

NATÁLIA PEREIRA REZENDE

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE
NANOTUBOS DE CARBONO REVESTIDOS COM NANOPARTICULAS DE
ÓXIDO DE ZINCO**

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
2015

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da
Universidade Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

R467p
2015

Rezende, Natália Pereira, 1989-
Preparação e caracterização de nanocompósitos de
nanotubos de carbono revestidos com nanopartículas de
óxido de zinco / Natália Pereira Rezende. - Viçosa, MG, 2015.
xi, 67f. : il. ; 29 cm.

Orientador : Maximiliano Luis Munford.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Viçosa.
Referências bibliográficas: f.63-67.

1. Nanotecnologia. 2. Nanutubos. 3. Carbono. 4.
Revestimentos. 5. Óxido de zinco. 6. Eletrodeposição.
I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Física.
Programa de Pós-graduação em Física Aplicada. II. Título.

CDD 22. ed. 620.5

NATÁLIA PEREIRA REZENDE

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE
NANOTUBOS DE CARBONO REVESTIDOS COM NANOPARTICULAS DE
ÓXIDO DE ZINCO**

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:

Clodoaldo Irineu Levartoski de Araújo

Joaquim Bonfim Santos Mendes

Maximiliano Luis Munford

(Orientador)

*“Uma experiência nunca é um fracasso,
pois sempre vem demonstrar algo.”*

Thomas Edison

*Dedico essa dissertação a Deus, aos meus pais,
irmãos,
e ao meu namorado Jailton.*

AGRADECIMENTOS

Á Deus por mais essa conquista.

Aos meus pais, Jackson e Aparecida pelo apoio e incentivo.

Aos meus irmãos, Jackeline e Fabrício que me fazem mais feliz e me deram sobrinhas lindas.

Ao meu namorado Jailton, pelo carinho, amor, apoio em todos os momentos e por todos os domingos de manha.

As minhas amigas e irmãs de coração Viviane e Guelci.

Ao meu orientador, Max, pela paciência e ensinamentos ao longo de seis anos de trabalho conjunto.

Aos amigos do LESPA. Em especial a Juliana, pelos conhecimentos transmitidos e a duidinha Cíntia, pelas conversas descontraídas nos momentos incertos.

Ao Prof. Renê Chagas da Silva pelos ensinamentos de TEM.

Ao Prof. Sukarno Olavo Ferreira pela ajuda na operação do equipamento de XRD e interpretação dos dados.

Ao Prof. Luciano e equipe pelas medidas de Raman.

Ao Laboratório de Nanomateriais da UFMG, pelo fornecimento de nanotubos.de carbono.

A todo o corpo docente e funcionários do DPF da UFV.

A Capes pelo apoio financeiro.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	vii
RESUMO.....	x
ABSTRACT	xi
INTRODUÇÃO	1
Capítulo 1 – Revisão Teórica.....	3
1.1. Nanotubos de carbono.....	3
1.2. Óxido de Zinco.....	4
1.3. Nanocompósitos de CNT e ZnO	6
1.4. Deposição Eletroforética de CNT	7
1.5. Eletroquímica.....	8
1.5.1- Experimentos Eletroquímicos.....	8
1.5.2- Voltametria Cíclica	9
1.5.3- Eletrodeposição de ZnO sobre CNT	11
1.5.4- Capacitância da dupla-camada em sistemas eletroquímicos com potencial variando com taxa constante.	13
Capítulo 2 - Metodologia.....	17
2.1- Preparação de nanocompósitos ZnO/CNT.....	17
2.1.1- Preparação do substrato para EPD de CNT	17
2.1.2- Deposição Eletroforética de CNT	18
2.1.3- Experimentos Eletroquímicos.....	19
2.1.4- Tratamento Térmico	22
2.2- Caracterizações das amostras	23
2.2.1- Microscopia eletrônica de varredura.	23
2.2.2- Microscopia eletrônica de transmissão	23
2.2.3- Difração de Raios X	24
2.2.4- Espectroscopia Raman	25

2.2.5- Medida da capacitância dos filmes.....	25
Capítulo 3 - Resultados e Discussão	27
3.1- Voltametria Cíclica.....	27
3.1.1- Voltametria Cíclica em solução orgânica	27
3.1.2- Voltametria Cíclica em solução aquosa	29
3.2- Eletrodeposição.....	30
3.2.1- Eletrodeposição em solução orgânica.....	30
3.2.2- Eletrodeposição em solução aquosa.....	32
3.3- Caracterização morfológica das amostras	34
3.3.1- Amostras crescidas em solução orgânica	35
3.3.2- Amostras crescidas em solução aquosa	39
3.4- Caracterização estrutural dos filmes	43
3.4.1- XRD de amostras crescidas em solução.....	44
orgânica.....	44
3.4.2- XRD de amostras crescidas em solução aquosa.....	48
3.4.3- Comparação entre espectros de RDX de amostras crescidas em diferentes soluções	50
3.4.4- Espectroscopia Raman	51
3.5. Capacitância dos filmes.....	53
3.5.1- Capacitância de amostras crescidas em solução orgânica.....	55
3.5.2- Capacitância de amostras crescidas em solução aquosa.....	58
Capítulo 4 -Conclusões e Perspectivas	61
Bibliografia.....	63

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1- Estruturas do grafeno, nanotubo de parede única (SWNT) e nanotubo com paredes múltiplas (MWNT) (adaptado de [12]).	3
Figura 1.2- Estrutura cristalina do ZnO, esferas claras e escuras representam os átomos de Zn e O respectivamente: (a) sal de rocha, (b) blenda de zinco, (c) wurtzita. (figura extraída de [7]).	4
Figura 1.3- Parâmetros de rede da fase wurtzita do óxido de zinco (figura extraída de [17]).	
Figura 1.4- Esquema do aparato experimental utilizado na deposição Eletroforética.	8
Figura 1.5- Célula eletroquímica conectada à um potenciostato.	9
Figura 1.6- Sentido da varredura de potencial aplicada no eletrodo de trabalho durante uma voltametria cíclica.	10
Figura 1.7- Voltamograma cíclico típico (adaptado de [37]).	11
Figura 1.8- Representação de um transiente de corrente típico [37].	12
Figura 1.9- Representação do eletrodo de trabalho imerso e no eletrólito em termos dos elementos de um circuito RC.	13
Figura 1.10- Gráfico da corrente em função do tempo em um circuito RC, cuja voltagem varia com taxa constante v (adaptado de [33]).	14
Figura 1.11- Voltametria Cíclica com diferentes velocidades de varredura para análise da capacitância de um eletrodo.	15
Figura 1.12- Gráfico da corrente de saturação em função da taxa de varredura. A linha contínua corresponde a linearização realizada para cálculo do coeficiente linear que fornece a capacitância dos filmes.	16
Figura 2.1- Procedimento para montagem do eletrodo de trabalho.	
Figura 2.2- Montagem utilizada para EPD de Nanotubos de Carbono: (a) célula de EPD; (b) fonte de tensão conectada ao software.	19
Figura 2.3- Célula eletroquímica utilizada nos experimentos.	20
Figura 2.4- Aparato experimental para realização das medidas eletroquímicas em temperatura controlada.	21
Figura 2.5- Forno utilizado para o tratamento térmico dos nanocompósitos ZnO/CNT.	22
Figura 2.6- Esquema da montagem experimental simplificada para a realização das medidas de difração de raios-X com geometria θ - 2θ .	24

