

**PRODUÇÃO DE ELETRODOS BASEADOS  
EM NANOTUBOS DE CARBONO PARA  
APLICAÇÃO EM CÉLULAS A  
COMBUSTÍVEL**

Tatiana Pena Figueiredo

Novembro de 2009

**PRODUÇÃO DE ELETRODOS BASEADOS EM NANOTUBOS  
DE CARBONO PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS A  
COMBUSTÍVEL**

Tatiana Pena Figueiredo

Orientador: Prof. Dr. André Sntarosa Ferlauto

Coorientador: Prof. Dr. José Marcos de Andrade Figueiredo

Tese apresentada à  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS,  
como requisito parcial para a obtenção do título de  
MESTRE EM FÍSICA.

Novembro de 2009

À toda minha família e amigos,  
em especial à minha filha Marina,  
que nasceu durante este mestrado,  
e encheu a minha vida de amor e alegrias.

---

---

# AGRADECIMENTOS

---

Agradeço a Deus pela constante presença e amor incondicional.

À minha filhinha Marina, aos meus pais e ao meu irmão por confiarem em mim mais que eu mesma.

A todos os meus familiares em especial às minhas avós que mesmo estando longe não mediram esforços para me incentivar.

Aos professores, em especial ao André pela orientação, e ao José Marcos; pelos ensinamentos, pelos conselhos, pela paciência e pela amizade que sempre tiveram comigo.

Agradeço também a todos os amigos do Laboratório de Nanomateriais por estarem sempre dispostos a ajudar e por tornar o nosso ambiente de trabalho muito mais agradável.

Agradeço a todos os amigos que fiz aqui e aos que trouxe de Viçosa; Carlitos, Pablito, Léo, Jaque, Ana Lúcia e Zé Eduardo, pelas horas de estudo e por estarmos sempre unidos.

Agradeço a Fernanda e a Natália pela valiosa amizade, vocês são demais!

Agradeço a Universidade Federal de Minas Gerais, pela estrutura acadêmica e pelas atividades culturais essenciais a nossa boa formação, à cidade de Belo Horizonte pelo acolhimento e à CAPES pela bolsa concedida.

---

---

# RESUMO

---

Neste trabalho, foi realizado um estudo sobre a preparação e caracterização eletroquímica de eletrodos baseados em nanotubos de carbono (NTCs), tendo como motivação a aplicação dos mesmos em dispositivos como células a combustível e super-capacitores.

NTCs de paredes múltiplas (NTPMs) foram preparados através de dois métodos de deposição química da fase vapor (CVD). No primeiro, cânfora e ferroceno foram utilizados com fonte de carbono e de metal catalisador, respectivamente. Nanotubos de alta pureza foram obtidos na forma de pó e também como um tapete sobre diferentes substratos. O segundo método foi o de CVD assistido por plasma (PECVD). Neste caso, o catalisador é na forma de filme fino de níquel depositado sobre um substrato de interesse. Foi investigado o crescimento sobre diferentes substratos como aço inox, Inconel<sup>®</sup>, silício e pano de carbono. Como resultado, foram obtidos "tapetes" de NTCs de parede múltipla verticalmente alinhados. O diâmetro médio e comprimento dos tubos podem ser facilmente controlados através do ajuste de parâmetros como espessura do catalisador e tempo de deposição, respectivamente.

A caracterização eletroquímica de eletrodos de NTCs foi feita através da técnica de voltametria cíclica, utilizando-se as reações de oxidação-redução do sistema ferrocianeto como referência. Além dos baseados em NTPMs, eletrodos baseados em NTCs de parede única (NTPUs) também foram testados. Observou-se que os eletrodos baseados em nanotubos apresentam maior atividade se comparados a um eletrodo de referência de grafite; sendo que os eletrodos mais eficientes foram os baseados em NTPU, seguido dos baseados nos NPTM crescidos sobre o pano de carbono. Por fim, foi realizado um estudo inicial da eletrodeposição de nanopartículas de platina sobre os eletrodos de NTCs.

---

---

# ABSTRACT

---

In this work, the preparation and electrochemical characterization of electrodes based on carbon nanotubes (CNTs) were performed. The motivation was the possibility of application of CNT electrodes to devices such as fuel cells and super-capacitors.

Multi-walled CNTs (MWCNT) were prepared by two chemical vapor deposition (CVD) methods. In the first, camphor and ferrocene were used as carbon and catalyst sources, respectively. High purity nanotubes were obtained both in powder form and as a carpet over different substrates. The second method was the plasma-enhanced CVD. In this case, the catalyst was based on a very thin nickel film deposited over a suitable substrate. Several conducting substrates were tested, including stainless steel, Inconel®, silicon wafers, and carbon cloth. The average diameter and length of the tubes could be easily controlled by adjusting parameters such as the thickness of the Ni films and the deposition time.

The electrochemical characterization of the CNT electrodes was performed by cyclic voltammetry, by using as a reference the iron cyanide redox reactions. Besides electrodes based on the produced MWNT, electrodes based on single-walled CNTs were also tested. It was observed that most of CNT based electrodes present a higher activity as compared to a reference graphite electrode. The most efficient electrode was the SWNT-based, followed by those made of MWNT deposited over the carbon cloth. Finally, an initial study of the electrochemical depositions of platinum nanoparticles over the CNT electrodes was also performed.

---

---

# CONTEÚDO

---

<b>Resumo</b>	<b>iii</b>
<b>Abstract</b>	<b>iv</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
1.1 Nanotubos de Carbono . . . . .	2
1.2 Aplicações . . . . .	5
1.2.1 Células a Combustível . . . . .	5
1.3 Eletrodos de Nanotubos de Carbono . . . . .	6
1.4 Apresentação do Trabalho . . . . .	7
<b>2 Crescimento dos Nanotubos de Carbono</b>	<b>9</b>
2.1 Deposição Química na Fase Vapor (CVD - Chemical Vapor Deposition) . . . . .	10
2.1.1 Técnica . . . . .	10
2.1.2 Mecanismos de crescimento no CVD . . . . .	11
2.1.3 Experimento . . . . .	12
2.1.4 Resultados . . . . .	15
2.2 Deposição química na fase vapor assistida por plasma . . . . .	16
2.2.1 Técnica . . . . .	16
2.2.2 Preparação dos substratos . . . . .	16

2.2.3	Experimento . . . . .	18
2.2.4	Resultados . . . . .	19
<b>3</b>	<b>Estudo Eletroquímico</b>	<b>22</b>
3.1	A Técnica de Voltametria Cíclica . . . . .	22
3.2	Experimento . . . . .	29
3.3	Preparação dos Eletrodos . . . . .	30
3.4	Análise dos resultados . . . . .	31
3.4.1	Eletrodo de grafite . . . . .	31
3.4.2	Eletrodo de NTPU . . . . .	35
3.4.3	Eletrodo de NTPM alinhados sobre substrato de Inconel . . . . .	38
3.4.4	Eletrodo de NTPM sobre pano de carbono . . . . .	42
3.4.5	Comparação das amostras . . . . .	46
3.5	Eletrodeposição . . . . .	49
3.5.1	Experimento e Resultados . . . . .	49
<b>4</b>	<b>Conclusões e Perspectivas</b>	<b>53</b>
	<b>Bibliografia</b>	<b>55</b>



---

# Introdução

---

Os nanotubos de carbono são uma nova classe de materiais descobertos no início dos anos 90. Estas estruturas reúnem propriedades físicas singulares tais como alta resistência mecânica, alta condutividade térmica e elétrica e grande área superficial. Constantemente são descobertas novas aplicações para os CNT's em diversas áreas da ciência e tecnologia.

Atualmente, é reconhecida a importância da questão energética. Aliar a alta produção de energia com pouca emissão de poluentes e ainda utilizar recursos renováveis para reduzir o impacto ambiental é o grande objetivo dos países industrializados. A tecnologia de células combustíveis de membranas de troca protônicas [proton exchange membrane fuel cell (PEMFC)] [1] é uma importante alternativa de geração de energia elétrica. As PEMFC possuem alta eficiência e nenhuma emissão de poluentes. Os supercapacitores também têm sido bastante estudados como dispositivos de armazenamento de carga de alta potência com aplicações, por exemplo, em veículos elétricos [2] [3]. Nos últimos anos, tem se investigado a utilização de nanotubos de carbono como eletrodos em ambos os tipos de dispositivos [4] [5]. Os nanotubos são interessantes, pois aliam boa condutividade elétrica com grande área superficial e também são quimicamente inertes.

Neste trabalho estudamos como os nanotubos de carbono podem ser aplicados na tecnologia das células a combustível e em supercapacitores. Foram produzidos eletrodos baseados em nanotubos de carbono em diversas configurações e em seguida foi feita a sua caracterização eletroquímica. Na próxima sessão, trataremos das características dos CNT's. E nas sessões seguintes, serão mostrados como eles podem ser aplicados para o melhoramento da tecnologia das células a combustível e dos supercapacitores.

## 1.1 Nanotubos de Carbono

A necessidade de obter materiais com propriedades especiais, principalmente na indústria aeronáutica e na espacial, estimulou o avanço no estudo das fibras de carbono a partir da década de 50. Estas estruturas são análogas aos nanotubos de carbono, porém em escala macroscópica, e podem ser utilizadas para a produção de materiais leves, mas com uma alta resistência mecânica. O estudo intensificado dos filamentos de carbono de diâmetros cada vez menores culminou na descoberta dos fulerenos por Kroto e Smalley [7][8]. A partir de então, especulações sobre a existência de nanotubos de carbono ficaram cada vez mais intensas [9]. A primeira evidência experimental da existência dos NTC aconteceu em 1991, quando Suino Iijima mostrou a sua observação dos nanotubos de carbono de paredes múltiplas utilizando microscópio eletrônico de transmissão [10] - figura 1.1.

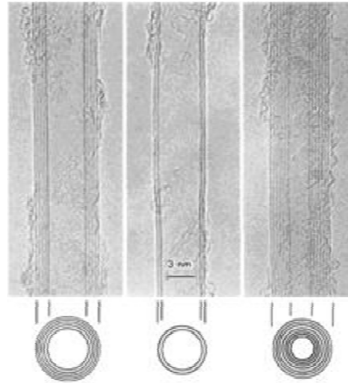


Figura 1.1: Primeira evidência experimental da existência dos NTC em 1991, Iijima, Nature, 354,56,(1991)

Os CNT's são estruturas em forma de tubo derivadas do encurvamento dos planos de grafeno. A maneira na qual o grafeno é enrolado determina as propriedades fundamentais dos nanotubos. Os tubos possuem diâmetros da ordem de nanômetros e o seu comprimento pode chegar a alguns milímetros.

Na figura 1.2, está representado um plano de grafeno. A construção de um nanotubo se dá quando os pontos O e A e os pontos B e B' coincidem. A estrutura do NTC é especificada pelo vetor quiral  $\vec{C}_h$ , este vetor determina a direção na qual a folha de grafeno foi enrolada para

formar o nanotubo.

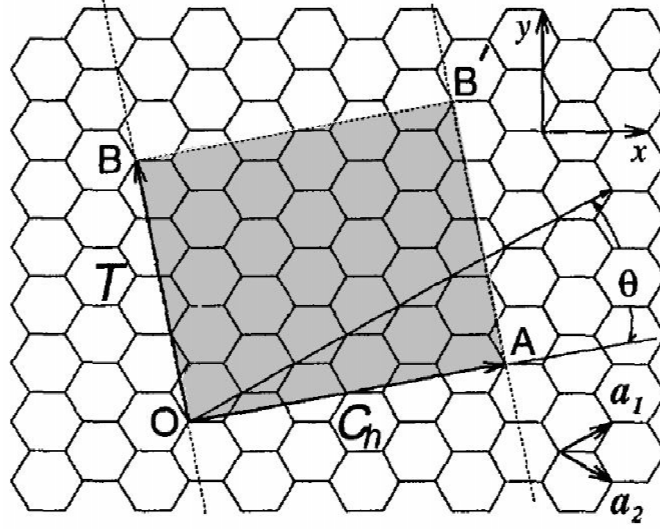


Figura 1.2: Célula unitária do nanotubo de carbono.

O vetor  $\vec{T}$  está na direção do eixo do tubo, e liga o átomo de origem até o primeiro átomo cristalograficamente idêntico a ele. O retângulo compreendido pelos pontos OABB' representa uma célula unitária de um nanotubo de carbono. O vetor  $\vec{C}_h$  está escrito na base dos vetores unitários do grafite  $\hat{a}_1$  e  $\hat{a}_2$  :

$$\vec{C}_h = n\hat{a}_1 + m\hat{a}_2 \equiv (n, m) \quad (1.1)$$

onde onde n e m são inteiros,  $0 \leq |m| \leq n$ .

O módulo de  $\vec{C}_h$  é o comprimento L da circunferência do nanotubo de carbono, assim, através de n e m podemos determinar o diâmetro do tubo por  $d = L/\pi$ . Os diferentes nanotubos são nomeados pelos índices  $(n, m)$ . Estes números determinam a direção do vetor quiral, ou seja, a direção na qual a folha de grafeno se enrolou para formar o nanotubo. Quando  $n = m$ , o nanotubo é chamado de *armchair*, e quando  $m = 0$ , o nanotubo é do tipo *zigzag*. Nestes dois casos a imagem especular do nanotubo é idêntica a original, e assim, são classificados como aquirais. Todos os outros valores de m, compreendidos entre 0 e n, determinam a classe de nanotubos que não possuem imagem especular idêntica a original e são chamados de quirais.

A figura 1.3 representa os nanotubos aquirais, do tipo *armchair* e *zigzag*, e um nanotubo quiral. A orientação do anel formado pelos seis átomos de carbono em relação ao eixo do nanotubo, pode ser completamente arbitrária, porém não existe distorção no formato do hexágono.

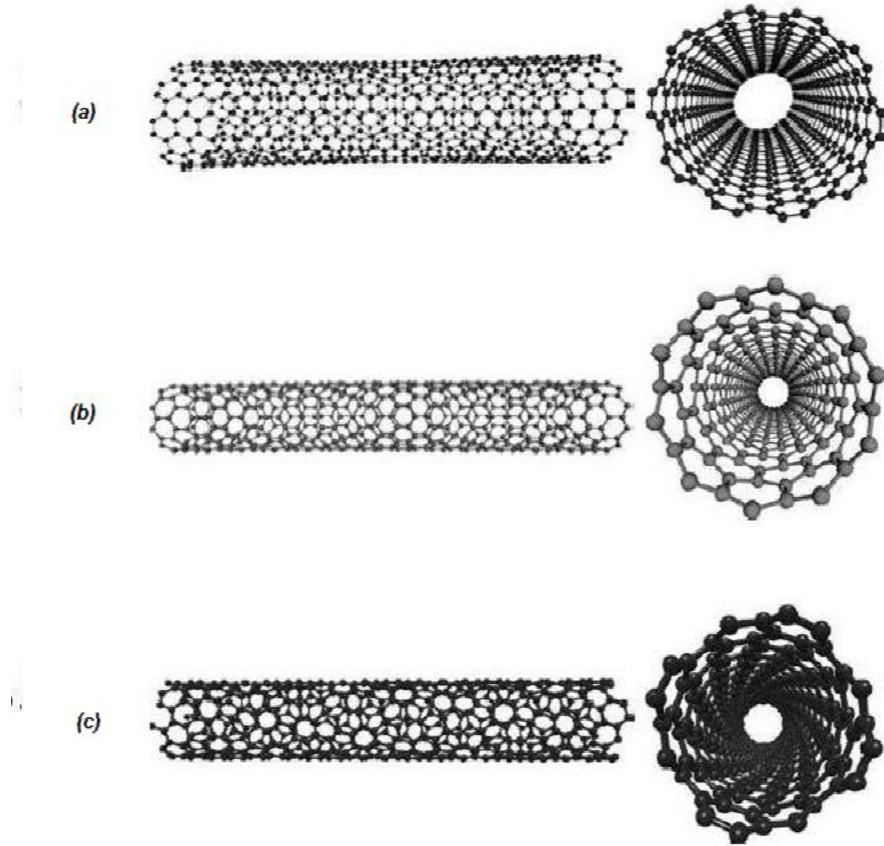


Figura 1.3: Classificação dos nanotubos de carbono: (a) *armchair* (b) *zigzag* e (c) quiral. (Retirada da referência [11]).

As classes de nanotubos são diferenciadas a partir de suas propriedades eletrônicas. Os nanotubos do tipo *armchair* são metálicos (não possuem gap de energia). Os nanotubos da classe *zig-zag* e quiral podem ser tanto metálicos, se  $n - m / 3 = i$  ( $i$  sendo um inteiro e  $m \neq n$ ), quanto semicondutores, com um gap de energia finito, em todos os outros casos [12].

Além da classificação quanto a sua quiralidade, os nanotubos de carbono também são classificados quanto ao número de paredes que eles possuem; os nanotubos de carbono de paredes simples (SWNT, single wall carbon nanotubes), podem ser considerados como uma única folha

de grafeno enrolada sobre si mesma para formar um tubo cilíndrico, figura 4(a). Os nanotubos de carbono de parede múltipla (MWNT, *multi wall carbon nanotubes*), compreendem um conjunto de nanotubos concêntricos, figura 4(b).

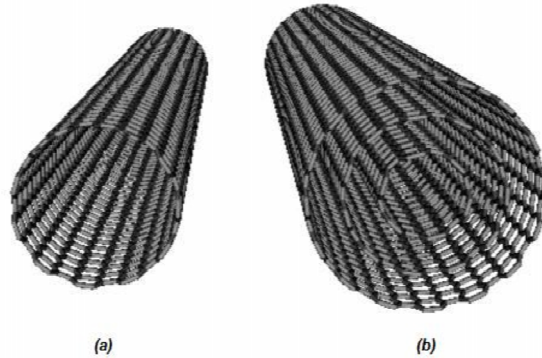


Figura 1.4: Nanotubos de carbono (a) parede única - SWNT (b) paredes múltiplas - MWNT.

## 1.2 Aplicações

### 1.2.1 Células a Combustível

A célula a combustível, FC (do inglês Fuel Cell), é um dispositivo eletroquímico que combina hidrogênio e oxigênio para gerar eletricidade e água. É uma tecnologia que está em desenvolvimento e possui diversas aplicações, tais como; a geração estacionária de energia elétrica para uso residencial, industrial e comercial; nos dispositivos eletrônicos; nos meios de transportes, entre outras.

A estrutura básica da FC consiste em um anodo e um catodo porosos, em contato com um eletrólito, solução que permite o movimento de íons. O esquema de uma célula combustível está mostrado na figura 1.5. No anodo, ocorre a redução do gás combustível, enquanto que no catodo ocorre a oxidação do oxigênio. As reações eletroquímicas que ocorrem no eletrodo produzem uma corrente elétrica. Diferentemente das baterias, as células a combustível não precisam ser carregadas periodicamente, elas produzem energia enquanto for mantido o fornecimento de combustível (hidrogênio) e de oxidante (oxigênio).

