymerization of Aniline at Carbon Nanotube Electrodes*, *Advanced Material*, 11 (1999) 1028-1031
- (16) **J. M. Nugent, K. S. V. Santhanam, A. Rubio, P. M. Ajayan**, *Fast Electron Transfer Kinetics on Multiwalled Carbon Nanotube Microbundle Electrodes*, *Nano Letters*, 1 (2001) 87-91

- (17) **C. Y. Liu, A. J. Bard, F. Wudl, I. Weitz, J. R. Heath**, *Electrochemical characterization of films of single-walled carbon nanotubes and their possible application in supercapacitors*, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2 (1999) 577-578
- (18) **Hongxia Luo, Zujin Shi, Nanqiang Li, Zhennan Gu, Qiankun Zhuang**, *Investigation of the Electrochemical and Electrocatalytic Behavior of Single-Wall Carbon Nanotube Film on a Glassy Carbon Electrode*, *Anal. Chem.*, 73 (2001) 915-920
- (19) **Franco, Juliana Rodrigues**, *Deposição Eletroforética de Nanotubos de Carbono*, Dissertação de Mestrado, UFV (2009)
- (20) **Ming-Chi Tsai, Tsung-Kuang Yeh, Chuen-Horng Tsai**, *An improved electrodeposition technique for preparing platinum and platinum-ruthenium nanoparticles on carbon nanotubes directly grown on carbon cloth for methanol oxidation*, *Electrochemistry Communications*, 8 (2006) 1445-1452
- (21) **Josep N. Barisci, Gordon G. Wallace, and Ray H. Baughman**, *Electrochemical Characterization of Single-Walled Carbon Nanotube Electrodes*, *Journal of The Electrochemical Society*, 147 (2000) 4580-4583
- (22) **M.D. Obradović, G.D. Vuković**, *A comparative study of the electrochemical properties of carbon nanotubes and carbon black*, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 634 (2009) 22-30
- (23) **C. Journet, P. Bernier**, *Production of Carbon Nanotubes*, *Appl. Phys.*, 67 (1998) 1-9
- (24) **B. I. Yakobson, R. E. Smalley**, *Fullerene Nanotubes: C1,000,000 and Beyond*, *Am. Scient.*, 85 (1997)