Figura 3.1- Comparação de voltamogramas em solução orgânica para substrato de aço inox e CNT.....	28
Figura 3.2- Comparação de voltamogramas em solução aquosa para substrato de aço inox e CNT/aço inox.....	29
Figura 3.3- Transientes de corrente de amostras crescidas em solução orgânica com diferentes E_{Dep} e $Q_{Lim} = -250$ mC.....	31
Figura 3.4- Transientes de corrente para amostras crescidas em solução orgânica com $E_{Dep} = -1,5$ V e diferentes Q_{Lim}	32
Figura 3.5- Transientes de corrente de amostras crescidas em solução aquosa com diferentes E_{Dep} e $Q_{Lim} = -250$ mC.....	33
Figura 3.6- Transientes de corrente para amostras crescidas em solução aquosa com $E_{Dep} = -0,9$ V e diferentes valores de Q_{Lim}	34
Figura 3.7- Imagens de microscopia de um filme de CNT obtido através da técnica de EPD: a) imagem de SEM; b) imagem de TEM.....	35
Figura 3.8- Imagens de SEM de amostras crescidas em solução orgânica com $Q_{Lim} = -250$ mC: a) amostra crescida em $E_{Dep} = -1,0$ V; b) amostra crescida em $E_{Dep} = -1,4$ V; c) amostra crescida em $E_{Dep} = -1,5$ V.....	36
Figura 3.9-Imagens de SEM de amostras crescidas em solução orgânica com $E_{Dep} = -1,5$ V e diferentes Q_{Lim} : a) $Q_{Lim} = -10$ mC, b) $Q_{Lim} = -50$ mC heterogênea c) $Q_{Lim} = -50$ mC e d) $Q_{Lim} = -100$ mC.....	37
Figura 3.10- Imagens de TEM de pontos dois diferentes de uma amostra crescida em solução orgânica com $E_{Dep} = -1,5$ V e $Q_{Lim} = -100$ mC.....	39
Figura 3.11- Imagens de SEM de amostras crescidas em solução aquosa com $Q_{Lim} = -100$ mC. Imagens a, b, c corresponde aos potenciais de deposição $-0,9$ V, $-1,0$ V e $-1,3$ V, respectivamente.....	40
Figura 3.12 - Imagens de TEM de dois diferentes pontos de uma amostra crescida em solução aquosa com $E_{Dep} = -0,9$ V e $Q_{Lim} = -100$ mC.....	41
Figura 3.13- Imagens de SEM de amostras crescidas em solução aquosa com $E_{Dep} = -0,9$ V: a) $Q_{Lim} = -10$ mC; b) $Q_{Lim} = -50$ mC c) $Q_{Lim} = -250$ mC.....	42
Figura 3.14- Imagens de TEM de dois diferentes pontos de uma amostra crescida em solução aquosa com $E_{Dep} = -0,9$ V e $Q_{Lim} = -10$ mC.....	43
Figura 3.15- Espectros de XRD de amostras crescidas em diferentes potenciais e mesma Q_{Lim} ;.....	45
Figura 3.16- a) Picos normalizados em relação ao plano (101) para amostras $-1,4$ V e $-1,5$ V com $Q_{Lim} = -250$ mC; b) Planos cristalinos (100), (002) e (101) para um cristal com rede hexagonal.....	46

Figura 3.17- Espectros de XRD de amostras crescidas em $E = -1,5V$ com diferentes Q_{Lim} . Os picos normalizados em relação ao plano (101).	47
Figura 3.18- Espectros de amostras crescidas em solução aquosa com diferentes E_{Dep} e mesma $Q_{Lim} = -100$ mC;	48
Figura 3.19- Espectros normalizados em relação ao pico (101) para amostras crescidas em solução aquosa com diferentes potenciais e mesmo valor de Q_{Lim} . .	49
Figura 3.20- Espectros de XRD com picos normalizados em relação ao plano (101) de amostras crescidas em solução aquosa com $E_{Dep} = -0,9V$ e diferentes valores de Q_{Lim}	50
Figura 3.21- Comparação do espectro de XRD de amostras com $Q_{Lim} = -250$ mC crescidas em diferentes soluções.	51
Figura 3.22- a) Espectro Raman de uma amostra crescida em solução orgânica com $E_{Dep} = -1,5V$ e $Q_{Lim} = -250$ mC: b) zoom enfatizando à presença da banda D'; c) zoom da região que compreende os picos característicos do ZnO	52
Figura 3.23- Espectro Raman de nanocompósitos ZnO/CNT crescidos em solução aquosa com $E_{Dep} = -0,9$ V e $Q_{Lim} = -250$ mC. b) zoom enfatizando à presença da banda D'; c) zoom da região que compreende os picos característicos do ZnO.	53
Figura 3.24- Voltametrias Cíclicas com diferentes velocidades de varredura para CNT em solução 1 M de Na_2SO_4	54
Figura 3.25- Gráfico da corrente de saturação em função da taxa de varredura para os filmes de CNT.	55
Figura 3.26- Voltametrias cíclicas com diferentes taxas de varredura em solução 1 M Na_2SO_4 para amostras crescidas via solução orgânica com $E_{Dep} = -1,5$ V e diferentes valores de Q_{Lim}	57
Figura 3.27- Gráfico da capacitância em função da quantidade de ZnO depositado via solução orgânica com $E_{Dep} = -1,5V$	58
Figura 3.28- Voltametrias cíclicas com diferentes taxas de varredura em solução 1 M de Na_2SO_4 para amostras crescidas via solução aquosa em $-0,9V$ e diferentes Q_{Lim}	59
Figura 3.29- Gráfico da capacitância de filmes crescidos em função da quantidade de ZnO depositado via solução aquosa com $E_{Dep} = -0,9$ V	60

RESUMO

REZENDE, Natália Pereira, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, Fevereiro de 2015. **Preparação e caracterização de nanocompósitos de nanotubos de carbono revestidos com nanopartículas de óxido de zinco.** Orientador: Maximiliano Luís Munford. Coorientadores: Sukarno Olavo Ferreira, Renê Chagas da Silva.