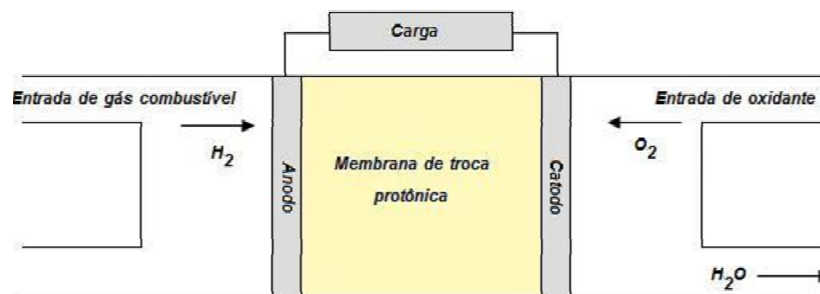


Figura 1.5: Estrutura básica da célula a combustível.

A célula a combustível foi desenvolvida a partir da descoberta de William Robert Grove, em 1839 [1]. Ele observou que a combinação de hidrogênio e oxigênio resultava em eletricidade e água. Porém, ao contrário do que o nome indica, esta célula eletroquímica não envolve combustão, o termo "célula a combustível" foi inserido em 1889 por Ludwig Mond e Charles Langer, que tentaram construir, sem sucesso, o primeiro dispositivo prático usando ar e gás industrial gerado do carvão. Os primeiros experimentos bem sucedidos foram do engenheiro Francis Bacon em 1932, ele aperfeiçoou os caríssimos catalisadores de platina usados por Mond e Langer, em uma célula de hidrogênio - oxigênio, usando um eletrólito alcalino menos corrosivo e eletrodos de níquel. Em 1959 Harry Ihrig demonstrou um trator com 20 HP de potência, movido à célula a combustível [1].

A célula a combustível ainda não é a alternativa mais viável de fornecimento energético porque ainda são necessários maiores avanços tecnológicos para redução do custo de implementação e isto está relacionado com a melhoria da estrutura do eletrodo. O eletrodo deve ser um material poroso, catalítico, sólido e que possua boa condutividade eletrônica. Daí a ideia de desenvolver eletrodos baseados em nanotubos de carbono, já que este é um material condutor, com uma grande área superficial e ainda serve como suporte catalítico.

### 1.3 Eletrodos de Nanotubos de Carbono

Eletrodos de materiais baseados em carbono estão sendo frequentemente usados na eletroquímica. As vantagens do uso dos eletrodos de carbono incluem, acessibilidade, baixo custo,

fácil processamento, e ainda o fato de poderem ser produzidos em formas distintas, como: pó, fibras, pastas e compósitos [13]. Os eletrodos de carbono são quimicamente estáveis em diferentes soluções (ácidas e básicas) e em um grande intervalo de temperatura. Eles possuem também atividade catalítica para uma variedade de reações redox [14].

Diferentes materiais de carbono já estão sendo usados comercialmente como eletrodos para aplicações em produção de metais, em baterias e em supercapacitores, e como suporte catalítico [3] [15]. Assim já existe uma rica literatura sobre o carbono e suas interações com eletrólitos e sistemas redox [16] [17]. As inovações relativas ao estudo de novas formas do carbono, como os fulerenos e nanotubos, adicionaram ainda mais vantagens ao uso destes materiais para aplicações eletroquímicas.

Os eletrodos baseados em nanotubos de carbono podem acrescentar diversos benefícios a dispositivos eletroquímicos. O seu diâmetro muito pequeno em relação ao seu comprimento, permite a construção de um eletrodo com grande alta razão de aspecto e alta condutividade eletrônica. Alguns trabalhos científicos já utilizam eletrodos baseados em NTC's para aplicação em células combustíveis e supercapacitores [18] [19] [3]. As amostras geralmente contêm uma mistura de vários tubos de diâmetros diferentes, e esta coleção de tubos é considerada metálica, ou seja, permite o transporte eletrônico com facilidade. Além disso, os nanotubos de carbono possuem terminações relativamente estáveis, formada por fulerenos que contêm carbonos hexagonais e pentagonais. Já que a eletroquímica é baseada em fenômenos interfaciais, a natureza da superfície do eletrodo é de fundamental importância. Os NTC's podem também ser modificados eletroquimicamente, permitindo que nanopartículas metálicas sejam depositadas sobre eles, ou seja, também funcionam como suporte catalítico para as reações eletroquímicas.

## 1.4 Apresentação do Trabalho

Além desta introdução, este trabalho foi estruturado nos seguintes capítulos:

- Capítulo 2 - *Crescimento dos Nanotubos de Carbono*: apresenta uma breve descrição das principais formas de síntese de nanotubos de carbono, destacando principalmente

as técnicas usadas neste trabalho. Em seguida é feita uma descrição das amostras de nanotubos produzidas para este estudo.

- Capítulo 3 - *Estudo eletroquímico*: descreve a caracterização eletroquímica de diferentes tipos de eletrodos baseados em nanotubos de carbono. A técnica principal foi a voltametria cíclica. Assim, este capítulo dedica-se a descrever a referida técnica e apresentar os resultados obtidos com as amostras preparadas neste trabalho. Além disso, é apresentada a técnica de eletrodeposição utilizada para decorar os nanotubos de carbono com nanopartículas de platina.
- Capítulo 4 - *Conclusões e perspectivas*.



---

# Crescimento dos Nanotubos de Carbono

---

Os nanotubos de carbono se apresentam individualmente com propriedades, estruturas e morfologias distintas, como também, diferentes configurações coletivas que desencadeiam em outras propriedades relacionadas ao conjunto de NTC's. Conseqüentemente, muitos estudos científicos estão direcionados em explorar os NTC's, principalmente os métodos de síntese que resultem em um material específico para aquele estudo ou aplicação tecnológica.

O maior controle do crescimento dos NTC's é um dos grandes alvos de pesquisas nesta área [20]. O controle na quiralidade de um nanotubo de parede simples, determina se ele será metálico ou semicondutor. O controle no diâmetro de um nanotubo de parede simples, determina o gap de um nanotubo semicondutor, o controle na orientação dos nanotubos num substrato, sejam eles de paredes simples ou múltiplas, determina a área superficial, porosidade e organização do material. Além disso, um bom processo de síntese significa produção de nanotubos de carbono em larga escala, de alta qualidade e baixo custo.

A primeira síntese de alta qualidade e de quantidades razoáveis de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWNTs) [21] e de nanotubos de carbono de paredes simples (SWNTs) [22] marcou o início do estudo das propriedades intrínsecas dos nanotubos. Desde então, várias técnicas de crescimento dos nanotubos foram desenvolvidas. As que merecem destaque são: descarga de arco, ablação por laser e deposição química na fase vapor (CVD). Métodos de descarga de arco e ablação por laser foram os primeiros em que se produziram nanotubos em larga escala (ordem de gramas) [23]. Estes métodos são baseados na condensação de átomos

de carbono gerados pela evaporação de carbono a partir de um precursor sólido, geralmente, grafite de alta pureza. A temperatura de evaporação envolvida em tais processos aproxima-se da temperatura de fusão de grafite, de 3000°C a 4000°C.

O método CVD se baseia na decomposição de gases (ou vapores) precursores contendo átomos de carbono, geralmente, um hidrocarboneto, sobre um metal catalisador. A decomposição é, geralmente realizada em temperaturas abaixo de 1000°C. Através deste método, é possível produzir nanotubos de paredes simples ou múltiplas. A qualidade e o rendimento estão diretamente relacionados com os parâmetros usados em cada vez que se realiza a técnica. Assim, muitos estudos têm sido realizados na tentativa de otimizar as condições de síntese.

Neste trabalho utilizamos principalmente as técnicas de deposição química da fase vapor (CVD) e deposição química da fase vapor assistida por plasma (PECVD), que é um tipo de CVD. Nas seções seguintes serão descritas estas duas técnicas e apresentados os resultados obtidos por meio de cada uma delas.

## **2.1 Deposição Química na Fase Vapor (CVD - Chemical Vapor Deposition)**

### **2.1.1 Técnica**

O CVD é uma técnica muito utilizada para a produção de NTC's [24] [25] [26] [27]. Este processo baseia-se na decomposição de um material na fase vapor que contém átomos de carbono. A decomposição é realizada termicamente, na presença de um catalisador metálico. Comparado com a descarga de arco e a ablação por laser, o CVD é mais simples, já que utiliza temperaturas mais baixas e pressão ambiente.

Geralmente, são usados os hidrocarbonetos como fonte de carbono. A técnica consiste em passar, durante um certo período, um hidrocarboneto na fase vapor por um forno tubular, onde nanopartículas catalisadoras estão presentes a uma temperatura suficientemente alta (600°C a 1000°C), durante um certo período. Os precursores gasosos podem ser introduzidos diretamente no forno ou com ajuda de um gás inerte, já os precursores líquidos devem ser aquecidos

previamente num balão de vidro para que depois o gás inerte leve o vapor para dentro do forno. A vaporização de precursores sólidos é feita com a ajuda de outro forno a uma temperatura mais baixa que a de reação [25].

O material catalítico também pode ser sólido, líquido ou gasoso, filme fino ou substrato poroso, e pode ser colocado na zona quente do forno ou inserido juntamente com a fonte de carbono. O tamanho das nanopartículas catalisadoras irá determinar o diâmetro do nanotubo e se ele será de paredes múltiplas ou simples.

A estrutura, qualidade e morfologia dos nanotubos de carbono estão diretamente relacionadas com os parâmetros usados no momento do crescimento. Parâmetros importantes são os hidrocarbonetos e os catalisadores usados, e a temperatura de crescimento.

### 2.1.2 Mecanismos de crescimento no CVD

Desde a confirmação da produção de nanotubos de carbono em 1991, estudos experimentais e teóricos propuseram alguns mecanismos de crescimento dos NTC's. A maneira na qual os nanotubos são formados ainda não é totalmente conhecida e, até o momento, nenhum consenso foi alcançado, principalmente porque as condições de síntese variam muito. Porém, alguns mecanismos têm maior aceitação e explicam grande parte das observações experimentais.

Na maioria das técnicas de crescimento, usam-se nanopartículas catalisadoras (Fe, Ni, Co, etc.) que são essenciais para formação do nanotubo. Estas nanopartículas catalizam a reação para a formação do nanotubo e definem o seu diâmetro [28]. O carbono, originado da decomposição do hidrocarboneto, é adsorvido pelas nanopartículas metálicas, estes átomos de carbono podem dissolver-se e difundir-se através do metal, precipitando-se na sua cúpula em forma de fulceno e tornando-se um cilindro de carbono. Quando a partícula metálica possui tamanho muito reduzido ( $\approx 1nm$ ), SWNTs podem ser formados.

Os NTC's podem crescer de duas maneiras, como esquematizado na figura 2.1; crescimento pela base ou pela ponta. No crescimento pela base, a nanopartícula catalítica permanece fixa na superfície do suporte e o nanotubo que vai se formando toma a direção vertical ou ao longo da superfície. Em contrapartida, no crescimento pela ponta, o final do nanotubo que se

encontra fixo sobre a superfície, e a partícula catalítica permanece na outra extremidade do tubo que cresce na direção vertical. Estes dois mecanismos de crescimento foram propostos tanto para nanotubos de carbono de parede simples quanto para os nanotubos de paredes múltiplas, dependendo da interação do metal catalisador com o suporte [11].

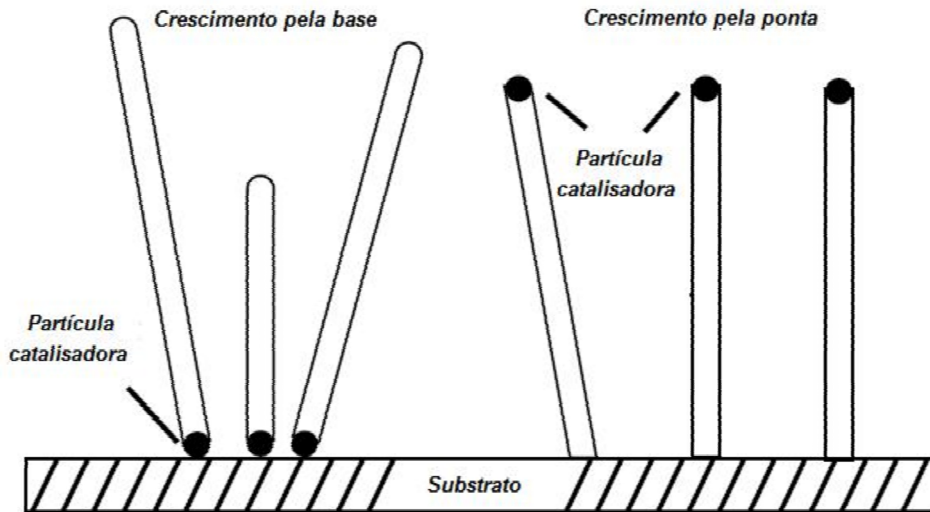


Figura 2.1: Mecanismos de crescimento dos nanotubos de carbono sintetizados por CVD; crescimento pela ponta e pela base. Figura adaptada retirada da referência [11].

### 2.1.3 Experimento

Como descrito na seção anterior, o CVD é uma técnica relativamente simples, de baixo custo e que produz quantidades razoáveis de NTC. No entanto, geralmente só são usados na síntese dos NTC's, derivados do petróleo tais como: metano, benzeno, acetileno, etc. como fonte de carbono. Em 2003, uma alternativa como fonte de carbono, a cânfora, foi investigada por Kumar e Ando [25] [26] [27].

A cânfora ( $C_{10}H_{16}O$ ) é uma substância branca, cristalina, de natureza não tóxica, e com um odor característico. Ela volatiliza-se desde a temperatura ambiente e é extraída da seiva da *Cinnamomum camphora*. A cânfora, conhecida desde a antiguidade, é muito usada como incenso, no preparo de medicamentos, e como repelente de insetos. Diferentemente dos derivados

do petróleo, a canfora é uma fonte renovável e já foi utilizada na produção de fullerenos [29], carbono vítreo [30], semicondutores de carbono [31], etc. A cânfora foi a substância utilizada neste trabalho como precursor para o crescimento dos nanotubos de carbono.

A figura 2.2 mostra um esquema do forno utilizado na realização do CVD. Este forno tem aproximadamente 1 m de comprimento, e é composto de três zonas nas quais a temperatura pode ser variada de maneira independente. Para a realização da técnica um tubo de quartzo é colocado dentro do forno. Em uma de suas extremidades é inserido o material (fonte de carbono e o catalisador), e na outra é conectada a exaustão. Primeiramente foi colocado em um container 1000 mg de cânfora e 50 mg de ferroceno [ $Fe(C_5H_5)_2$ ]. A vantagem da utilização destes materiais em conjunto é a proximidade dos seus pontos de ebulição (cânfora  $204^\circ C$  e ferroceno  $249^\circ C$ ).

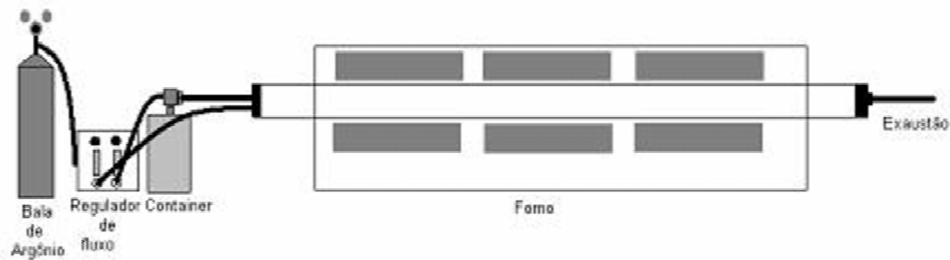


Figura 2.2: Desenho esquemático do forno utilizado para realização da técnica de deposição química da fase vapor (CVD).

Dois aquecedores em forma de hastes foram fixados nas paredes do container a fim de evaporar a cânfora e o ferroceno. Ao atingir a fase vapor, a mistura é levada para o forno com a ajuda de um fluxo de argônio de  $500 \text{ cc/min}$ . O ferroceno se decompõe em nanopartículas de ferro que servem como catalizador para a formação do nanotubo. A pirólise acontece à temperatura de  $800^\circ C$ . Depois de 15 min o forno é desligado e resfriado naturalmente. Os nanotubos formados ficam depositados nas paredes internas do tubo de quartzo como um filme fino.

Inicialmente o aquecimento do recipiente onde estavam a cânfora e o ferroceno foi pouco

controlado, assim o material evaporou muito rapidamente sem que acontecesse a formação dos nanotubos. Desta maneira, foi feito um forno que permitiu mais controle da temperatura de evaporação dos reagentes. Este foi usado para substituir os aquecedores. O experimento era feito aquecendo as três zonas do forno maior a 800°C, depois que este atingia a estabilidade, o forno menor era aquecido lentamente até atingir uma temperatura em torno de 230°C.

Ainda assim, foi observado que o material evaporava e não chegava a entrar no forno CVD, pois se solidificava novamente na parte superior do recipiente que os continha. Foi necessário então acrescentar um segundo fluxo de argônio para arrastar o precursor e o catalizador para dentro do forno. Ao acrescentar este novo fluxo foi observado que o material passava pelo forno muito rapidamente. O ferroceno chegava à exaustão da mesma maneira que era colocado na outra extremidade, concluindo-se então que não havia tempo para o catalizador se decompor em nanopartículas de Fe na zona quente do forno CVD.

Desta maneira, na tentativa de manter por mais tempo a cânfora e o ferroceno dentro do forno CVD, foi colocado um controlador de pressão na saída para exaustão. A pressão foi mantida por volta de 2 *bar* durante o processo que durava 60 minutos. A partir daí foi possível obter nanotubos de carbono de boa qualidade.

Alguns substratos de quartzo, aço inoxidável, inonel, silício com óxido de silício e níquel foram colocados na zona quente do forno para que os nanotubos crescessem sobre eles. O crescimento dos nanotubos sobre os substratos tornaria viável a produção dos eletrodos para que fossem aplicados nas células eletroquímicas.

Com o objetivo de aumentar a produção e simplificar o processo, esta também foi testado de maneira um pouco diferente. Colocamos em uma barquinha as mesmas quantidades de material (1000 mg de cânfora e 50 mg de ferroceno) e esta foi disposta na parte inicial do tubo de quartzo, um pouco antes do início do forno CVD. Neste local a temperatura fica por volta dos 230°C, o mesmo valor utilizado no container. Obtivemos a formação dos NTC's tão bons quanto antes através de um processo bem mais simples já que não era necessário ligar outro forno para evaporar a fonte de carbono e os catalizadores, nem ligar mais de um fluxo de Argônio e também não era necessário o controle da pressão.

### 2.1.4 Resultados

Os nanotubos produzidos a partir da cânfora e ferroceno através da técnica de CVD, foram caracterizados através de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Na figura 2.3a-b, estão as imagens dos nanotubos formados na parte interna do tubo de quartzo. Foi observado que a maior concentração dos NTC's se encontrava na região do tubo que possuía a temperatura mais alta, 800°C.

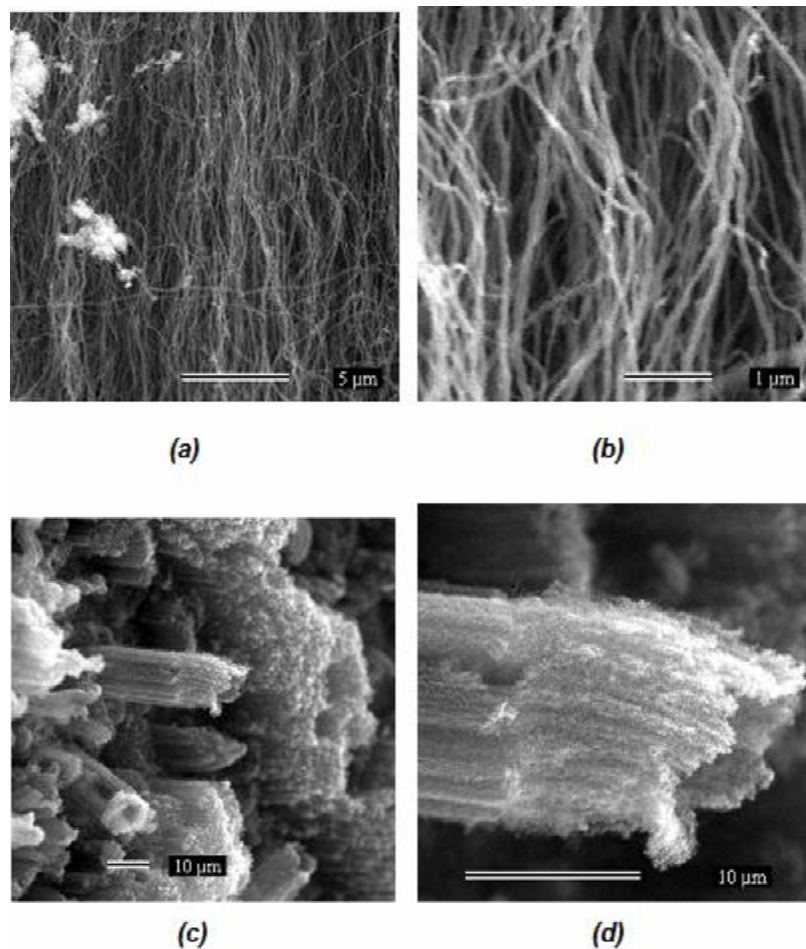


Figura 2.3: Imagens de MEV dos NTC's produzidos com cânfora e ferroceno. Em (a) e (b) estão mostrados imagens do pó formado nas paredes do tubo de quartzo e em (c) e (d) são imagens do substrato de silício com óxido inserido na zona quente do forno.

Os nanotubos de carbono cresceram sobre todos os substratos que foram colocados exata-

mente na zona quente do forno. Os NTC's que cresceram sobre o substrato de  $Si/SiO_2$  podem ser vistos na figura 2.3c-d. Neste experimento, foi inserido 1.000 mg de cânfora e 50 mg de ferroceno, e formaram-se 200 mg de material na parte interna do tubo de quartzo. Isto significa um aproveitamento de 60% do carbono inserido.

Os NTC's produzidos são considerados de boa qualidade, já que apresentaram poucas impurezas. Podemos observar, através das imagens, que quase não existe "sujeiras" juntamente com os nanotubos. Os tubos têm o comprimento de cerca de centenas de micrômetros e o seu diâmetro é da ordem de dezenas de nanômetros.

## 2.2 Deposição química na fase vapor assistida por plasma

### 2.2.1 Técnica

A técnica de CVD pode ser aplicada de um amplo número de formas. Estas diferem principalmente na maneira na qual as reações químicas são iniciadas e nas condições do processo. A técnica de deposição química na fase vapor assistida por plasma (PECVD - Plasma enhanced chemical vapor deposition) é usada para o crescimento de nanotubos de carbono de paredes múltiplas alinhados, a partir de um catalizador metálico depositado em um substrato. Uma das vantagens em se utilizar o PECVD consiste em obter o crescimento de nanotubos em baixas temperaturas e ainda obter-se boa qualidade [32] [33].

### 2.2.2 Preparação dos substratos

Para que sejam analisados eletroquimicamente, os nanotubos de carbono devem estar sobre um substrato condutor. É importante que toda a amostra (substrato + nanotubo) seja boa condutora eletrônica, pois, posteriormente, ela será fixada numa placa de cobre retangular, e funcionará como o eletrodo de trabalho de uma célula eletroquímica.

Os substratos usados para o crescimento utilizando a técnica de PECVD foram: aço inoxidável, inconel (liga de níquel, cromo e ferro), silício e pano de carbono. Inicialmente os substratos foram cortados em quadrados de  $1,0\text{ cm}^2$  aproximadamente, limpados com acetona



e álcool isopropílico sob agitação, e secados com jato de  $N_2$ .

Em seguida é depositada sobre o substrato uma camada que atua como uma barreira de difusão, impedindo que o metal catalisador se misture com o substrato. O óxido de silício,  $SiO_2$ , é o material mais usado como barreira de difusão [33], porém é um isolante elétrico. Neste trabalho utilizamos o  $SiO_2$  nos substratos de aço inoxidável, de Inconel e de silício. Porém, com a finalidade de obter uma amostra com grande condutividade eletrônica, também foi utilizado o ITO (óxido de estanho e índio - *indium-tin oxide*) como barreira de difusão para estes substratos. Este material é um óxido condutor e que possui alta condutividade elétrica.

Para realizar o crescimento dos NTC's sobre o pano de carbono um dos materiais mais usados como barreira de difusão é o titânio [34]. Assim utilizamos o titânio também neste trabalho para funcionar como barreira de difusão no pano de carbono. Na figura 2.4, encontra-se um quadro resumo indicando quais foram a(s) camada(s) de barreiras de difusão usada(s) em cada substrato.

<b>Substrato</b>	Aço Inoxidável	INCONEL	Silício	Pano de carbono
<b>Barreira de Difusão</b>	$SiO_2$ ITO	$SiO_2$ ITO	$SiO_2$ ITO	Titânio

Figura 2.4: Substratos e camadas de óxidos utilizadas para a preparação dos substratos.

A deposição destas camadas de barreira de difusão é feita através da técnica de deposição por sputtering. O sputtering consiste na ejeção de material de uma superfície (alvo) por partículas de alta energia. O material ejetado é depositado sobre o substrato, que está disposto em frente ao alvo. As partículas de alta energia que bombardeiam o alvo, normalmente íons de Argônio, são gerados em um plasma de descarga luminosa. A descarga luminosa é produzida pela aplicação de um campo elétrico DC ou RF entre dois eletrodos (o alvo negativo, cátodo, e o suporte da amostra positivo, ânodo) dispostos em oposição dentro de uma câmara. Os filmes depositados têm a espessura de 20 nm.

Depois da camada de óxido, é depositado o catalisador por evaporação. Em todos os substratos foi utilizada uma camada de cerca de 8 nm de níquel. A técnica de deposição por

evaporação difere do sputtering, pois a deposição se dá pelo aquecimento do material fonte dos filmes em um ambiente de alto vácuo. O material aquecido evapora e se deposita nos substratos e nas paredes da câmara de processo. Com os substratos preparados as amostras são submetidas ao crescimento no PECVD.

### 2.2.3 Experimento

Os nanotubos de carbono são crescidos utilizando o PECVD com os substratos localizados em uma mesa resistiva que é aquecida à temperatura de  $600^{\circ}\text{C}$ . Esta temperatura é controlada por um termopar colocado diretamente na mesa resistiva. A figura 2.5 mostra um esquema do aparato utilizado para desenvolver a técnica.

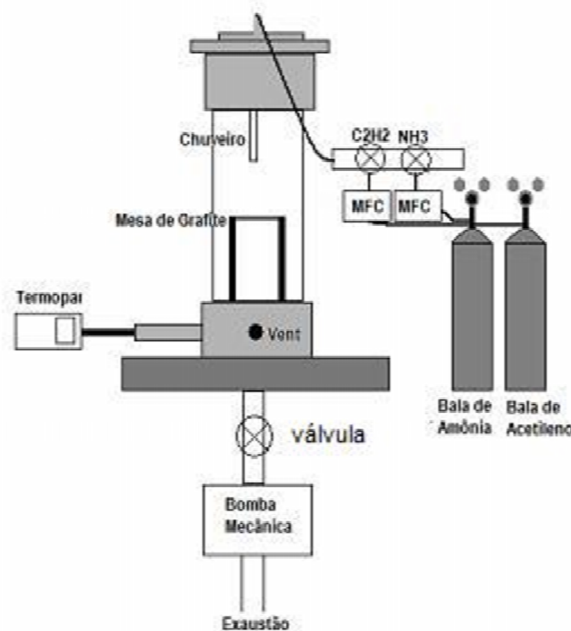


Figura 2.5: Desenho esquemático do PECVD.

Os fluxos dos gases são controlados independentemente usando controladores de fluxos de massa (MFC) e a combinação dos gases entra na câmara por um tubo metálico aterrado que funciona também como o anodo para a descarga de plasma. O catodo é a mesa onde se encontram os substratos. A câmara é mantida em vácuo, numa pressão base de  $7 \times 10^{-2}$  Torr.

Assim, que a mesa atinge a temperatura de  $600^{\circ}\text{C}$ , a amônia  $\text{NH}_3$  é inserida num fluxo de  $160\text{ cm}^3/\text{min}$ . Nesta temperatura, o filme fino catalizador depositado nos substratos aglomeram-se em nanopartículas para o crescimento do nanotubo. O plasma é então iniciado e o  $\text{C}_2\text{H}_2$  é adicionado, como fonte de carbono, num fluxo de  $68\text{ cm}^3/\text{min}$ . As amostras obtidas foram caracterizadas através do microscópio eletrônico de varredura (MEV).

## 2.2.4 Resultados

Nas amostras em que os nanotubos de carbono foram crescidos através da técnica de PECVD, observa-se a formação de um filme uniforme de cor preta na sua superfície. Esta superfície foi então observada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), como pode ser visto na figura 2.6 a-b. Nesta imagem utilizou-se um substrato de Inconel com barreira de difusão de  $\text{SiO}_2$ . Observamos também que não houve diferença significativa na morfologia dos NTC's crescidos sobre substratos diferentes ou em barreiras de difusão diferentes.

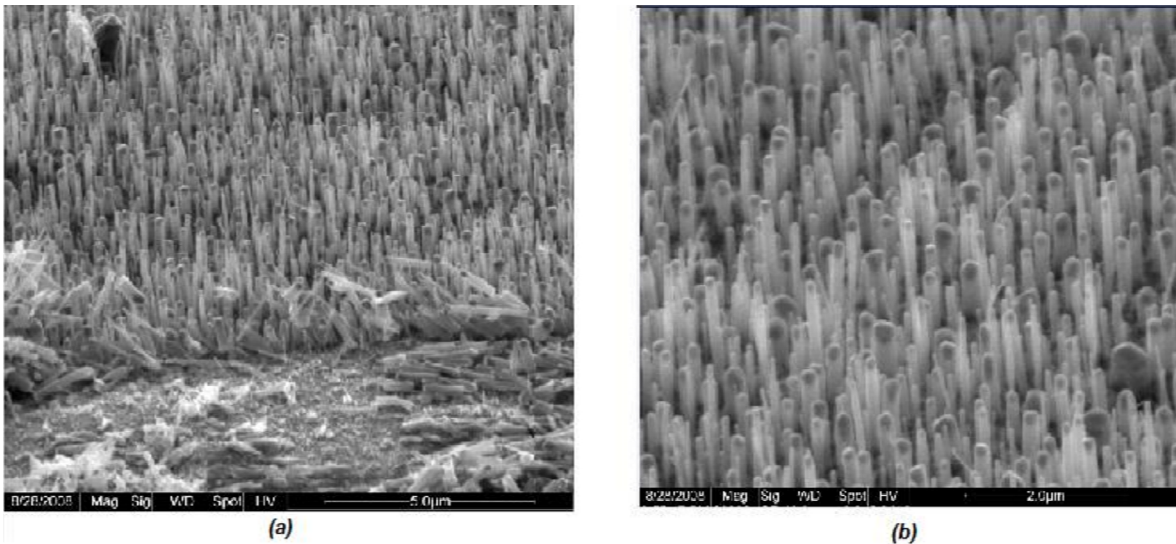


Figura 2.6: Imagens do MEV dos NTC's produzidos no PECVD. Em (a) e (b) estão mostrados imagens dos nanotubos de carbono sobre o substrato de Inconel. Neste substrato foi utilizado o  $\text{SiO}_2$  como barreira da difusão.

No topo dos nanotubos é observado a nanopartícula catalizadora de níquel usada no crescimento, caracterizando o crescimento pela ponta dos NTC's. Os tubos são bastante finos, suas

expessuras variam de 10 a 50 nm, e possuem comprimento por volta de  $2 \mu m$ . Este valor foi obtido em experimentos com duração de 30 minutos. O comprimento dos NTC's pode ser controlado através da duração do processo. A figura 2.6 também mostra que os nanotubos estão alinhados.

Os nanotubos de carbono que foram crescidos sobre o pano apresentaram uma característica diferente das amostras anteriores. Podemos observar através da figura 2.7 que os NTC's não estão perfeitamente alinhados. Os tubos são compridos ( $\approx 5 \mu m$ ) e finos ( $\approx 20 nm$ ) e também não se observa a presença de impurezas juntamente com os nanotubos.

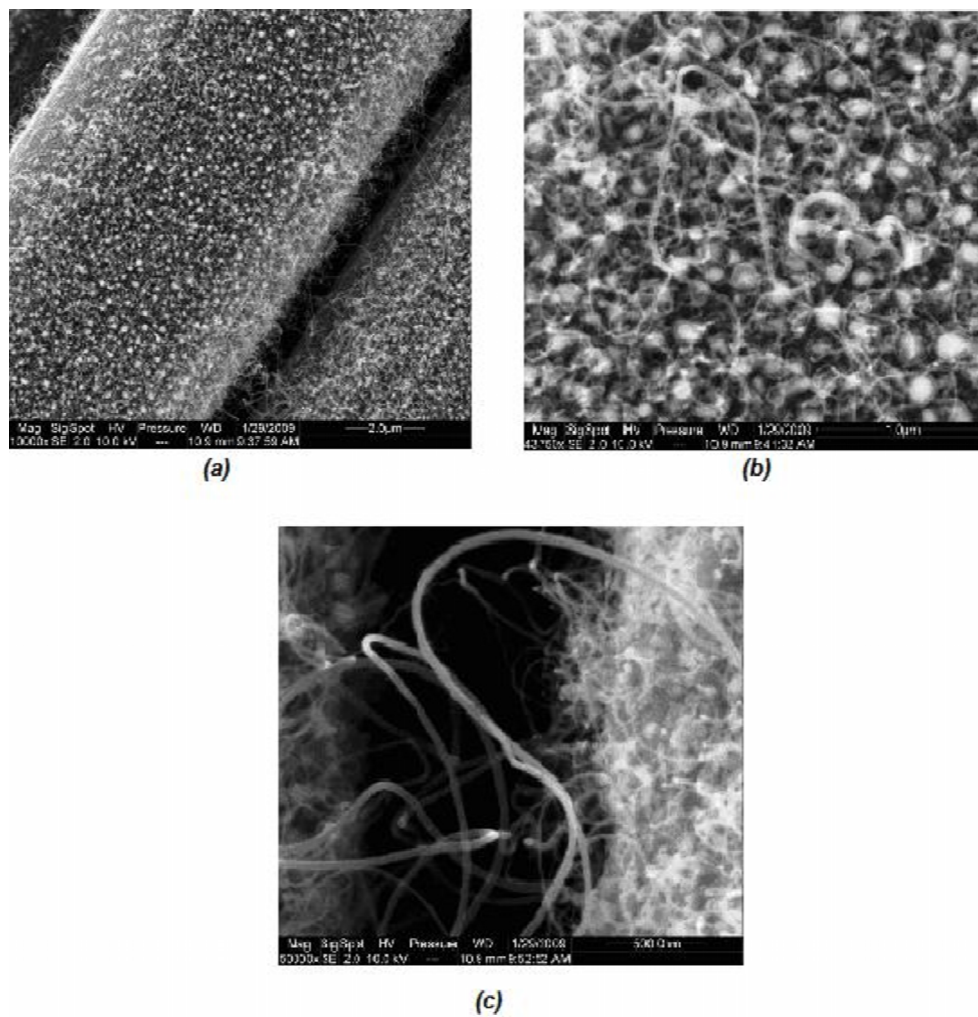


Figura 2.7: Imagens do MEV dos NTC's produzidos no PECVD. Em (a), (b) e (c) estão mostrados imagens dos nanotubos de carbono sobre o pano de carbono em magnificações diferentes. Neste substrato foi utilizado uma camada de titânio como barreira da difusão.

# Estudo Eletroquímico

## 3.1 A Técnica de Voltametria Cíclica

A caracterização dos eletrodos preparados é feita utilizando a técnica de voltametria cíclica. Este experimento consiste numa célula eletroquímica que possui três eletrodos: o eletrodo de trabalho, o eletrodo de referência e o contra-eletrodo. Uma típica célula eletroquímica está ilustrada na figura 3.1.

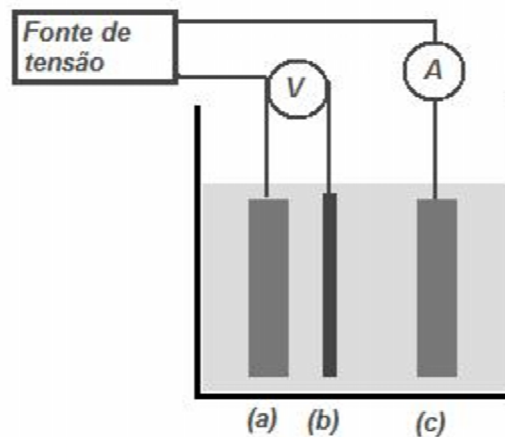


Figura 3.1: Desenho esquemático de uma célula eletroquímica. (a) Eletrodo de trabalho, (b) Eletrodo de referência e (c) Contra-eletrodo.

Um potenciostato aplica uma diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo. No eletrodo de trabalho a reação de interesse acontece. O contra-eletrodo, também chamado de eletrodo auxiliar, é constituído de um material inerte que não afeta as propriedades eletroquímicas do eletrodo de trabalho, pois não produz substâncias por eletrólise que irão reagir com a sua superfície, causando interferências nas reações. A diferença de potencial é monitorada entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, por um dispositivo de alta impedância. Este arranjo de três eletrodos é usado em grande parte dos experimentos eletroquímicos [35]. As informações referentes às reações são obtidas através da medição da magnitude da corrente elétrica que surge no eletrodo de trabalho ao se aplicar uma diferença de potencial. O registro da corrente em função do potencial é denominado voltograma.