Neste trabalho foram preparados e caracterizados nanocompósitos de nanotubos de carbono (CNT) revestidos com nanopartículas de óxido de zinco (ZnO/CNT). Diversos estudos realizados mostram que filmes de ZnO/CNT podem ser aplicados em geradores piezoelétricos flexíveis, supercapacitores, biosensores de peróxido de hidrogênio, dentre outros. No presente trabalho, estudou-se a potencialidade de empregar esses filmes em supercapacitores. A preparação dos nanocompósitos foi dividida em etapas. Inicialmente filmes de nanotubos de carbono foram depositados via deposição eletroforética sobre o substrato. Posteriormente, para recobrir os nanotubos com ZnO utilizou-se a técnica de eletrodeposição. Após a obtenção dos nanocompósitos de ZnO/CNT, algumas dessas amostras passaram por uma terceira etapa correspondente ao tratamento térmico. Dois eletrólitos diferentes foram empregados na eletrodeposição de ZnO sobre CNT. Um deles contendo 0,1 M ZnCl_2 e 0,5M NaClO_4 em DMF e o outro constituído apenas de 0,05 M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ dissolvido em água. A morfologia dos nanocompósitos obtidos foi analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM, *Scanning Electron Microscopy*) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM, *Transmission electron Microscopy*). As imagens de SEM mostram que os nanotubos foram uniformemente recobertos pelas nanopartículas de ZnO. Verificou-se nas imagens de TEM que de fato o ZnO cresce sobre as paredes externas dos tubos. Para determinar a composição e estrutura dos depósitos utilizou-se a técnica de Difração de Raios-X (XRD, *X-ray Diffraction*) e Espectroscopia Raman. Essas técnicas confirmaram a presença da fase wurtzita do ZnO eletrodepositado sobre os nanotubos. Não há diferenças significativas nas amostras antes e após tratamento térmico. O comportamento capacitivo foi estudado através de Voltametria Cíclica.

ABSTRACT

REZENDE, Natália Pereira, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2015. **Preparation and characterization of coating zinc oxide nanoparticles on carbon nanotubes nanocomposite.** Adviser: Maximiliano Luis Munford. Co-advisers: Sukarno Olavo Ferreira, René Chagas da Silva.

In this work were prepared and characterized nanocomposite coating ZnO on carbon nanotubes (ZnO/CNT). Several of researches show that ZnO/CNT films can be applied in flexible piezoelectric generators, supercapacitors, hydrogen peroxide biosensor, among others. In the present work, application of these films as supercapacitors was studied. The production of the nanocomposite was divided in steps, firstly, CNT films were deposited on substrates using electrophoretic deposition, next electrodeposition technique was used for coating the nanotubes with zinc oxide, obtaining ZnO/CNT nanocomposites. Some of these samples were submitted to step three, annealing. Two different electrolytes were employed in electrodeposition of ZnO on CNT. One of these containing 0.1 M ZnCl_2 and 0.5 M NaClO_4 in DMF and the other consisting of 0.05 M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ dissolved in water. The nanocomposite morphology was studied by Scanning Electron Microscopy and Transmission Electron Microscopy. The SEM images show that the nanotubes were uniformly covered by nanoparticles. The TEM images confirm that the ZnO grows on the tube external walls. Structural characterizations were performed using X-ray diffraction and Raman Spectroscopy. These techniques confirm the presence of ZnO wurtzite phase on CNT. There are not significant differences the samples before and after annealing. The capacitive behavior was achieved by cyclic voltammetry.

INTRODUÇÃO

O objetivo deste trabalho é preparar e caracterizar nanocompósitos de nanotubos de carbono revestidos com nanopartículas de óxido de zinco. Os nanotubos de carbono (CNTs-*Carbon Nanotubes*) tem atraído considerável atenção devido à sua estrutura, características mecânicas e propriedades elétricas únicas [1]. Os CNTs possuem grande área superficial e estabilidade química. Além disso, é possível recobri-los com nanopartículas, cujas propriedades são totalmente distintas. Diversos óxidos metálicos têm sido depositados na superfície dos nanotubos, tais como TiO_2 [2], Cu_2O [3], NiO [4], Fe_3O_4 [5] e ZnO [6]. Entre esses óxidos semicondutores, o óxido de zinco têm despertado muita atenção devido as suas propriedades físico-químicas, eletrônicas e optoeletrônicas. Este óxido possui um *gap* direto de aproximadamente 3,37 eV [7], o que permite a sua aplicação em células solares, dentre outros dispositivos ópticos. O ZnO apresenta ainda alta estabilidade química, é piroelétrico e piezoelétrico [8].

Neste trabalho foram preparados e caracterizados filmes de nanocompósitos de nanotubos de carbono recobertos com nanopartículas de óxido de zinco (ZnO/CNT), suportados em substrato de aço inox. Diversos estudos realizados mostram que os filmes de ZnO/CNT podem ser aplicados em geradores piezoelétricos flexíveis [9], supercapacitores [6, 10], e biossensores de peróxido de hidrogênio baseados em hemoglobina imobilizada nestes nanocompósitos [11].

A produção dos nanocompósitos foi realizada no Laboratório de Eletrodeposição de Películas e Superfícies Avançadas (LESPA) do Departamento de Física da UFV. Primeiramente, os filmes finos de nanotubos de carbono foram depositados através de Deposição Eletroforética (EPD- *Electrophoretic Deposition*) sobre o substrato. Posteriormente estes filmes de CNTs foram revestidos com nanopartículas de ZnO via eletrodeposição. Nesta etapa, variou-se os parâmetros de deposição e verificou-se as implicações nas características dos nanocompósitos. Alguns filmes de ZnO/CNT obtidos passaram por uma terceira etapa que consiste no tratamento térmico.