Na voltametria cíclica, o potencial varia linearmente em relação ao tempo a partir de um valor inicial até um limite pré-determinado, no qual a direção da varredura é invertida. O comportamento do potencial e da corrente é mostrado na figura 3.2.

Na medida em que o potencial varia, o valor da corrente cresce, atinge um máximo e então decai. O valor da corrente depende de dois processos; da taxa de reação entre o eletrodo e o eletrólito, e do movimento dos íons da solução na direção da superfície do eletrodo (transporte de massa). À medida em que o potencial vai aumentando em módulo, há um crescente aumento na transferência dos elétrons, por causa do aumento nas taxas das reações de oxiredução. A taxa de reação, neste momento, é o fator limitador da corrente.

Entretanto, devido ao consumo das espécies reagentes próximas à superfície do eletrodo, a concentração destas diminui nesta região. O transporte de massa se dá principalmente por difusão, é dessa maneira que os reagentes chegam até a superfície do eletrodo, porém quando a velocidade do transporte de massa não for suficientemente grande para manter o perfil de concentração na região próxima ao eletrodo, a média de distância que as moléculas reagentes têm percorrer para chegar a superfície fica cada vez maior, e conseqüentemente a taxa de transporte de massa diminui. Neste momento o fator determinante para a corrente passa a ser o transporte de massa, dessa maneira, a corrente alcança um máximo e começa a decrescer.

Para um processo reversível, toda a série de mudanças que fazem parte do processo pode

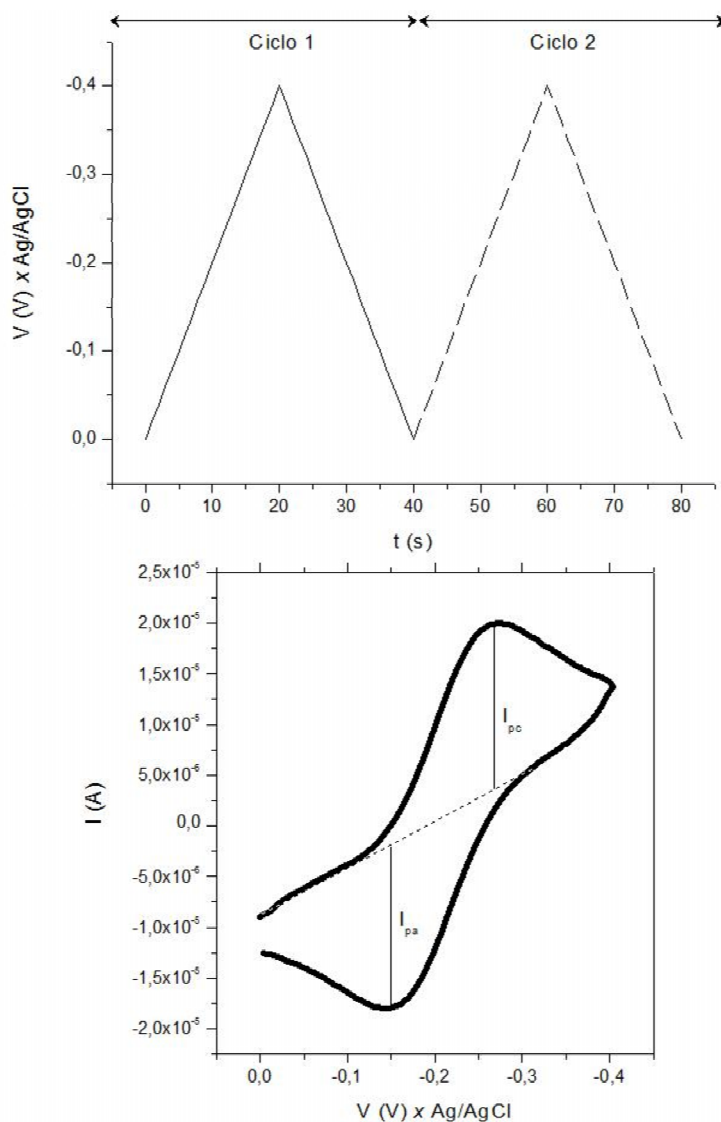


Figura 3.2: Gráficos típicos da voltametria cíclica. (a) Varredura do potencial de 0,0V a -0,4 V versus Ag/AgCl. (b) Voltograma cíclico de 1mM  $K_3Fe(CN)_6$  em 100 mM KCl, eletrodo de grafite em 20 mV/s.

ser revertida de tal forma que a condição original pode ser restabelecida. Este processo pode ser executado apenas por etapas infinitesimais de tal modo que cada etapa é caracterizada por um estado de balanço (isto é, equilíbrio). Um processo reversível precisa que todas as fontes de dissipação de energia (isto é, fricção, resistência elétrica) sejam eliminadas. Na realidade



isto é impossível, e então todos os processo reais são irreversíveis em alguma extensão. Quando a direção de varredura é invertida, a forma reduzida é então oxidada, voltando ao material original.

Numa reação reversível dois parâmetros interessantes podem ser medidos pelas curvas i-E, ou seja, pelos voltagramas cíclicos: a razão  $i_{pa}/i_{pc}$ , onde  $i_{pa}$  é a altura do pico da corrente anódica e  $i_{pc}$  é a intensidade da corrente de pico catódica, e a separação entre os picos de potencial,  $E_{pa} - E_{pc}$ . Para reações reversíveis,  $i_{pa}/i_{pc} = 1$ , independentemente da taxa de varredura do potencial e a diferença entre os picos de potencial,  $E_{pa} - E_{pc}$  também simbolizados por  $\Delta E_p$  é próximo a  $58/n$  mV a  $25^\circ\text{C}$ . [35]. Onde n é o número de elétrons trocados em cada reação.

Outra característica de sistemas reversíveis é a dependência da altura do pico com a raiz quadrada da taxa de varredura do potencial. A  $25^\circ\text{C}$ , a corrente de pico é dada por: [36]

$$i_p = (2,69 \times 10^5) n^{\frac{3}{2}} A D_o^{\frac{1}{2}} C_o^* v^{\frac{1}{2}} \quad (3.1)$$

Onde A é a área do superfície do eletrodo em  $\text{cm}^2$ ,  $D_o$  é o coeficiente de difusão em  $\text{cm}^2/\text{s}$ ,  $C_o$  é a concentração de íons na solução em  $\text{mol}/\text{cm}^3$  e  $v$  é a taxa de varredura do potencial em relação ao tempo.

Quando os pares de picos começam a apresentar um pequeno afastamento à medida em que se aumenta a taxa de varredura, estas reações são classificadas como quase-reversíveis. Existem alguns casos em que os picos estão muito separados, de modo que não é mais possível reciclar eletroquimicamente os reagentes originais, neste caso chama-se a reação de totalmente irreversível.

Dois tipos de processos ocorrem nos eletrodos. O primeiro tipo engloba as reações que foram discutidas até então, em que cargas são transferidas através da interface metal-solução. Tais reações obedecem a lei de Faraday e são chamadas de processos faradaicos. Porém, pode acontecer de numa dada interface eletrodo-eletrólito, não ocorrer transferência de carga para um intervalo do potencial, ou seja, cargas não atravessam a interface. Estes processos são chamados de não-faradaicos [38]. Assim, como não existem cargas atravessando a interface enquanto o

potencial está mudando, o comportamento da interface é análogo a de um capacitor.

Um capacitor é um elemento de circuito elétrico formado por duas placas metálicas e paralelas separadas por um material dielétrico. O seu comportamento é governado por:

$$C = \frac{q}{V} \quad (3.2)$$

Onde  $C$  é a capacitância,  $q$  é a carga acumulada nas placas e  $V$  é a diferença de potencial através do capacitor. Quando um potencial é aplicado em um capacitor, as cargas irão acumular nas placas até que o valor de  $q$  satisfaça a equação 3.2, neste momento então a corrente irá parar de fluir.

A interface eletrodo-eletrólito comporta-se como um capacitor da seguinte maneira: em um determinado potencial, vai haver uma carga  $q_e$  no eletrodo, e uma carga  $q_s$  no eletrólito (figura 3.4). A carga no eletrodo terá sempre sinal oposto a carga do eletrólito ( $q_e = -q_s$ ). A carga no metal representa o excesso ou a deficiência de elétrons no eletrodo, a carga na solução é formada pelo saldo de cátions ou ânions nas vizinhanças da superfície do eletrodo.

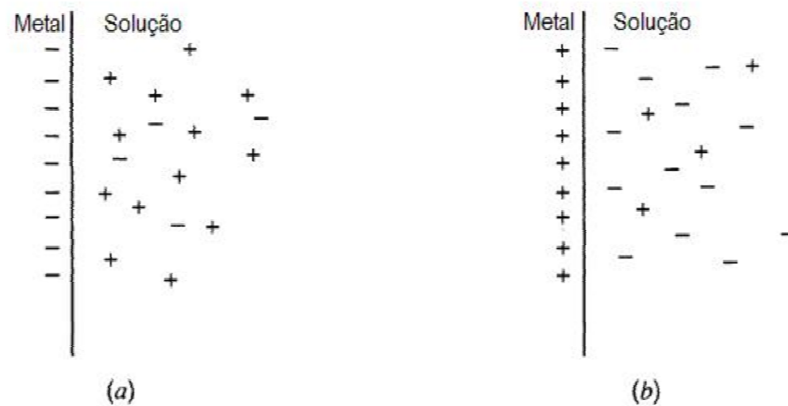


Figura 3.3: A interface eletrodo-solução que se comporta como um capacitor quando a carga  $q_e$  é (a) negativa e (b) positiva. [37]

Todo o conjunto que forma a interface eletrodo-eletrólito juntamente com as espécies carregadas recebem o nome de *dupla camada elétrica* [37]. Consideremos uma célula eletroquímica em que o eletrodo de trabalho seja um capacitor ideal, no sentido de que, durante um deter-

minado intervalo de potencial, não ocorra transferência de carga na interface eletrodo/solução. Este aparato pode ser aproximado a um circuito RC, como o da figura 3.4, com um resistor R, que representa a resistência da solução e um capacitor C, representando a dupla camada elétrica.

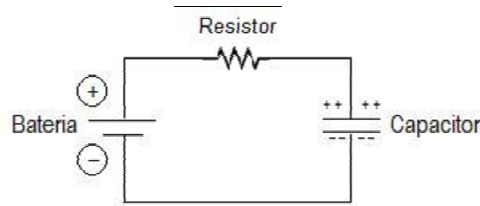


Figura 3.4: Capacitor carregado.

Pela lei das malhas, sabe-se que ao percorrer um circuito fechado a soma das diferenças de potencial dos seus elementos é igual a zero. Logo, para o circuito RC temos a seguinte equação:

$$E - R \frac{dq}{dt} - \frac{q}{C} = 0 \quad (3.3)$$

Derivando todos os termos da equação (3.3), e considerando que o potencial aplicado varia linearmente com o tempo,  $E = vt$ , onde  $v$  é a taxa de varredura do potencial e  $t$  é o tempo, temos o seguinte resultado:

$$v - R \frac{di}{dt} - \frac{i}{C} = 0 \quad (3.4)$$

Se rearranjarmos os termos, podemos obter:

$$\frac{di}{i - vC} = \frac{1}{RC} dt \quad (3.5)$$

Integrando ambos os lados da equação, temos:

$$\ln |i - vC| = \frac{t}{RC} + K \quad (3.6)$$

Finalmente, aplicando o exponencial e considerando que quando  $i = 0$ ,  $t = 0$ , chegamos ao

resultado:

$$i = vC [1 - \exp(-t/RC)] \quad (3.7)$$

Através da equação (3.8) pode-se concluir que a corrente cresce a partir do zero quando a varredura se inicia até chegar num valor estacionário igual a  $vC$ , este comportamento está representado na figura 3.5.

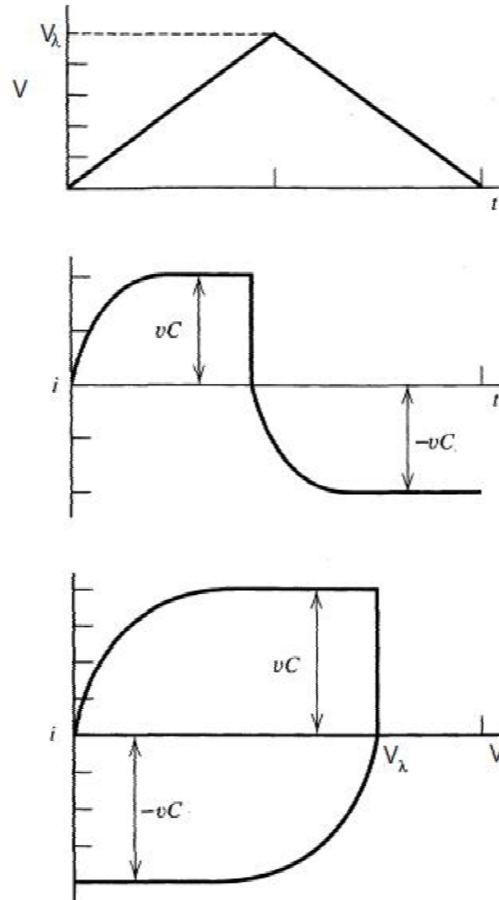


Figura 3.5: Comportamento da corrente elétrica para processos não-faradaicos. [37]

Então, podemos falar que a corrente não-faradaica, depois de se estabilizar, é igual a:

$$i = Cv \quad (3.8)$$

Assim, a corrente faradaica varia com  $v^{\frac{1}{2}}$  e a corrente capacitiva varia com  $v$ . Na maio-

ria dos voltagramas, há a contribuição de processos faradaicos juntamente com os processos não faradaicos na corrente elétrica medida; um exemplo está representado na figura 3.6. A contribuição capacitiva para a corrente está representado por  $I_c$  e a contribuição da interação eletrônica eletrodo/eletrólito está mostrado como  $I_{pa}$ .

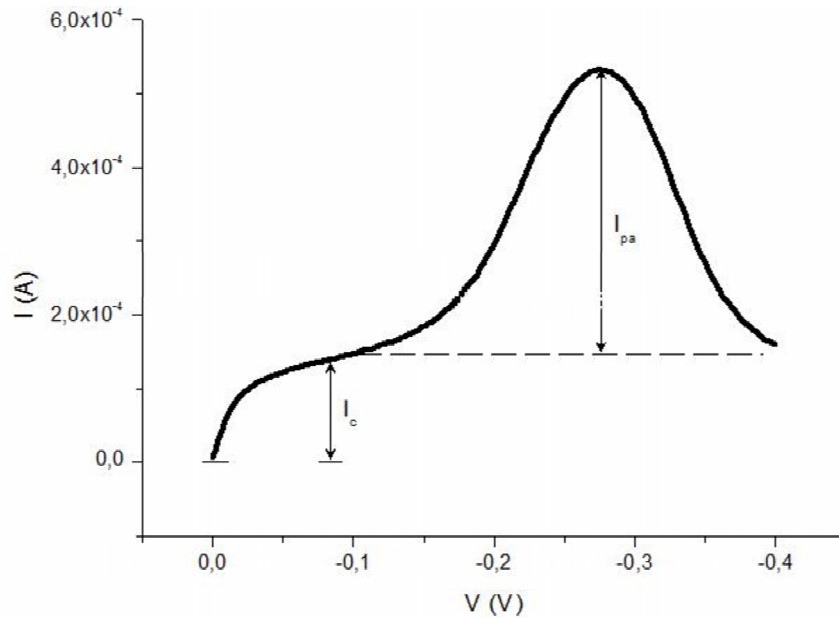


Figura 3.6: Voltagrama cíclico de 1mM  $K_3Fe(CN)_6$  em 100mM KCl, eletrodo de NTC parede simples em 90 mV/s.

## 3.2 Experimento

Para realizar as análises eletroquímicas dos eletrodos de trabalho, através da técnica de voltametria cíclica, foi preparada uma solução de ferrocianeto: 1 mM de  $K_3Fe(CN)_6$ , espécies eletroativas, e 100 mM de  $KCl$ , suporte eletrolítico. A solução de ferrocianeto foi escolhida para objeto de estudo pelo fato de já ser conhecido o seu comportamento eletroquímico [35].

Utilizamos o eletrodo de referência  $Ag/AgCl$  e uma placa de platina como contra-eletrodo. A platina é um metal inerte, ou seja, não afeta as propriedades eletroquímicas do eletrodo de trabalho, na faixa de potencial aplicado. Em todas as medidas foi bombeado  $N_2$  na solução para retirar o oxigênio. A retirada do oxigênio se faz necessária, para que não ocorra nenhuma

reação além da que já é previamente conhecida. As medidas foram realizadas conectando os eletrodos ao potenciostato Autolab Eco chemie PGSTAT 20.

Quando não há diferença de potencial entre os eletrodos, as espécies eletroativas não sofrem eletrólise, a tensão é então variada até que se torne suficientemente negativa para reduzir o  $Fe(CN)_6^{3-}$ , corrente catódica, através do seguinte processo:



A corrente catódica cresce rapidamente até que a concentração de  $Fe(CN)_6^{3-}$  diminui perto do eletrodo, devido a sua conversão em  $Fe(CN)_6^{4-}$ , e a corrente volta a cair formando assim um pico. Ao atingir o valor de -0,4 V a direção da varredura do potencial é invertida. Assim, quando ele se torna suficientemente positivo, grande quantidade de  $Fe(CN)_6^{4-}$ , é oxidada pelo processo:



Este evento produz a corrente anódica, que cresce rapidamente em módulo até que a concentração das espécies  $Fe(CN)_6^{4-}$  volte a diminuir devido a sua oxidação, produzindo assim um novo pico de corrente. O primeiro ciclo se completa quando o potencial atinge 0,0 V novamente.

Consideremos inicialmente as análises realizadas com o eletrodo de grafite. Em seguida, com o eletrodo de NTCPS, depois com NTCPM alinhados sobre substrato de INCONEL e finalmente, NTCPM crescidos no pano de carbono. Nas seções seguintes será mostrado como os eletrodos de trabalho foram produzidos, e os resultados alcançados com cada uma dessas amostras.

### 3.3 Preparação dos Eletrodos

Os eletrodos que serão estudados são produzidos conforme está ilustrado na figura 3.7. Primeiramente, recorta-se uma placa de cobre no formato retangular (a), aproximadamente 10,0 x 1,5 cm. Em seguida, a amostra, no formato de um quadrado de lado 1,0 cm, é colocada

sobre a placa de cobre (b), e finalmente, com uma fita adesiva, é delimitado um círculo de área conhecida de forma que somente a parte da amostra que está dentro do círculo, fique em contato com a solução (c). A área do círculo para todos os experimentos realizados neste trabalho foi de  $28,3 \text{ mm}^2$ .

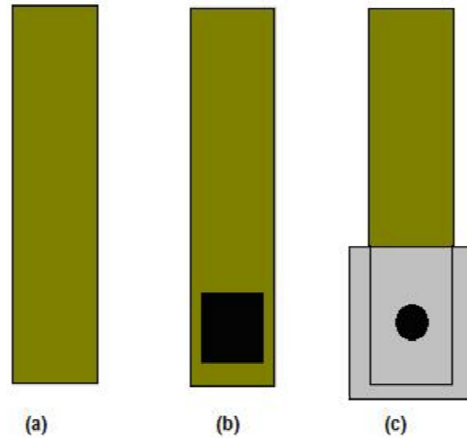


Figura 3.7: Preparação dos eletrodos. (a) Placa de cobre (b) Disposição da amostra de CNT sobre a placa de cobre (c) Acabamento final de material isolante.

O eletrodo é então mergulhado no recipiente de forma que o nível da solução não ultrapasse a parte isolante e entre em contato com a placa de cobre. Assim, garantimos que somente a amostra está em contato com a solução.

## 3.4 Análise dos resultados

### 3.4.1 Eletrodo de grafite

Neste experimento utilizamos um eletrodo de grafite como eletrodo de trabalho, aplicamos uma diferença de potencial inicial entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo de  $0,0 \text{ V}$ , em seguida, esta tensão diminuiu até chegar a  $-0,4 \text{ V}$ , neste ponto a varredura foi invertida até voltar ao valor inicial. Para uma taxa de varredura de  $20 \text{ mV}$  por segundo, obtivemos o gráfico da figura 3.8.

A partir da análise do gráfico, foi visto que se trata de um voltograma quase-reversível. O

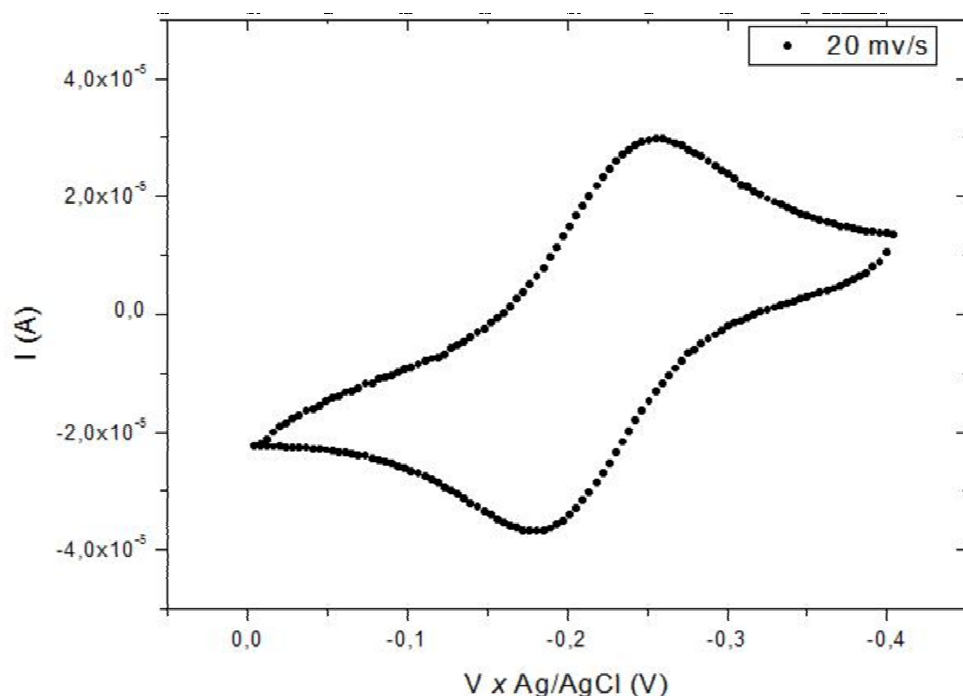


Figura 3.8: Voltograma cíclico de 1mM  $K_3Fe(CN)_6$  em 100mM KCl, eletrodo de grafite em 20 mV/s.

valor da diferença da tensão entre o pico catódico e o pico anódico foi de 72 mV, o valor para uma reação reversível deve ser até 58 mV; e a razão da corrente do pico catódico pelo pico anódico foi de 1,03, para uma reação reversível os picos devem ter a mesma altura, ou seja a razão  $i_{pa}/i_{pc} = 1$ .

Outra característica de reação quase-reversível pode ser vista no gráfico da figura 3.9, que mostra voltagramas da mesma amostra de grafite para várias taxas de varredura do potencial em relação ao tempo.

A característica de reação quase-reversível que podemos ver neste gráfico é a dependência da separação entre os picos com a taxa de varredura. Na medida em que o potencial varia mais rapidamente em relação ao tempo a separação entre os picos também aumenta. Numa reação reversível a separação entre os picos de corrente independe da taxa de varredura do potencial.

No voltograma da figura 3.9 existe a contribuição de dois efeitos: (a) efeitos não-faradaicos, ou seja, a corrente capacitiva devido às interações na interface eletrodo/eletrólito sem a transferência de cargas;(b) e os picos quasereversíveis do par redox  $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ . Para um



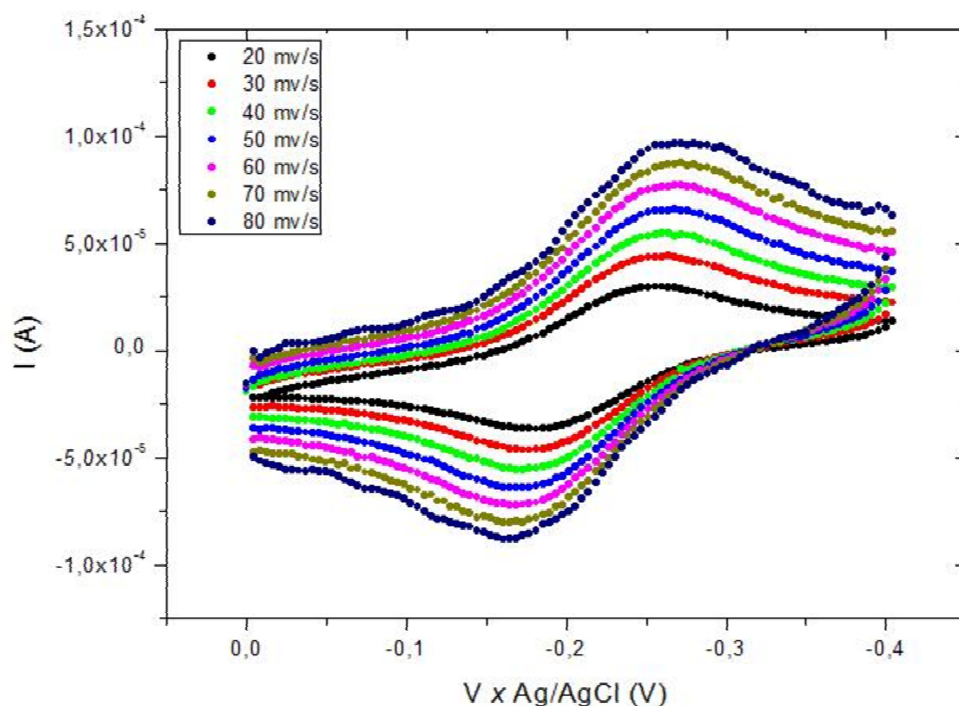


Figura 3.9: Voltograma cíclico de  $1\text{mM } K_3Fe(CN)_6$  em  $100\text{mM } KCl$ , eletrodo de grafite para várias taxas de varreduras.

melhor entendimento destas contribuições, foram feitas duas análises. A primeira para verificar os efeitos não faradaicos e a segunda para verificar os efeitos faradaicos.

Para verificar os efeitos não-faradaicos, os valores da corrente anódica e da corrente catódica para o potencial de  $-0,05\text{ V}$  foram selecionadas e graficados em função da taxa de varredura, como mostrado no gráfico da figura 3.10. O potencial  $-0,05\text{ V}$  foi escolhido porque nesta região as reações de oxidação e redução ainda não começaram a acontecer, assim fica possível de verificar somente os efeitos não-faradaicos da corrente.

O gráfico sugere uma relação linear entre a corrente catódica e anódica e a taxa de varredura do potencial, em que o valor do coeficiente angular é igual a  $0,27\text{mF}$  para a corrente catódica e  $-0,59\text{mF}$  para a corrente anódica. Se compararmos esta relação linear entre o pico de corrente e a taxa de varredura do potencial com a equação 3.8, veremos que o experimento está em concordância com a teoria. O coeficiente angular da equação 3.8 significa a capacitância da interface eletrodo/solução, dividindo-se este valor pela área do eletrodo que foi exposta à

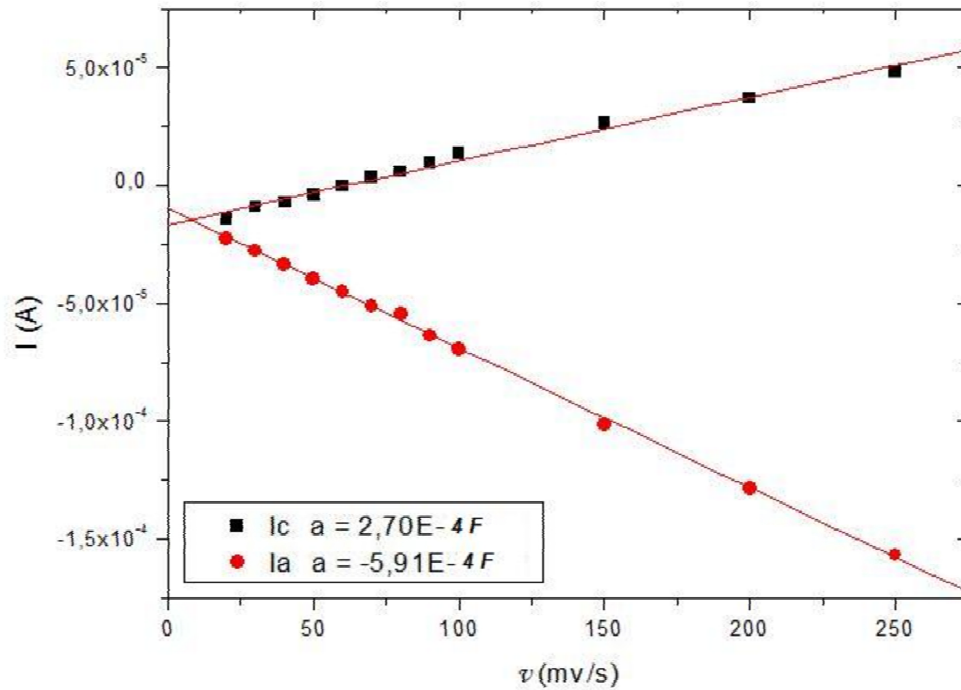


Figura 3.10: Corrente anódica e catódica no potencial de  $-0,05$  V em função da taxa de varredura, para o eletrodo de grafite.

solução, obtemos a capacitância específica. A área do eletrodo de grafite que foi exposta à solução, foi um círculo de  $28,3\text{mm}^2$ . A capacitância específica deste experimento foi obtida pela média da capacitância da corrente anódica e catódica, o valor de  $C = 21,57\mu\text{F}/\text{mm}^2$ .

Para verificar a relação de proporcionalidade entre os picos de corrente e a raiz quadrada da taxa de varredura, relacionamos essas grandezas no gráfico da figura 3.11.

No gráfico da figura 3.11, está representado a altura dos picos de corrente catódica ( $I_{pc}$ ) em função da raiz quadrada da taxa de varredura do potencial, pode-se ver a relação de linearidade proposta pela equação (3.4). Somente para taxas de varreduras mais altas, acima de  $100\text{mV/s}$ , que os pontos desviam da curva linear. Isto ocorre porque a corrente capacitiva cresce mais rapidamente que a corrente faradaica, para altas taxas de varredura.

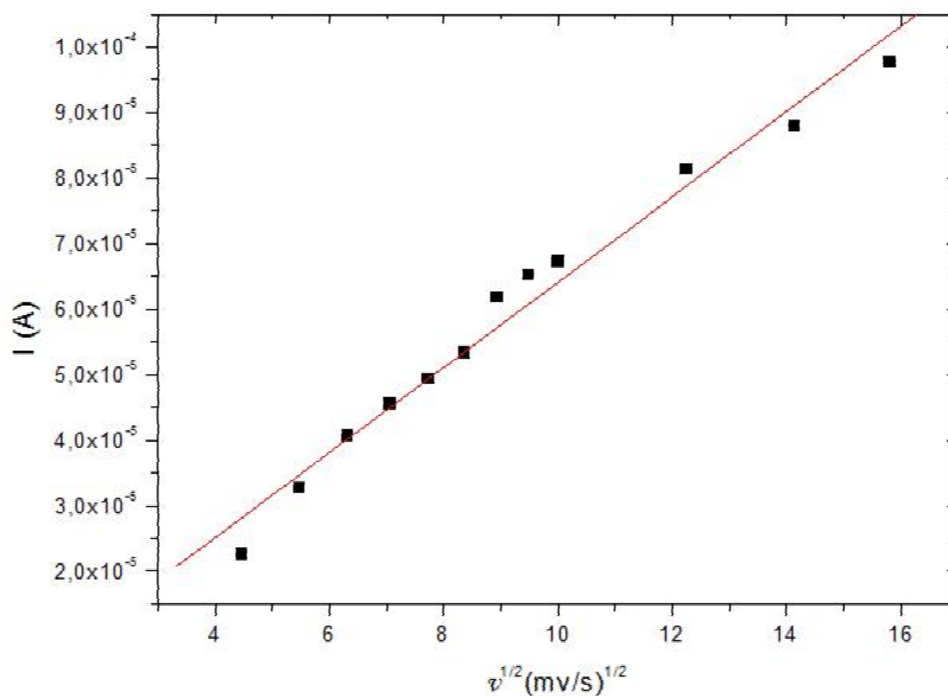


Figura 3.11: Pico de corrente catódico em função da raiz quadrada da taxa de varredura do potencial, para o eletrodo de grafite.

### 3.4.2 Eletrodo de NTPU

Outro novo eletrodo de trabalho foi utilizado para realização das medidas de voltametria cíclica. Este eletrodo consiste em uma placa de aço inoxidável que serviu como substrato para uma mistura de nanotubos de carbono de paredes simples e Triton. Esta mistura foi depositada com a ajuda de um spray, sobre o substrato. A partir desta amostra, foi feito um eletrodo como o da figura 3.7, e realizado as medidas eletroquímicas utilizando a mesma solução de ferrocianeto. Os voltagramas estão apresentados no gráfico da figura 3.12 para várias taxas de varredura do potencial.

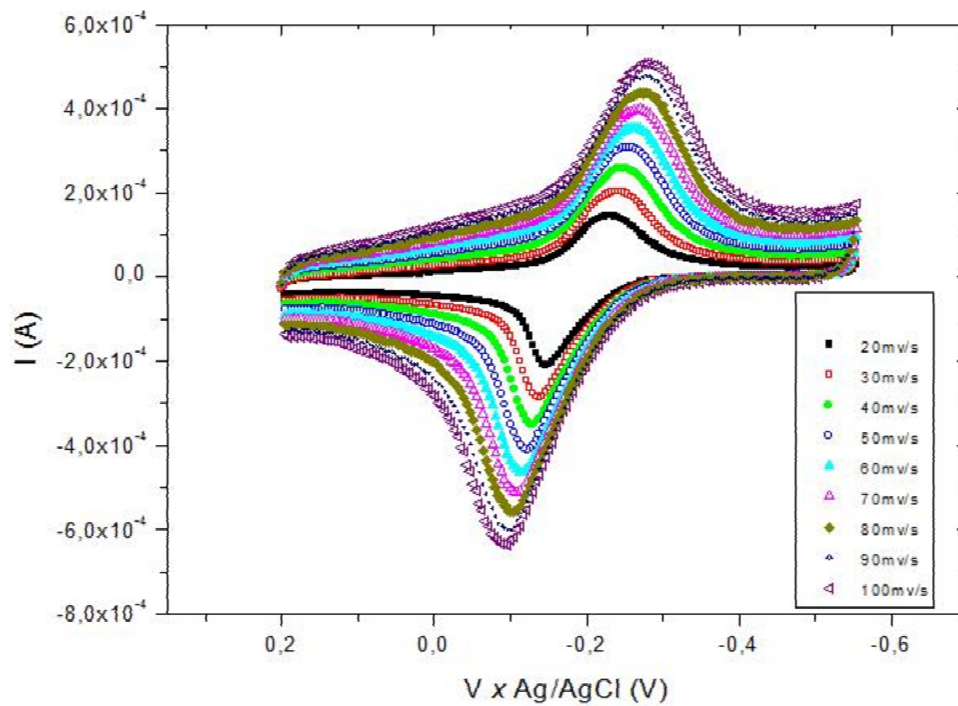


Figura 3.12: Voltograma cíclico de 1mM  $K_3Fe(CN)_6$  em 100mM KCl, eletrodo de NTPU para várias taxas de varreduras.

Observamos novamente que se trata de uma reação quase-reversível, em que a separação de potencial entre os picos de oxidação e redução se afastam na medida em que a taxa de varredura do potencial aumenta.

A análise do efeito da corrente não-faradaica e faradaica também foi realizada para este eletrodo. No gráfico da figura 3.13 temos a corrente catódica e anódica em função da taxa de varredura do potencial.

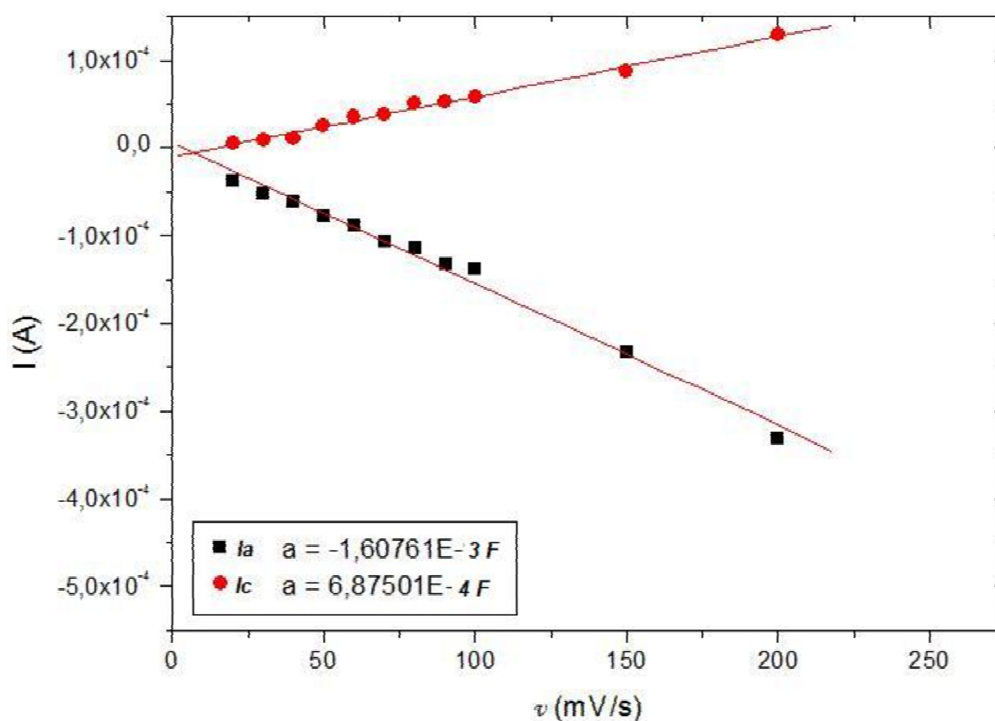


Figura 3.13: Corrente anódica e catódica no potencial -0,15V em função da taxa de varredura para o eletrodo de NTPU,  $a$  é o coeficiente linear da reta média formada pelos pontos do gráfico.