Para determinar a morfologia e composição das amostras de ZnO/CNT serão utilizadas as técnicas experimentais de microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão, difração de raios-X (XRD, *X-ray diffraction*) e espectroscopia Raman. O comportamento eletroquímico será analisado através da técnica de voltametria cíclica.

Esta dissertação foi estruturada em quatro capítulos. O primeiro capítulo corresponde a uma revisão teórica sobre as propriedades dos CNT e ZnO e das técnicas utilizadas na preparação dos filmes finos de nanocompósitos deste trabalho. No segundo capítulo é discutida a metodologia utilizada na obtenção e caracterização dos nanocompósitos. Posteriormente, são discutidos os resultados obtidos. No último capítulo são apresentadas as conclusões e perspectivas sobre este trabalho.

Capítulo 1 – Revisão Teórica

1.1. Nanotubos de carbono

Os nanotubos de carbono são formados por uma monocamada de átomos de carbono, com estrutura do grafeno enroladas em forma de tubo, figura 1.1. Esta estrutura do grafeno é constituída por um arranjo de átomos de carbono com hibridização do tipo sp^2 , dispostos numa rede hexagonal [1]. Os CNT que são compostos de uma única folha de grafeno recebem o nome de nanotubos de parede única (SWNT, *Single-wall Carbon Nanotube*), enquanto aqueles que são formados de vários tubos concêntricos são chamados de nanotubos com paredes múltiplas (MWNT, *Multi-wall Carbon Nanotube*). No presente trabalho foram empregados apenas MWNTs, fornecidos pelo laboratório de nanomateriais da UFMG.

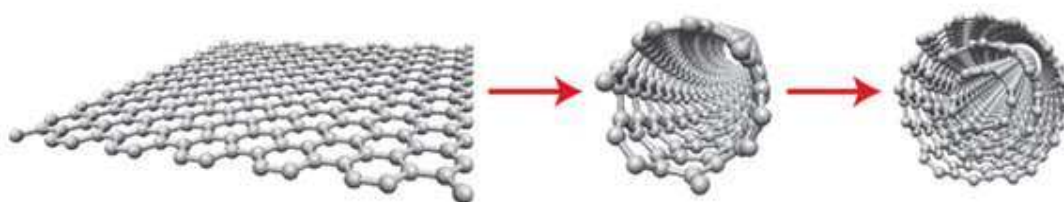


Figura 1.1- Estruturas do grafeno, nanotubo de parede única (SWNT) e nanotubo com paredes múltiplas (MWNT) (adaptado de [12]).

Em 1991, Sumio Iijima apresentou as primeiras imagens de microscopia eletrônica de transmissão de um nanotubo MWNT. A existência de SWNT foi comprovada dois anos depois, em um trabalho subsequente de Iijima [1]. Desde então, os CNT têm sido amplamente estudados devido as suas propriedades únicas, como alta condutividade térmica e elétrica, alta maleabilidade, alta resistência mecânica e área superficiais elevadas [13, 14, 15].

As propriedades fundamentais dos nanotubos variam de acordo com a orientação cristalográfica da estrutura do grafeno em relação à direção de crescimento do nanotubo, o que define sua quiralidade. De acordo com esta característica os CNT podem apresentar comportamento metálico ou semiconductor. Normalmente os MWNTs possuem várias folhas de grafeno de quiralidades distintas e apresentam propriedades semelhantes a um metal [16].

1.2. Óxido de Zinco

O ZnO pode apresentar estrutura cristalina do tipo wurtzita, blenda de zinco ou sal de rocha, ilustradas na figura 1.2. Porém somente a fase wurtzita é termodinamicamente estável em condições ambientais [7]. Esta fase do óxido de zinco corresponde a uma estrutura hexagonal, onde cada átomo de zinco na célula unitária está no centro de um tetraedro, distorcido, ligado à outros quatro átomos de oxigênio [17].

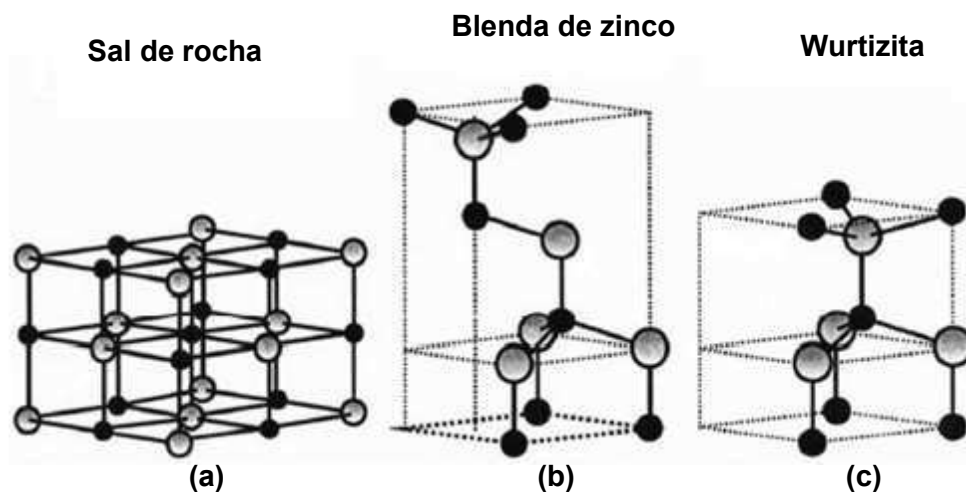


Figura 1.2- Estrutura cristalina do ZnO, esferas claras e escuras representam os átomos de Zn e O respectivamente: (a) sal de rocha, (b) blenda de zinco, (c) wurtizita. (figura extraída de [7])

A célula unitária da fase wurtzita é representada por dois parâmetros de rede externos: o plano basal ($a=3,252 \text{ \AA}$) e o plano uniaxial ($c= 5,206 \text{ \AA}$), e um parâmetro interno u , que corresponde às posições dos átomos de Zn e O em relação ao eixo z . Estes parâmetros estão indicados na figura 1.3 [17].