Pode ser visto a relação de linearidade entre a taxa de varredura e a corrente anódica ou catódica, como sugere a equação (3.8). A área do eletrodo de NTCPS exposto na solução foi a mesma que o eletrodo de grafite,  $28,3\text{mm}^2$ . A partir do coeficiente angular da reta anódica e catódica obtemos a capacitância específica. Para isto usa-se o mesmo procedimento anterior, divide-se o valor do coeficiente angular pela área do eletrodo exposta à solução. Tomando a média da capacitância específica da varredura de ida e da varredura de volta, obtem-se a capacitância específica da superfície que, para este eletrodo foi de  $40\mu\text{F}/\text{mm}^2$ . Observa-se uma capacitância maior que a anterior, este fato ocorre por causa da área superficial que aumenta devido a presença dos nanotubos na superfície do eletrodo, isto é, a capacitância da dupla camada na interface eletrodo/eletrólito é proporcional a área superficial do eletrodo.

Para verificar a relação de proporcionalidade entre os picos de corrente e a raiz quadrada da taxa de varredura, relacionamos essas grandezas no gráfico da figura 3.14.

No gráfico da figura 3.14, está representado a altura dos picos de corrente catódica ( $I_{pc}$ ) em

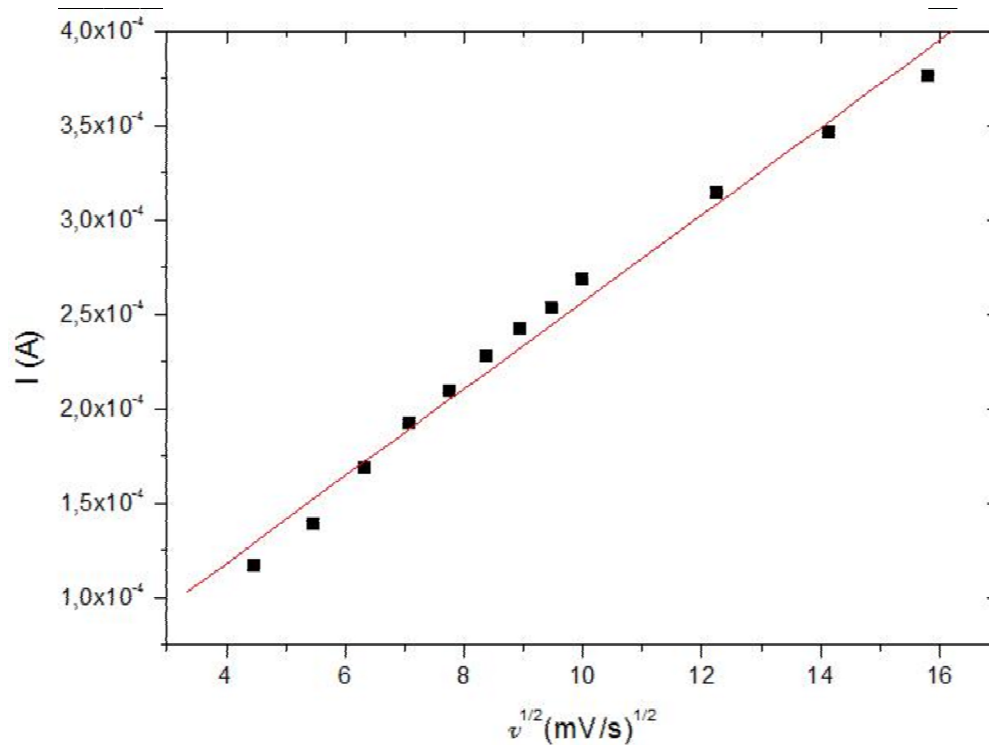


Figura 3.14: Pico de corrente catódica em função da raiz quadrada da taxa de varredura do potencial para o eletrodo de NTPU.

função da raiz quadrada da taxa de varredura do potencial, pode-se ver a relação de linearidade proposta pela equação (3.1).

### 3.4.3 Eletrodo de NTPM alinhados sobre substrato de Inconel

O eletrodo que foi estudado a seguir foi preparado com amostras de nanotubos de carbono de paredes múltiplas sobre substrato de Inconel, crescidos através da técnica de PECVD conforme explicitado no capítulo anterior. Este substrato é composto de uma barreira de difusão de óxido de silício (20nm) e catalisador de Níquel (8nm).

Para verificar o efeito dos NTC's sobre o substrato, foi feita a voltametria cíclica no ferrocianeto, de um eletrodo em que a amostra foi uma placa de Inconel limpa, ou seja, sem a presença de nanotubos, e em seguida de uma amostra de Inconel com NTPM. O resultado está representado na figura 3.15. As duas medidas foram feitas com os mesmos parâmetros, ou seja,

com o potencial inicial de 0,0 V em relação ao eletrodo de referência, varrido até alcançar -0,4 V a uma taxa de 20 mV/s, e depois retornando ao potencial inicial.

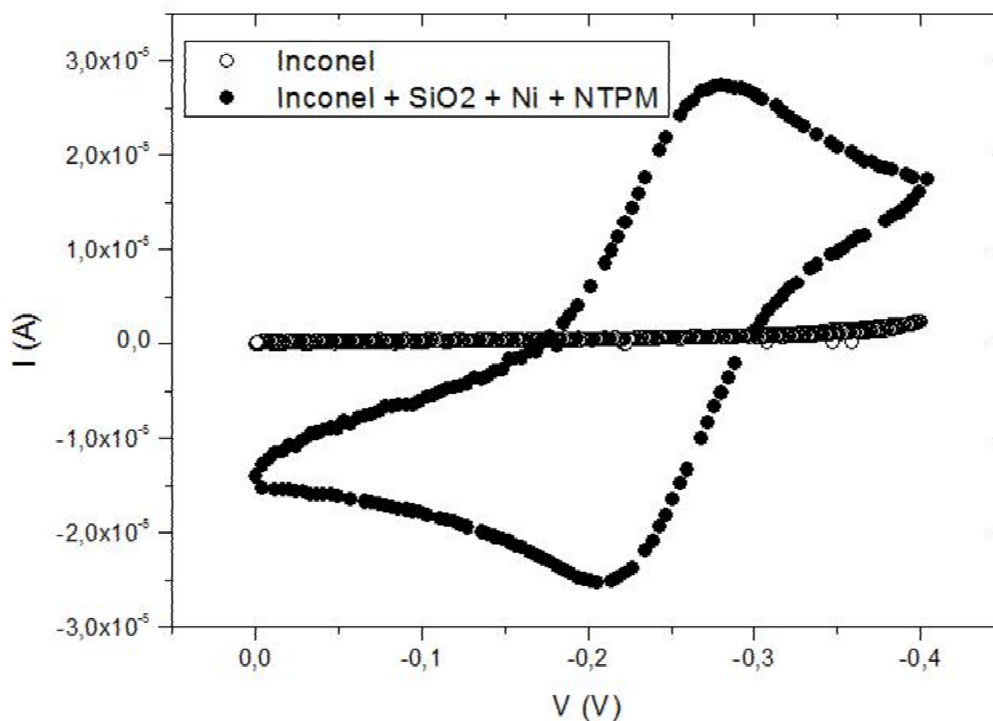


Figura 3.15: Voltograma cíclico de 1mM  $K_3Fe(CN)_6$  em 100mM KCl, com um eletrodo de Inconel limpo e com um coberto com NTPM alinhados utilizando taxa de varredura de 20 mv/s.

Através deste voltograma podemos ver claramente o efeito dos nanotubos de carbono na eletroquímica do ferrocianeto. O eletrodo de Inconel limpo não respondeu à varredura do potencial, isto é, não houve interação eletrodo/eletrolito, já que a corrente elétrica permaneceu na ordem de  $10^{-7}A$ , durante toda a medida. Com o eletrodo de Inconel e nanotubo foi verificada a presença dos picos de oxidação e redução do par redox  $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ .

O voltograma cíclico, referente à amostra de nanotubos de carbono de paredes múltiplas alinhados para várias taxas de varredura do potencial, está apresentado no gráfico da figura 3.16. A distância entre os potenciais dos picos de oxidação e redução cresce na medida em que a taxa de varredura do potencial aumenta caracterizando uma reação quasereversível.

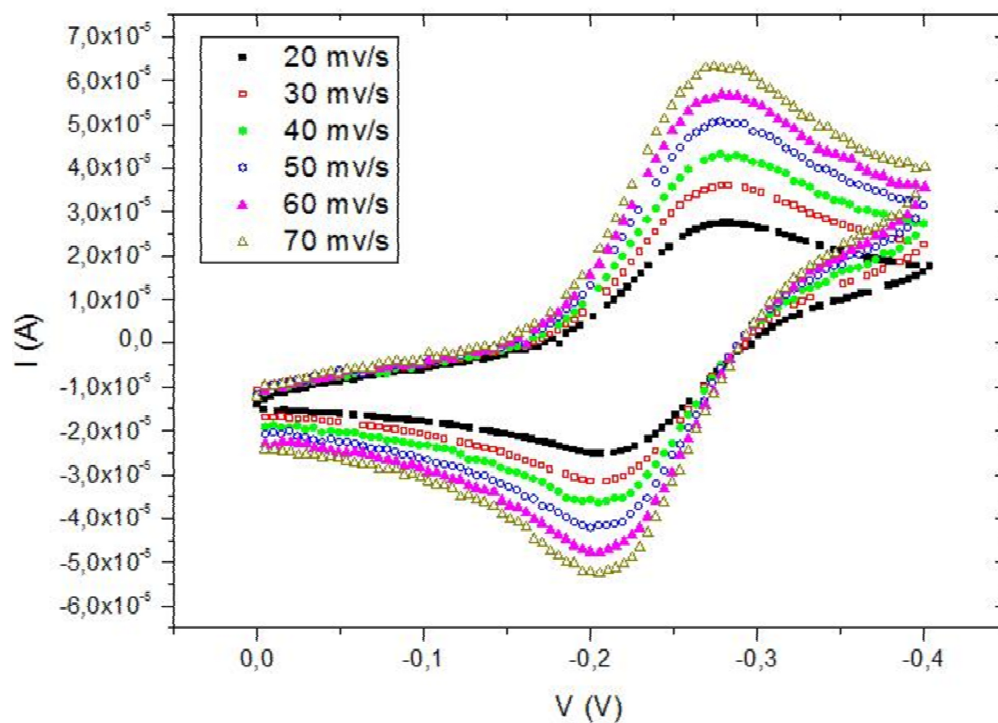


Figura 3.16: Voltograma cíclico de 1mM  $K_3Fe(CN)_6$  em 100mM KCl, eletrodo de NTPM para várias taxas de varreduras.

Para verificar a contribuição da corrente não faradaica, tomamos os valores da corrente anódica e catódica para várias taxas de varredura do potencial no potencial de -0,05V, como pode ser visto na figura 3.17.



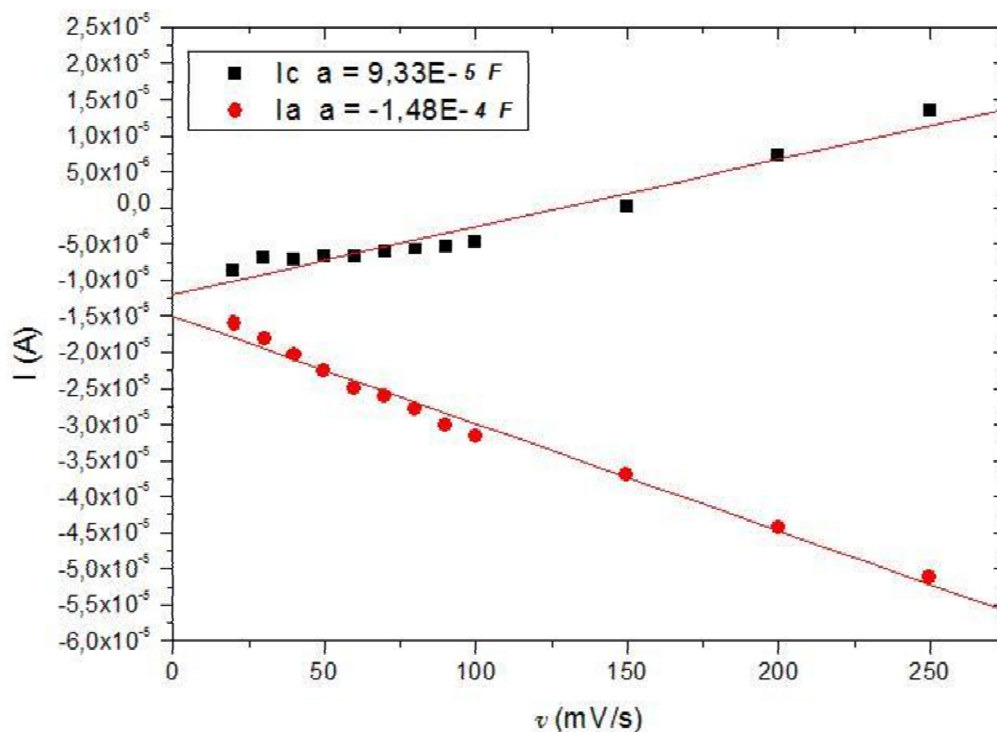


Figura 3.17: Corrente anódica e catódica no potencial  $-0,05V$  em função da taxa de varredura para o eletrodo de NTPM.

Novamente, foi verificado a relação de proporcionalidade entre a corrente e a taxa de varredura do potencial, característica da contribuição não faradaica. O coeficiente angular da corrente catódica foi  $0,0933mF$  que dividido pela área da superfície do eletrodo que está exposta à solução ( $28,3mm^2$ ), temos uma capacitância específica para a corrente anódica de  $3,30 \mu F/mm^2$ . Procedendo da mesma maneira para a corrente anódica em que foi obtido um coeficiente angular de  $-0,148mF$ , tem-se uma capacitância específica de  $5,23 \mu F/mm^2$ . Tomando a média da capacitância específica da varredura de ida e da varredura de volta, resulta num valor de  $4,23 \mu F$  para este eletrodo. Observamos um efeito capacitivo menor para este eletrodo que para os anteriores.

No gráfico da figura 3.18, foi possível ver a relação linear entre a raiz quadrada da taxa de varredura do potencial e os picos de corrente catódicos, relação esta proposta pela equação (3.2).

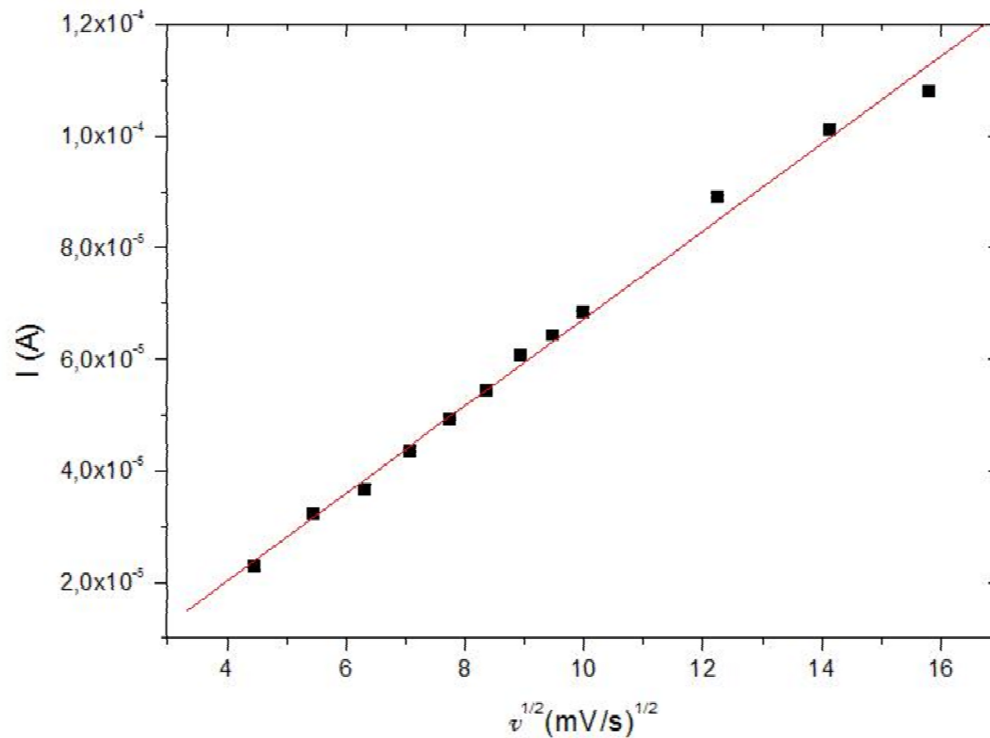


Figura 3.18: Pico de corrente catódico em função da raiz quadrada da taxa de varredura do potencial para o eletrodo de NTPM.

### 3.4.4 Eletrodo de NTPM sobre pano de carbono

A amostra utilizada no eletrodo de trabalho nesta seção foi um pano de carbono onde foram crescidos NTPM por PECVD, como descrito no capítulo anterior. No pano de carbono foi crescido uma barreira de difusão de titânio e foi depositado catalisador de Níquel.

Para mostrar o efeito dos NTC's no voltagrama cíclico, foi feita a varredura para uma configuração na qual o pano de carbono estava limpo, e outra para o pano de carbono mais os nanotubos. A comparação destes resultados estão mostrados na figura 3.19.