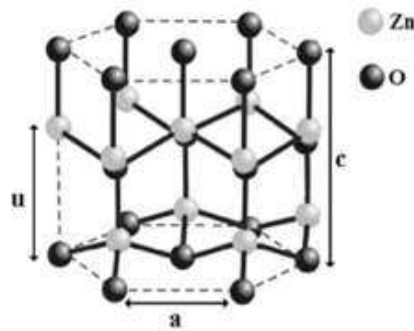


Figura 1.3- Parâmetros de rede da fase wurtzita do óxido de zinco (figura extraída de [17])

As equações (1.1) e (1.2) a seguir fornecem a constante interna u e o volume V , respectivamente, em função dos parâmetros externos a e c [7].

$$u = \frac{1}{4} + \left(\frac{c^2}{3a^2} \right) \quad (1.1)$$

$$V = \left(\frac{\frac{1}{32}}{2} \right) \cdot a^2 c \quad (1.2)$$

O óxido de zinco é um interessante semicondutor devido às suas propriedades eletrônicas e optoeletrônicas. É um semicondutor intrínseco do tipo n , possui um *gap* direto de aproximadamente 3,37 eV em temperatura ambiente [1] e é estável quimicamente [18]. Estas propriedades eletrônicas e estruturais são importantes para a aplicação em dispositivos óptico-eletrônicos [19], células solares [20], biosensores [21], sensores de pH [22] e diodos [23]. Filmes finos de ZnO podem ser preparados sobre uma grande variedade de substratos por meio de diversas técnicas de deposição [17].

1.3. Nanocompósitos de CNT e ZnO

Os nanocompósitos compõem uma classe de materiais onde duas ou mais substâncias associadas passam a apresentar propriedades únicas, que não são observadas em cada um de seus constituintes separadamente. Ao menos uma dessas substâncias deve possuir uma de suas dimensões em escala nanométrica [24]. Estes materiais apresentam grande potencial de aplicação tecnológica em diversas áreas. Por isso é de extrema importância produzir e caracterizar estes materiais [25].

Vários trabalhos reportam a aplicação de CNT em capacitores eletroquímicos, também chamados de supercapacitores, devido a sua grande área superficial. Neste tipo de dispositivo o armazenamento de energia ocorre eletrostaticamente devido ao acúmulo de cargas na interface eletrodo/eletrólito. Além disso, há acúmulo de energia eletroquímica através de reações reversíveis nessa interface, conhecida como pseudo-capacitância. Quando os CNT são recobertos com partículas de óxidos metálicos, formando assim um nanocompósito, é possível aumentar a capacitância total do eletrodo por meio da contribuição da pseudo-capacitância desse óxido [26]. Medidas realizadas por Yanping Zhang e seu grupo mostram que a capacitância específica de eletrodos constituídos apenas por nanotubos é igual a 182.4 F/g. Porém ao recobri-los com ZnO, verifica-se uma capacitância específica igual a 323.9 F/g, ou seja há um aumento de cerca de 1,78 vezes em comparação ao eletrodo contendo apenas CNT [6].

O interesse principal do presente estudo está na obtenção de nanocompósitos compostos por CNT e ZnO através de duas etapas. A primeira consiste na deposição eletroforética de nanotubos e a segunda corresponde à eletrodeposição de ZnO sobre os CNT. A técnica de EPD é vantajosa por ser possível obter filmes de CNT uniformes, com boa homogeneidade microscópica, cuja espessura pode ser previamente controlada [27]. A eletrodeposição é muito interessante por apresentar diversos parâmetros variáveis, como a concentração dos reagentes, controle

de corrente ou potencial e temperatura dos experimentos [28]. Através do ajuste desses parâmetros consegue-se partículas homogêneas nanocristalinas de ZnO [28, 29]. Essas técnicas serão discutidas nas próximas seções.

1.4. Deposição Eletroforética de CNT

Para a obtenção dos filmes finos de CNT sobre aço inox foi empregada a técnica de deposição eletroforética. A figura 1.4 apresenta um esquema de uma célula de EPD, constituída por dois eletrodos mergulhados em uma suspensão. O eletrodo onde é formado o depósito recebe o nome de eletrodo de trabalho (WE- *Working Electrode*). O segundo eletrodo, responsável por fechar o circuito é chamado de contra-eletrodo (CE-*Counter Electrode*). O processo de deposição eletroforética consiste em aplicar um potencial entre os dois eletrodos, gerando um campo elétrico dentro da solução. Partículas carregadas presentes na suspensão irão deslocar-se em direção ao WE, devido à ação desse campo. Ao se aproximarem deste eletrodo sofrem aglutinação, formando então o depósito [30].

A deposição eletroforética é usualmente empregada na preparação de filmes cerâmicos, nanopartículas metálicas e poliméricas sobre substratos e também para a obtenção de filmes finos de nanotubos de carbono [31, 32]. Essa técnica apresenta simples implementação em comparação aos outros métodos de crescimento, além de permitir o controle prévio da composição química dos depósitos. Para obter os filmes finos de CNT, via EPD, é necessário preparar uma suspensão de nanotubos e adicionar algum composto químico que confira cargas a estes, para que possam se deslocar em direção ao eletrodo e formar depósito. Iodo foi utilizado para conferir carga as CNT, como será discutido mais detalhadamente na metodologia.

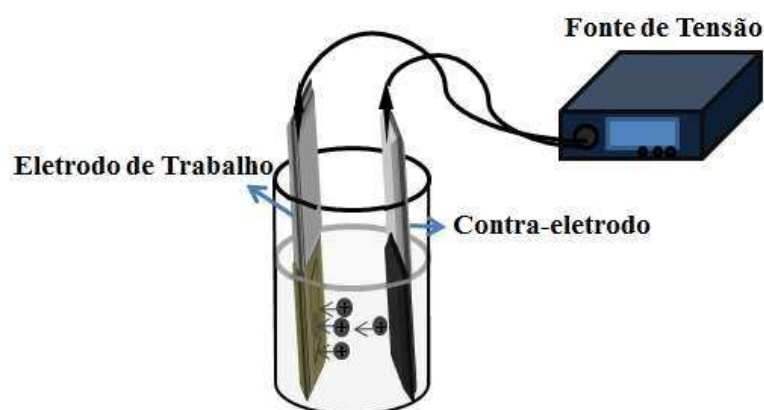


Figura 1.4- Esquema do aparato experimental utilizado na deposição Eletroforética.

1.5. Eletroquímica

A eletroquímica compreende o estudo de fenômenos químicos e elétricos. A maior parte desses estudos concentra-se em mudanças químicas causadas pela passagem de corrente elétrica ou a produção de energia elétrica pelas reações químicas [33]. Através desses processos é possível, por exemplo, estudar as propriedades eletroquímicas da interface eletrodo-eletrólito, procedimento conhecida como voltametria cíclica. Além disso, pode-se depositar partículas em escala manométrica utilizando a técnica de eletrodeposição. Nas seções a seguir são discutidas as técnicas eletroquímicas utilizadas neste trabalho e o aparato experimental necessário.

1.5.1- Experimentos Eletroquímicos

Experimentos eletroquímicos controlados são realizados em uma célula eletroquímica de três eletrodos imersos em um eletrólito e conectados ao potenciostato, conforme mostrado na figura 1.5. A finalidade do potenciostato é aplicar um potencial ou corrente constante no eletrodo de

trabalho. Nestes experimentos além do eletrodo de trabalho e do contra eletrodo, existe um eletrodo de referência (RE- *Reference Electrode*), cujo potencial é mantido fixo em relação à solução. Este eletrodo tem a função de medir o potencial do eletrodo de trabalho em relação à solução [16, 34].

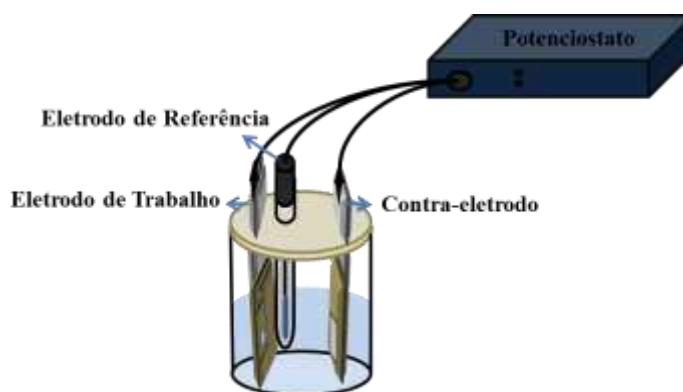


Figura 1.5- Célula eletroquímica conectada à um potenciostato.

Os processos eletroquímicos que podem ocorrer na interface eletrodo/eletrólito são chamados de faradaicos e não-faradaicos. Processos faradaicos são reações nas quais ocorre transferência de elétrons através da interface eletrodo-eletrólito. Já nos processos não-faradaicos, não há transferência eletrônica, ocorrendo acúmulo de carga nessa interface [33].

No presente trabalho foram utilizadas duas técnicas eletroquímicas, a voltametria cíclica e a eletrodeposição potenciostática.

1.5.2- Voltametria Cíclica

A voltametria consiste em aplicar uma varredura linear de potencial à célula eletroquímica e medir a corrente que flui através dela em função deste potencial. O gráfico resultante I versus E é chamado de voltamograma. Se a varredura inicia-se em um potencial E_i até E_f e depois de um tempo retorna para E_i , conforme mostrado na figura 1.6, a voltametria recebe o nome de voltametria cíclica (CV, *Cyclic Voltammetry*). Dentre outras informações, esta técnica permite a identificação dos potenciais onde ocorrem as reações de interesse no eletrodo de trabalho [35].

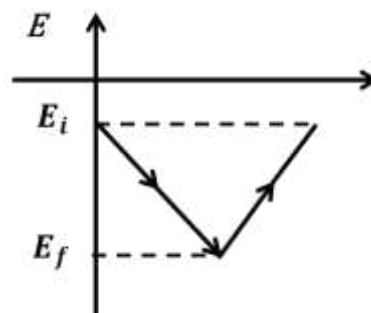
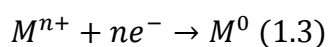
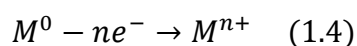


Figura 1.6- Sentido da varredura de potencial aplicada no eletrodo de trabalho durante uma voltametria cíclica.

Na figura 1.7 é mostrada a representação de uma curva de voltametria típica do crescimento de um material diferente do substrato utilizado, por exemplo partícula metálica em substrato semiconductor. A varredura inicia-se em um valor de potencial no qual não ocorre nenhuma reação (E_i). Então varia-se o potencial para regiões mais negativas ($E_i \rightarrow E_f$). Ao atingir o potencial característico de redução dos íons presentes (M^{n+}) na solução, dado pela equação 1.3, ocorre o disparo de corrente catódica. Caso o fornecimento de íons seja menor que a taxa de redução dos íons M^{n+} , processo limitado por difusão, ocorre uma diminuição da corrente até um valor estacionário. Sendo assim surge um pico de corrente catódica, conhecido como pico de redução. Este pico é proporcional à concentração deste composto e depende da velocidade de varredura que é realizada a voltametria.



Ao inverter o sentido da varredura ($E_f \rightarrow E_i$), caso a reação seja reversível, a espécie depositada (M^0) será removida do substrato [35], equação 1.4.



este caso, como o material depositado é diferente do substrato, na varredura de ida é necessário uma maior energia para formação de núcleos de crescimento no substrato em comparação a varredura de volta. Deste modo, nessa voltametria verifica-se um laço de nucleação [36].

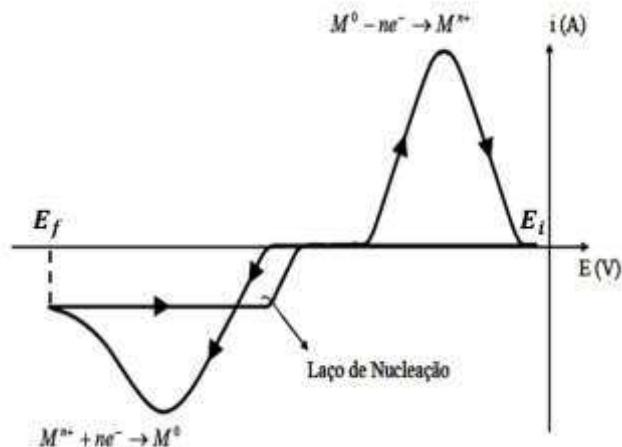


Figura 1.7- Voltamograma cíclico típico (adaptado de [37]).

1.5.3- Eletrodeposição de ZnO sobre CNT

Os CNTs foram recobertos com ZnO através da técnica de eletrodeposição. Assim como a EPD, a eletrodeposição é interessante devido à sua relativa simplicidade em comparação a outras técnicas de crescimento. Na eletrodeposição potencioestática aplica-se um potencial fixo no eletrodo de trabalho suficiente para promover a redução dos íons e conseqüentemente a deposição. A corrente que flui através da célula é medida em função do tempo. Durante esse experimento, o potenciostato mantém uma diferença de potencial constante entre o WE e RE através do controle da diferença de potencial entre WE e CE [36]. O gráfico resultante I versus t é chamado de transiente de corrente.