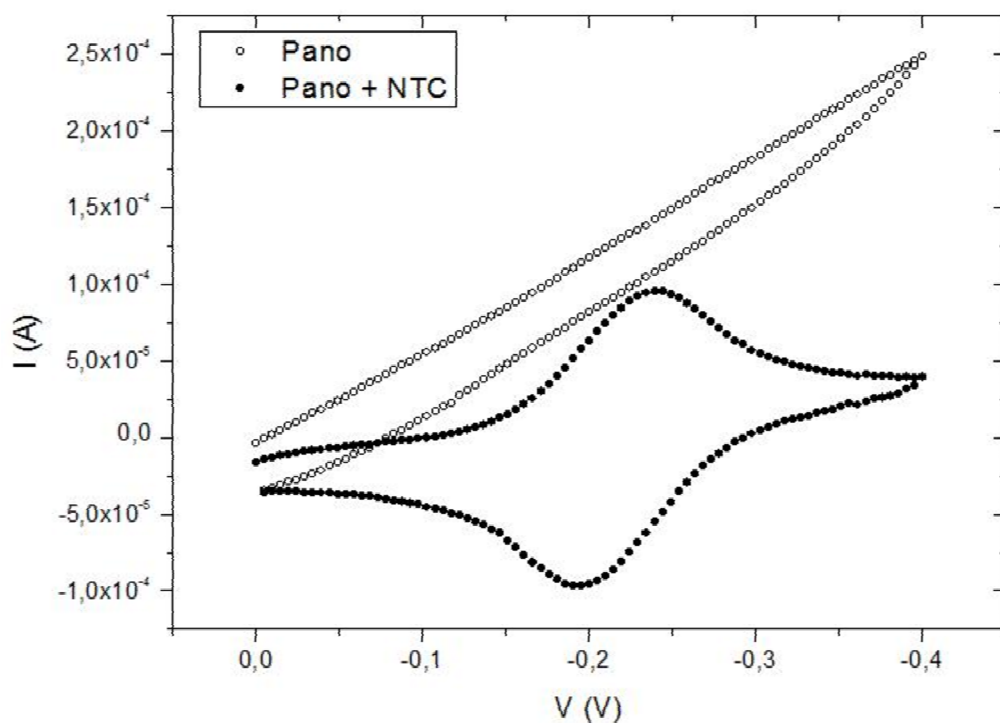


Figura 3.19: Voltograma cíclico de  $1\text{mM } K_3Fe(CN)_6$  em  $100\text{mM } KCl$ , eletrodo produzido com pano de carbono limpo e com o pano de carbono em que foi crescido os NTPM, utilizando uma taxa de varredura de  $20\text{ mV/s}$ .

Através do gráfico pode-se concluir que a varredura do eletrodo de trabalho da amostra do pano limpo não apresentou os picos de corrente característicos do par redox  $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ , este eletrodo funcionou somente como um resistor. Já na amostra do pano mais os NTPC's, vimos claramente as interações eletroquímicas do ferrocianeto.

Na figura 3.20, encontram-se os voltagramas da amostra de pano mais NTPM, para várias taxas de varredura do potencial. Novamente, observa-se a dependência da distância entre os picos de corrente e a taxa da varredura do potencial, característico de uma reação quasereversível.

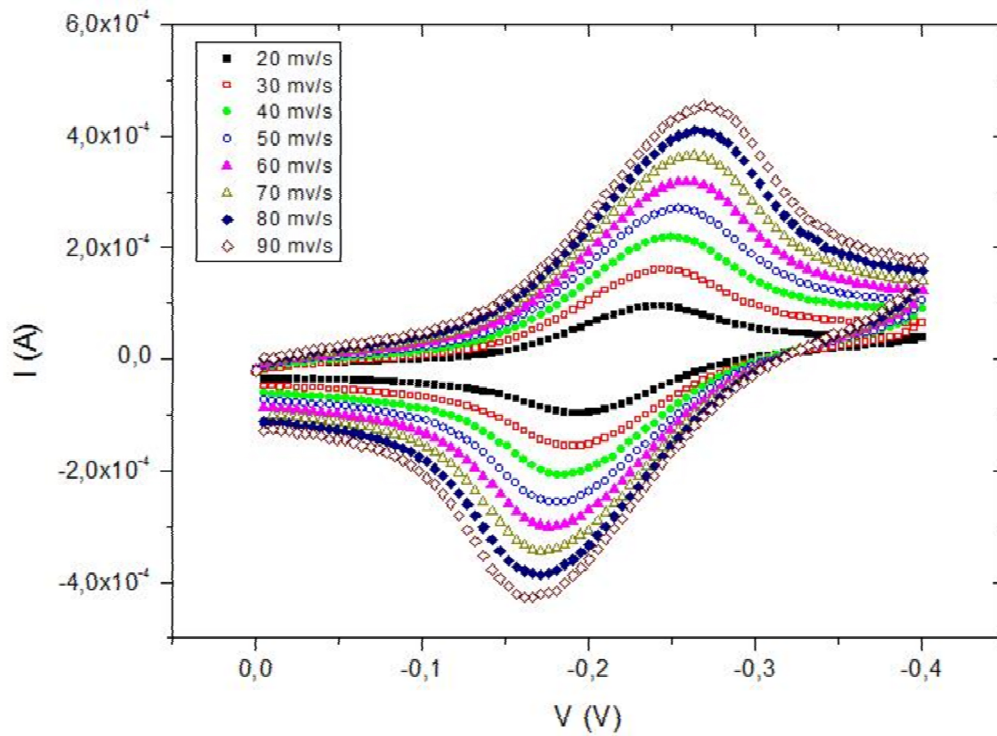


Figura 3.20: Voltograma cíclico de 1mM  $K_3Fe(CN)_6$  em 100mM KCl, eletrodo de NTPM sobre o pano de carbono para várias taxas de varredura.

Para encontrar a capacitância específica desta superfície eletrodo/solução, foi colocado, no gráfico da figura 3.21, os valores das correntes catódica e anódica, quando o potencial estava em -0,05 V em função da taxa de varredura do potencial.

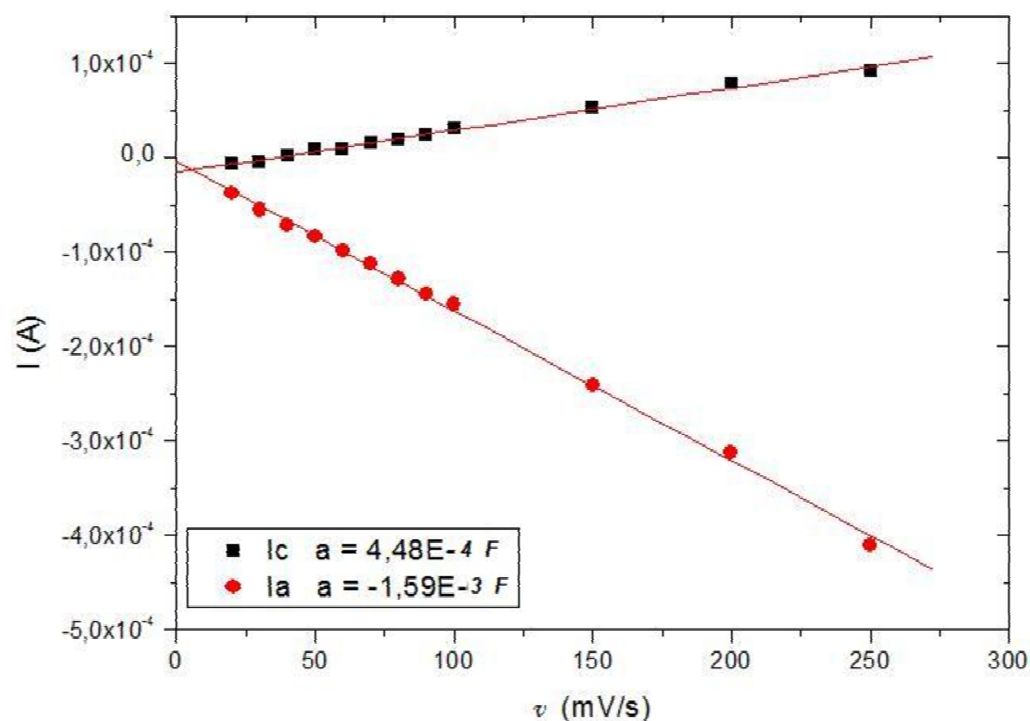


Figura 3.21: Corrente anódica e catódica no potencial  $-0,05V$  em função da taxa de varredura,  $a$  é o coeficiente angular da reta média formada pelos pontos do gráfico para o eletrodo de NTPM sobre o pano de carbono .

O coeficiente angular da reta que relaciona a corrente catódica com a taxa de varredura é igual a  $0,448mF$  e o coeficiente angular da reta que relaciona a corrente anódica com a taxa de varredura é  $-1,59mF$ . A área do eletrodo exposta à solução é a mesma de todos os eletrodos estudados até então,  $28,3mm^2$ . Logo, obteve-se uma capacitância específica de  $36\mu F/mm^2$ .

O pico de corrente catódica foi colocada como função da raiz quadrada da taxa de varredura do potencial no gráfico da figura 3.22, para verificar a proporcionalidade entre estas duas grandezas proposta pela equação (3.2).

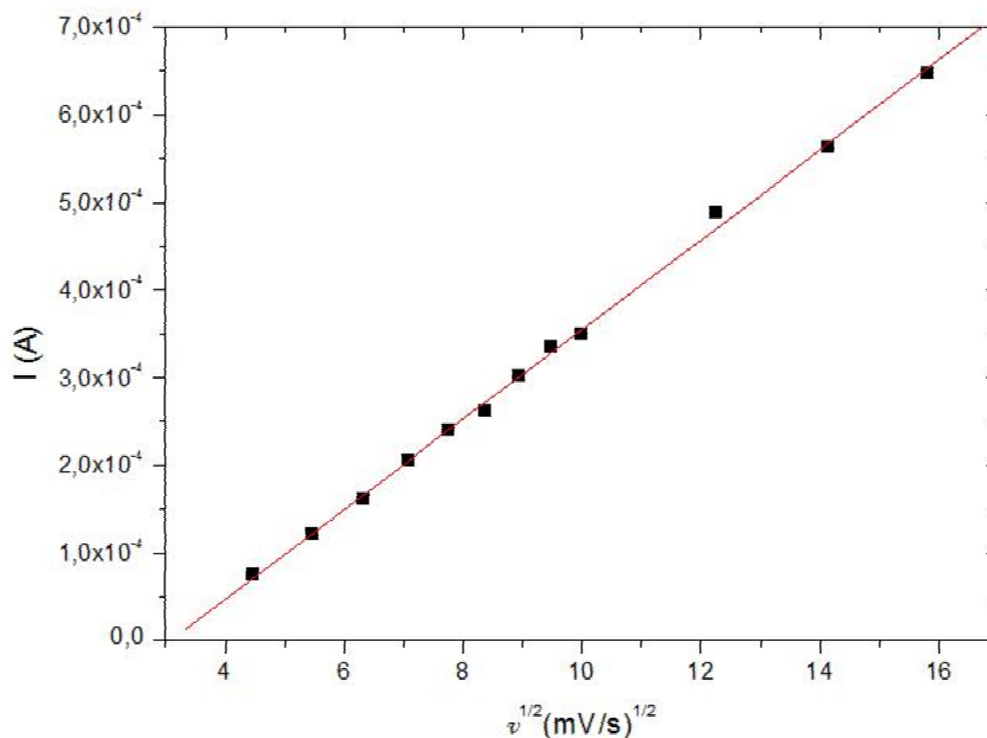


Figura 3.22: Pico de corrente catódico em função da raiz quadrada da taxa de varredura do potencial para o eletrodo de NTPM sobre o pano de carbono .

### 3.4.5 Comparação das amostras

Todas as amostras que foram produzidas neste trabalho, descritas no capítulo 2, foram caracterizadas pela técnica de voltametria cíclica, com a finalidade de estudar qual seria a configuração que melhor responderia aos estímulos numa célula eletroquímica. Porém, somente os resultados relativos a quatro tipos de amostras foram mostrados até então, pelo fato de que as outras não foram bem sucedidas ou o resultado foi parecido com alguma das que foram mostradas. Nesta seção, será feito um breve comentário sobre os resultados obtidos por todas as amostras e a comparação das que já foram apresentadas até então.

A partir das amostras crescidas pelo CVD, em que foi utilizado a cânfora como fonte de carbono, e o ferroceno como catalizador, foram produzidos eletrodos para o estudo eletroquímico. Para viabilizar a construção destes eletrodos, foram colocados pequenos substratos na zona

quente do forno, onde acontece a pirólise do carbono, para que os nanotubos crescessem sobre eles. Utilizamos os substratos metálicos ou semicondutores em que houve o crescimento dos NTC's, para produzir os eletrodos e assim submetê-los à voltametria cíclica do ferrocianeto. Os substratos utilizados foram, aço inoxidável, silício, inconel, níquel.

Para as amostras que tinham aço inoxidável como substrato, as medidas de voltametria, não foram bem sucedidas. Isto porque o aço era atacado durante a medida, contaminando a solução que ficava com uma coloração azulada na região próxima a superfície do eletrodo de trabalho que estava em contato com a mesma. Assim não foi possível fazer uma análise sistemática destas amostras. As amostras que possuíam substrato de silício não responderam às variações de potencial. Assim concluiu-se que o silício não funcionou com um bom condutor a ponto de ser usado como base para o eletrodo. As amostras com substrato de níquel não tinham os picos de corrente característicos do par redox  $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ . O melhor eletrodo obtido foi o de substrato de inconel, porém, a resposta foi muito parecida com o eletrodo da subseção 3.4.3.

A produção de nanotubos alinhados no PECVD, requer uma preparação anterior dos substratos, é necessária a deposição de uma camada de óxido que funciona como uma barreira de difusão, e em seguida a deposição de um catalizador. Na tabela 2.4, estão apresentadas todas as configurações de substratos submetidos ao PECVD.

Da mesma maneira que no CVD, as amostras que tinham aço como substrato contaminaram a solução; as amostras crescidas sobre silício não responderam às variações de potencial. Os substratos de inconel que receberam a camada de ITO como barreira de difusão apresentaram outros picos de correntes além dos característicos do par redox  $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ , ou seja, estavam acontecendo outras reações além da oxidação e redução do ferrocianeto.

No gráfico da figura 3.23, é apresentado o voltograma cíclico dos quatro eletrodos de trabalho que funcionaram, para uma taxa de varredura de 20mV/s.

Nesta última análise vimos que o eletrodo de trabalho que obteve uma melhor resposta foi o que continha a mistura de triton e nanotubos de carbono de paredes simples. Esta conclusão se deu pelo fato de que a corrente elétrica é proporcional às trocas da carga na superfície do eletrodo, e a corrente para este eletrodo foi a maior, da ordem de  $10^{-4}A$ . Portanto, já que

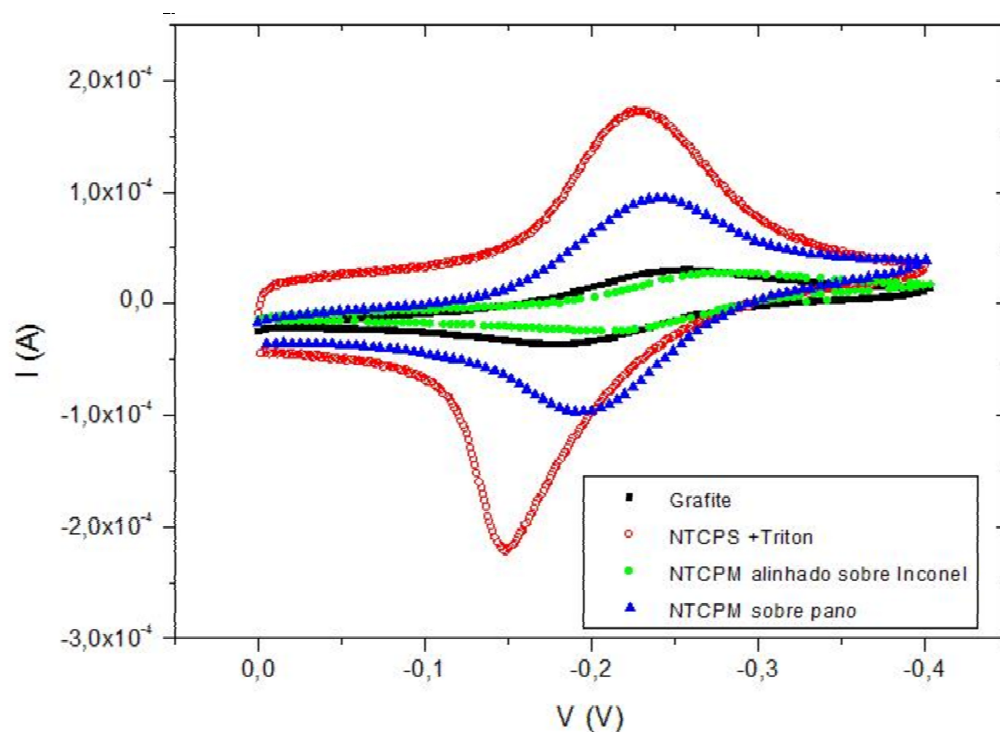


Figura 3.23: Voltograma cíclico de  $1\text{mM } K_3Fe(CN)_6$  em  $100\text{mM } KCl$ , eletrodos de trabalho estudados nesta seção.

houve mais trocas de carga para este eletrodo, pode-se dizer que a mistura de triton e NTCPS proporcionou à superfície da amostra uma maior área superficial.

A amostra produzida com o pano de carbono também mostrou bons resultados, já que pode ser visto uma área interna do ciclo presente no voltograma, muito maior que a do grafite. Isto representa que houve uma contribuição ao usar eletrodos com presença de NTC. Porém, na amostra com o substrato de inconel não foram vistas vantagens em relação ao grafite, assim para este eletrodo não houve contribuição ao usar NTC em relação ao grafite. Uma das possíveis explicações para este fato é o efeito da não penetração dos eletrólitos entre os NTC's alinhados. Pois se a solução não consegue atingir as paredes dos nanotubos há uma considerável diminuição da área superficial do eletrodo.



## 3.5 Eletrodeposição

A funcionalização dos nanotubos por meio da modificação da sua superfície com vários materiais amplia consideravelmente suas aplicações. Sua superfície pode ser modificada com metais, óxidos metálicos, moléculas orgânicas, polímeros, DNA, etc.

Neste trabalho foi realizado um estudo inicial da formação de nanopartículas de platina sobre os NTC's através da técnica de eletrodeposição. Esta seção destina-se a explicar esta técnica e a aplicação do eletrodo produzido (NTC e PT).

A síntese de partículas em escala nanométrica exige um processo de extremo controle. A deposição eletroquímica, além de oferecer este alto controle ainda possui várias outras vantagens, como: rapidez, baixo custo, alta pureza, alta taxa da deposição, possibilidade de deposição em diferentes substratos e não exige tratamento pós-deposição.

A técnica consiste numa célula eletroquímica, em que, ao aplicar um potencial controlado entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo, uma corrente é gerada e esta é proporcional à transferência de carga da solução para o eletrodo ou vice-versa.

Através de uma reação eletroquímica desse tipo, íons de platina, que se encontram numa solução eletrolítica, foram transferidos para um eletrodo baseado em nanotubos de carbono.

A transferência de carga é diretamente proporcional a quantidade de eletricidade que passou na solução. Portanto, para aumentar o transporte de carga (corrente) num processo de eletrodeposição é conveniente: melhorar a condutividade específica do banho pela adição de sais ou ácidos, aumentando assim o número de transportadores de carga; aumentar a área dos eletrodos; diminuir a distância entre os eletrodos; aumentar a temperatura que, por aumentar a mobilidade dos íons, causa um aumento da condutividade.