Através da integração do transiente de corrente é possível obter a quantidade de carga elétrica que atravessa a interface eletrodo/eletrólito, equação 1.5.

$$Q = \int i(t) dt \quad (1.5)$$

Considerando que a única reação eletroquímica envolvida no processo é a redução dos íons de interesse na superfície do eletrodo, esta carga é

proporcional à quantidade de material depositado (m) e pode ser calculada pela lei de Faraday [33], equação 1.6.

$$m = \frac{MQ}{nF} \quad (1.6)$$

Onde M é a massa molar, n corresponde ao número de elétrons envolvidos na reação e F a constante de Faraday.

Além disso, analisando a curva i versus t , podem-se obter informações sobre os estágios de formação e crescimento do depósito. A Figura 1.8 apresenta um transiente típico obtido durante o crescimento de filmes finos sobre um substrato de composição diferente destes filmes, em um regime limitado por difusão. É possível identificar duas etapas distintas neste gráfico: a da nucleação e crescimento do depósito. O pico de nucleação surge porque durante a formação dos primeiros núcleos no substrato há um aumento da área eletroativa para a transferência de elétrons, causando um aumento do módulo da corrente [36]. Nesta etapa, a concentração de íons próximos ao eletrodo é maior, isso também justifica o aumento de i . À medida que esses íons vão sendo consumidos, a reação passa a ser limitada pela difusão, portanto a corrente diminui até atingir um valor estacionário.

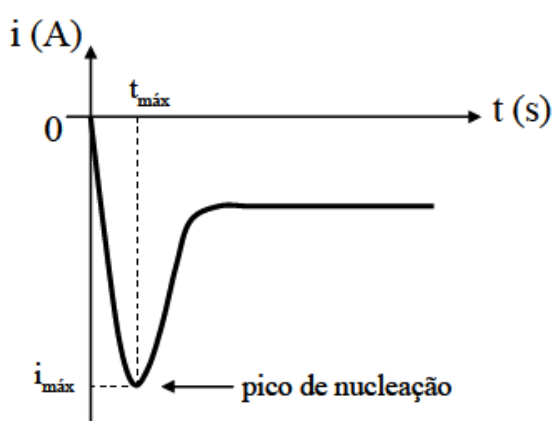


Figura 1.8- Representação de um transiente de corrente típico [37].

1.5.4- Capacitância da dupla-camada em sistemas eletroquímicos com potencial variando com taxa constante.

Em determinadas faixas de potencial, a aplicação de uma diferença de potencial entre o eletrodo e o eletrólito pode causar acúmulo de íons na interface eletrodo/eletrólito, sem que ocorra transferência eletrônica, o que é conhecido como processos não faradaicos. Desta maneira, surge uma camada de carga elétrica contrária à acumulada na superfície eletrodo, próxima a este. Esse acúmulo de íons se assemelha ao carregamento de um capacitor. Esta região recebe o nome de dupla camada de Helmholtz, caracterizada por uma capacitância C_d [33]. Esta capacitância é dada pela seguinte equação:

$$C_d = \frac{\varepsilon A}{4\pi T} \quad (1.7)$$

Onde A corresponde a área das placas do capacitor, T a distância de separação das placas e ε representa a permissividade elétrica do dielétrico entre as placas.

Considere uma célula eletroquímica constituída por um WE imerso em um eletrólito. Esta célula pode ser representada por um circuito com resistência R_T devido a resistência da solução e do eletrodo, e a capacitância da dupla camada do WE/solução, C_D . Este circuito é mostrado na figura 1.9.

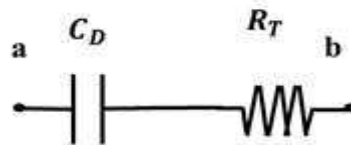


Figura 1.9- Representação do eletrodo de trabalho imerso e no eletrólito em termos dos elementos de um circuito RC.

Pela lei das malhas de Kirchhoff o potencial total aplicado no eletrodo de trabalho é dado por:

$$V = \frac{q}{C_d} + R_T i(t) \quad (1.8)$$

No caso de uma voltametria, onde o potencial varia linearmente com o tempo a uma taxa v , então a equação 1.8 pode ser reescrita como:

$$vt = \frac{q}{C_d} + R_T i(t) \quad (1.9)$$

Derivando a relação acima em relação ao tempo, temos:

$$v = \frac{i}{C_d} + R_T \frac{di(t)}{dt} \quad (1.10)$$

Resolvendo esta equação diferencial chegamos a:

$$i(t) = vC_d \left(1 - e^{-\frac{t}{R_T C_d}} \right) \quad (1.11)$$

Na figura 1.7 é mostrado o gráfico da corrente dada pela equação 1.11 em função do tempo. Inicialmente i é nula. Após um tempo t , ela atinge um valor e saturação (i_{sat}) igual a:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} i(t) = vC_d \quad (1.12)$$

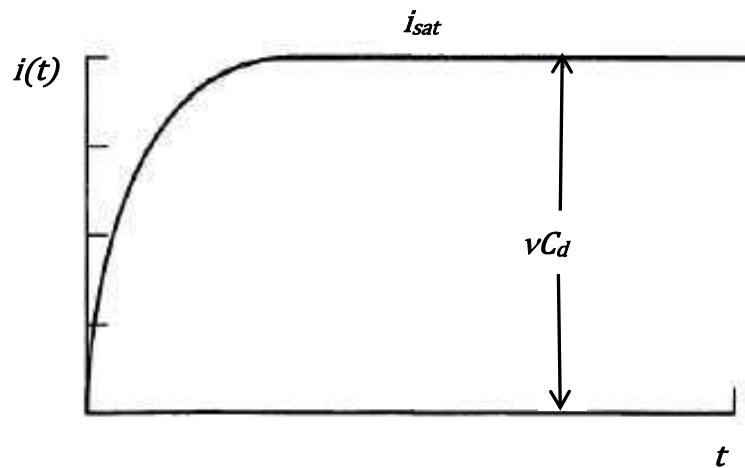


Figura 1.10- Gráfico da corrente em função do tempo em um circuito RC, cuja voltagem varia com taxa constante v (adaptado de [33])

Por meio deste valor de saturação pode-se calcular C_d . O método para o cálculo da capacitância adotado nesse trabalho consiste em analisar os voltamogramas cíclicos, ao invés dos gráficos i versus t . O gráfico i versus E , pode ser obtido do gráfico mostrado na figura 1.10, apenas multiplicando-se escala do eixo horizontal v . Portanto, neste gráfico também verifica-se que a corrente sofre saturação. Na figura 1.11 são mostrados voltamogramas cíclicos realizados em diferentes taxas de varredura, na faixa de potencial E_1 a E_2 , onde processos não-faradaicos são dominantes. Cada linha pontilhada representa uma CV realizada com taxa de varredura diferente das demais. À medida que a v aumenta, ocorre o aumento linear do módulo da corrente de saturação, o que indica a natureza capacitiva do eletrodo estudado.