### 3.5.1 Experimento e Resultados

Aqui será descrita a metodologia experimental para a deposição de nanopartículas de platina nos nanotubos através de eletroquímica. Os procedimentos utilizados foram baseados na referência [39]. Primeiramente, é necessário fazer uma preparação dos nanotubos de carbono. Os nanotubos de carbono sintetizados no PECVD, apresentaram o crescimento pela base em que

as nanopartículas catalizadoras da pirolise dos NTC's estão na extremidade livre. Este primeiro tratamento recebido pelos nanotubos é justamente para retirada desta nanopartícula metálica, que está presente nos nanotubos.

Para tanto, o eletrodo de trabalho é submetido a voltametria cíclica numa solução de 2 M  $H_2SO_4$  solução aquosa saturada em  $O_2$  por 100 ciclos, o potencial varia de -0,25 a 1,3 V, numa taxa de 50 mV/s. A figura 3.24 mostra os NTC's antes e depois de passarem pelo processo do pré tratamento, podemos observar que as nanopartículas metálicas que estavam na ponta dos nanotubos já não se encontram depois do procedimento.

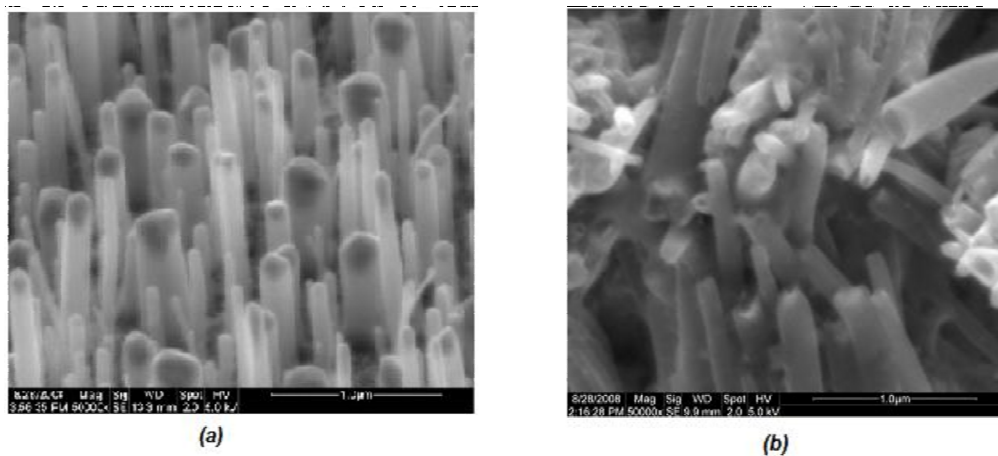


Figura 3.24: Imagens dos eletrodos crescidos no PECVD, (a) antes e (b) depois do pré-tratamento.

O eletrodo de NTC é então submetido a voltametria cíclica por 10 ciclos em 0,1 M  $H_2SO_4$  solução aquosa saturada com  $N_2$ , sob um intervalo de potencial de -0,15 a 1,3 V, numa taxa de 50 mV/s. Este procedimento tem a finalidade de aumentar a atividade eletroquímica dos NTC's em solução aquosa [40].

Em seguida é feita a eletrodeposição propriamente dita, nesta fase usa-se uma solução aquosa de 3,4 mM de  $H_2PtCl_6$  + 0,5 M de  $HCl$  solução de  $N_2$  saturado. O valor do potencial de circuito aberto dá um salto para -0,15 V durante 0,001 s, cada vez que este pulso de se repete uma quantidade de carga é depositada no eletrodo. Na figura 3.25 foram depositadas aproximadamente 130  $\mu C$ , que correspondem a 20 pulsos de potencial durante 0,001s. As

amostras foram caracterizadas no microscópio eletrônico de varredura (MEV).

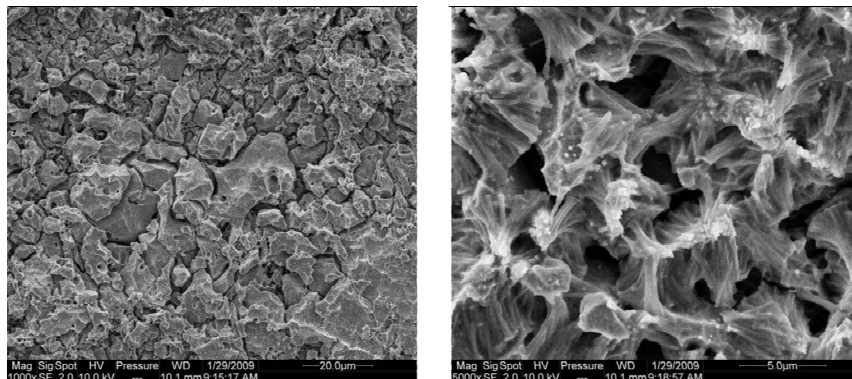


Figura 3.25: Imagens dos eletrodos crescidos no PECVD, depois de passar pela eletrodeposição da Platina. Neste eletrodo foi fornecido uma carga de  $130\mu C$ , correspondente a 20 pulsos de potencial durante 0,001s.

A partir destas imagens observamos que houve o depósito da platina, devido a formação de placas sobre os nanotubos de carbono, porém o depósito foi em grande quantidade, já que não é possível verificar as nanopartículas de Pt. Desta maneira, foi feito o depósito, em outra amostra, com uma carga menor de  $35\mu C$ , correspondente a 5 pulsos de potencial, figura 3.26. Neste caso, podem ser observados as partículas do metal, e não mais as placas como na amostra anterior. As partículas de Pt, depositam-se ao longo dos nanotubos, e até no interior dos mesmos.

Na figura 3.27, está representada a amostra que foi submetida a eletrodeposição correspondente a apenas  $15\mu C$  de Pt, 2 pulsos de potencial com duração de 0,001s cada um. Nesta imagem, a presença das nanopartículas de platina foram pouco observadas.

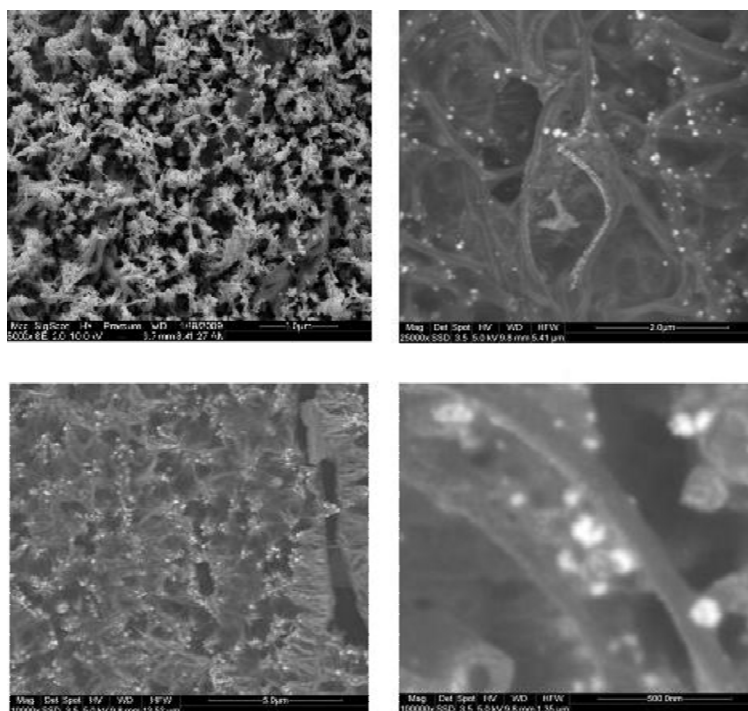


Figura 3.26: Imagens dos eletrodos crescidos no PECVD, depois de passar pela eletrodeposição da Platina. Neste eletrodo foi fornecido uma carga de  $35 \mu C$ , correspondente a 5 pulsos de potencial durante 0,001 s.

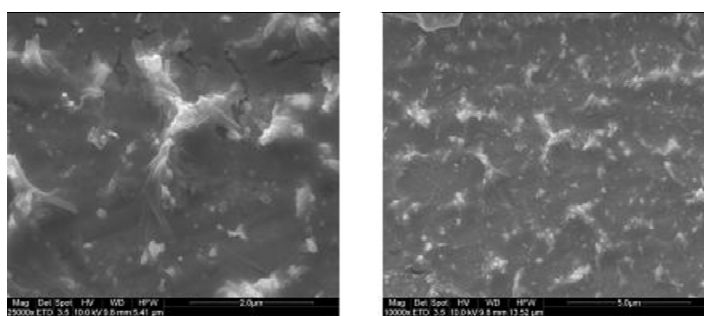


Figura 3.27: Imagens dos eletrodos crescidos no PECVD, depois de passar pela eletrodeposição da Platina. Neste eletrodo foi fornecido uma carga de  $15 \mu C$ , correspondente a 2 pulsos de potencial durante 0,001 s.

---

## Conclusões e Perspectivas

---

Este trabalho teve dois objetivos principais. O primeiro foi a síntese de nanotubos de carbono pela técnica de CVD e PECVD, visando a sua aplicação em eletrodos de dispositivos eletroquímicos. O segundo foi a análise eletroquímica dos eletrodos baseados nos materiais produzidos através da voltametria cíclica. A seguir, são apresentadas as conclusões obtidas a partir dos resultados experimentais apresentados previamente.

A partir da utilização da cânfora como fonte de carbono para a produção dos CNT's por CVD, obtivemos nanotubos de boa qualidade. Foi possível, durante a realização deste trabalho obter amostras em que os tubos chegaram a comprimentos de cerca de alguns milímetros e livres de impurezas. Houve formação de nanotubos também sobre substratos que foram colocados no interior do forno.

Utilizando a técnica de PECVD, foram crescidos nanotubos alinhados sobre diferentes substratos. As amostras obtidas a partir desta técnica também são de qualidade com um bom alinhamento, livre de impurezas e comprimento da ordem de alguns micrômetros.

Primeiramente foi feito um estudo sistemático da técnica de voltametria cíclica, utilizando como eletrodo de trabalho o grafite. Os resultados obtidos com o eletrodo de grafite serviu como base de comparação para o estudo com nanotubos de carbono. Foram analisados as seguintes amostras de nanotubos de carbono: amostra crescida no PECVD sobre substrato de INCONEL, amostra crescida no PECVD sobre o pano de carbono e um filme de NTCPS sobre aço.

Dentre os eletrodos estudados, o que continha a amostra com filme de nanotubos de carbono de paredes simples que se obteve melhor resposta aos pulsos de potencial, isto é, o voltograma

obtido foi o de maior área interna. Em seguida veio a amostra que foi crescida no pano de carbono. Já a amostra crescida em substrato de INCONEL não se mostrou eficiente em relação ao grafite. Ainda é possível a otimização da técnica de voltametria cíclica, melhorando a qualidade da célula eletroquímica, fixando a posição dos eletrodos e mantendo a célula fechada durante todo o procedimento de medida e ainda fazer a prévia funcionalização dos nanotubos de carbono.

No interior da PEMFC os nanotubos de carbono serviriam como suporte para o catalizador de platina. Assim, neste trabalho, foi feito um estudo preliminar da formação de nanopartículas de Pt sobre os eletrodos de NTC's pela técnica de eletrodeposição. Mostramos que esta técnica é viável. Nanopartículas de platina foram depositadas sobre os nanotubos de carbono, o teste foi feito para várias quantidades de carga total, quanto maior a carga pré-determinada maior a quantidade de platina depositada.

Projetos futuros já estão em pauta como melhorar a célula eletroquímica, isto é, isolá-la do ambiente externo; fazer todas as medidas em relação ao potencial de circuito aberto. Em seguida, testar se a platina está mesmo fazendo a catálise da reação de oxidação do metanol. Esta verificação pode ser também feita utilizando-se a voltametria cíclica.

---

---

## BIBLIOGRAFIA

---

- [1] Aldabó R.; *Célula combustível a hidrogênio*, Ed.Artliber, (2004).
- [2] Conway B.; *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*, Kluwer, (1999).
- [3] Frackowiak E., *Supercapacitors Based on Carbon Materials and Ionic Liquids*, J. Braz. Chem. Soc., 17(6),1074-82, (2006).
- [4] Lee, K. Zhang, J. Wang, H. Wilkinson, D. *Progress in the synthesis of carbon nanotube and nanofiber-supported Pt electrocatalysts for PEM fuel cell catalysis*, Appl. Electrochemistry, 36,507-522 (2006).
- [5] Simon P., Gogotsi Y., *Materials for Electrochemical Capacitors*, Nature Materials, 7,845-854, (2008).
- [6] McLean, Lister S., *PEM Fuel cell eletrodoes*, Journal of Power Sources,61-76, 130 (2004).
- [7] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. Obrien, R. F. Curl, and R. E. Smalley. *C-60-Buckminsterfullerene*, Nature, 318, 162163, 1985.
- [8] R. E. Smalley. *Formation and properties of C60 and the fullerenes*, National Institute of Standards and Technology, Dec. 67, 1990.
- [9] Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., P. C. Eklund, University of Pennsylvania Workshop (August 1991).
- [10] Iijima S., Nature, 354, 56 (1991).

- [11] OConnell M. J., *Carbon Nanotubes: Properties and Applications*, Ed. Taylor e Francis Group, (2006).
- [12] Saito R; Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., *Physical Properties of Carbon Nanotubes* Imperial College Press, (1998).
- [13] Inagaki, M.; *New carbons; Control of Structure and functions*, Elsevier: Amsterdam, 2000.
- [14] Richard L. McCreery, *Advanced Carbon Electrode Materials for Molecular Electrochemistry*, Chem. Rev., 108, 2646-87, (2008).
- [15] Furtado, C. A.; Souza, P. P.; Silva, G.; Matencio T.; Pernaut J.M.; *Electrochemical behavior of polyurethane ether electrolytes/carbon black composites and application to double layer capacitor* Electrochimica Acta, 46, 1629 - 1634, (2001).
- [16] Walker, P. L.; Radovic, L. R., *Chemistry and Physics of Carbon*; Dekker: New York.
- [17] Kinoshita, K. *Carbon, Electrochemical and Physicochemical Properties*, John Wiley and Sons: New York, (1988).
- [18] Tsai, M.; Yeh T.; Tsai C.; *An improved electrodeposition technique for preparing platinum and platinum-ruthenium nanoparticles on carbon nanotubes directly grown on carbon cloth for methanol oxidation*, Electrochem. Communications, 8, 1445-1452, (2006).
- [19] Wang, C.; Waje, M.; Wang, X.; Tang, J.; Haddon, R.; Yan Y.; *Proton Exchange Membrane Fuel Cells with Carbon Nanotube Based Electrodes* Nano Letters, 4, No. 2, 345-348, (2004).
- [20] Ando Y, Zhao X, Sugai T, Kumar M. *Growing Carbon Nanotubes*. Materials today, 22-29, (2004).
- [21] T. W. Ebbesen, P. M. Ajayan; *Large-scale synthesis of carbon nanotubes* ,Nature 358, 220-222 (1992)



- [22] D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. DeVries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, R. Beyers; *Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomiclayer walls*, Nature 363, 605607 (1993)
- [23] H. Dai; *Carbon nanotubes: opportunities and challenges*, Surf. Sci. 500, 218241 (2002).
- [24] Ferlauto A., De Florio D., Fonseca F., Esposito V., Muccillo R., Traversa E., Ladeira L., *Chemical Vapor Deposition of multi-walled carbon nanotubes from nickel/yttria-stabilized zirconia catalysts* Appl. Phys. A 84,271-276 (2006).
- [25] Kumar M, Ando Y. *Single-Wall and multi-wall carbon nanotubes from camphor - a botanical hydrocarbon*, Diam Rel Mater, 12 (10-11):1845-50 (2003).
- [26] Kumar M, Ando Y. *Camphor - a botanical precursor producing garden of carbon nanotubes*, Diam Rel Mater, 12 (3-7):998-1002 (2003).
- [27] Kumar M, Ando Y. *A simple method of producing aligned carbon nanotubes from an unconventional precursor - Camphor*. Chem Phys Lett, 374 (3-4) : 521-6 (2003).
- [28] Li, Y.M., Kim, W., Zhang, Y.G., Rolandi, M., Wang, D.W., and Dai, H.J., *Growth of single-walled carbon nanotubes from discrete catalytic nanoparticles of various sizes*, Journal of Physical Chemistry B 105, 1142411431, (2001).
- [29] Mukhopadhyay K., Krishna K., Sharon M., Phys. Rev. Lett., 72 3182 (1994).
- [30] Mukhopadhyay K., Sharon M., Mater. Chem. Phys., 49, 105, (1997).
- [31] Sharon M., Jain S., Kichambre P., Kumar M., Mater. Chem. Phys., 56, 284, (1998).
- [32] Bell M S, Lacerda R G, Teo K, Rupesinghe N, Amaratunga G, Milne W, *Plasma composition during plasma-enhanced chemical vapor deposition of carbon nanotubes*. Appl Physics Lett; 85(1137-39), (2004).

- [33] Chhowalla, M.; Teo, K.; Ducati, C.; Rupesinghe, N.; Amaratunga, G.; Ferrari, A.; Roy, D.; Robertson, R.; Milne, W.; *Growth process conditions of vertically aligned carbon nanotubes using plasma enhanced vapor deposition*, Journal Appl. Phys., 90, 10, (2001).
- [34] Tsai, M., Yeh T., Tsai C., *Electrodeposition of platinum-ruthenium nanoparticles on carbon nanotubes directly grown on carbon cloths for methanol oxidation* Mat. Chem. and Phis., (2007).
- [35] Kissinger, P.; Heineman, W.; *Cyclic Voltammetry*, Journal Chemical Education, 60, 9, 702-706, (1983).
- [36] Mabbott, G.; *An Introduction to Cyclic Voltammetry*, 60, 9, 697-701,(1983).
- [37] Allen J. Bard, Larry R. Faulkner, *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, 2nd ed.,JOHN WILEY SONS, INC.
- [38] R.; Ravichandran, K.; Johnson, R.; *A Cyclic Voltammetry Experiment for the Instrumental Analysis Laboratory*, 61, 9, 820-823, (1984).
- [39] Tang H.; Chen J.H.; Huang Z.P; Wang D.Z.; Ren Z.F.; Nie L.H.; Kuang Y.F; Yao S.Z.; *High dispersion and electrocatalytic properties of platinum on well-aligned carbon nanotube arrays*, Carbon 42, 191-197, 2004.
- [40] Raymundo-Piñedo E, Cazola-Amorós D, Linares-Solano A, Delpeux S, Frackowiak E, Szostak K, et AL. High surface area carbon nanotubes prepared by chemical activation. Carbon, 40,1614-7, (2002).
- [41] Bilou A., Coowar F., Contamim O., Scarbeck G., Savy M., van den Ham D., Riga J., Verbist J., J. Electroanal. Chem., 289, 189 (1990).
- [42] Bogotski V.S., Snudkin A.M., Elettrochim. Acta, 29, 757 (1984).