Figura 1.11- Voltametria Cíclica com diferentes velocidades de varredura para análise da capacitância de um eletrodo.

Após realizar essas voltametrias, constrói-se um gráfico do valor de corrente de saturação em função da taxa de varredura, para um dado potencial pertencente a esse intervalo onde a corrente atinge o valor de saturação. Como o potencial de circuito aberto (OCP, *Open Circuit Potential*) pertence a esta faixa será adotado para o cálculo de C_d neste trabalho. Na

figura 1.12 é mostrado este gráfico. Pela equação 1.12, sabe-se que o coeficiente angular dessa reta fornece uma estimativa da capacitância dos filmes de CNT.

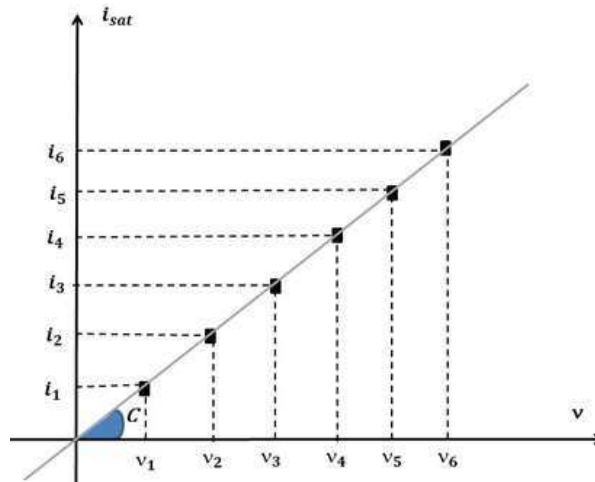


Figura 1.12- Gráfico da corrente de saturação em função da taxa de varredura. A linha contínua corresponde a linearização realizada para cálculo do coeficiente linear que fornece a capacitância dos filmes.

Capítulo 2 - Metodologia

Inicialmente na seção 2.1 será discutido o procedimento de preparação dos nanocompósitos de ZnO/CNT. Esta preparação consiste basicamente em três etapas: i) deposição eletroforética de CNT, ii) eletrodeposição potenciostática de ZnO sobre CNT e iii) tratamento térmico. Posteriormente, na seção 2.2 será descrito as técnicas de caracterização dos filmes através de SEM, TEM, XRD, Raman e voltametria cíclica.

2.1- Preparação de nanocompósitos ZnO/CNT

2.1.1- Preparação do substrato para EPD de CNT

O substrato que foi utilizado para deposição dos nanotubos foi o aço inox. Para isso, placas de aço foram cortadas em quadrados de 1 cm de lado. Em seguida essas placas quadradas foram lixadas e então lavadas com água deionizada. Com o objetivo de simplificar o posicionamento do substrato nas células de EPD e eletrodeposição criou-se um suporte. Este suporte também estabelece a conexão elétrica entre o substrato e a fonte de tensão ou potenciostato. Neste trabalho, o conjunto suporte e substrato será chamado de eletrodo de trabalho (WE- *working electrode*). Na Figura 2.1 é apresentado um esquema da montagem do eletrodo de trabalho que foi utilizado em todos os experimentos. Utilizou-se uma fita *Teflon*[®] adesiva para isolar a região do suporte que entra em contato com a solução. Apenas a região onde foi fixado o substrato é mantida sem fita. Nesta região é realizado um contato do “tipo mola” entre o substrato e a haste, por meio de uma pequena fita de aço dobrada. Para prender o substrato ao suporte e delimitar a região de deposição, utiliza-se a mesma fita *Teflon*[®] com um orifício de área circular. Em todos os experimentos a área do substrato foi igual a 0,28 cm².

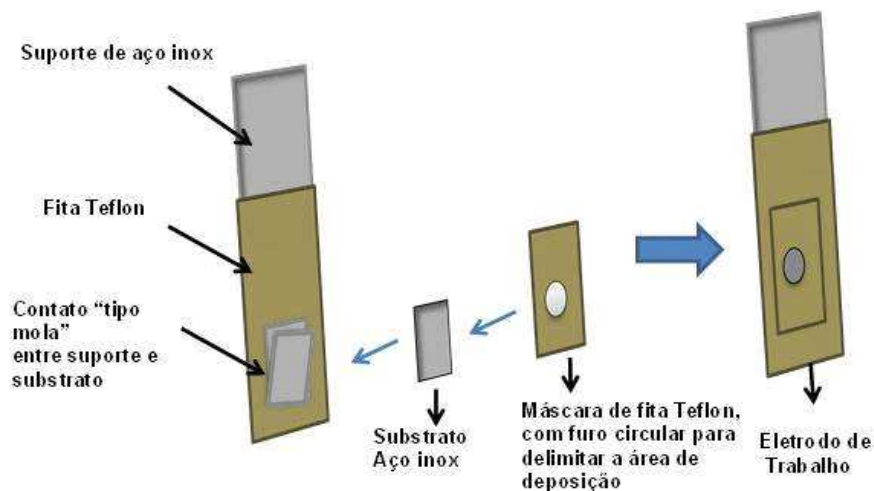


Figura 2.1- Procedimento para montagem do eletrodo de trabalho.

2.1.2- Deposição Eletroforética de CNT

A deposição eletroforética de filmes finos de CNT é uma técnica já bem estabelecida pelo grupo de pesquisa do LESPÁ do departamento de Física da UFV. Este foi o tema da dissertação de mestrado de Franco [31].

O solvente utilizado para preparar as suspensões de CNT para EPD foi Dimetilformamida (DMF). O CNT utilizado foi fornecidos pelo laboratório de nanomaterias da UFMG. Estes MWNT foram obtidos através da técnica de deposição química em fase vapor (CVD, *chemical vapor deposition*) e não funcionalizados. Para preparar a suspensão adiciona-se nanotubos com concentração 0,4 mg/ml ao DMF, 0,5 ml de solução aquosa 5% (razão em massa) de Álcool Polivinílico (PVA, *Polyvinyl Alcohol*) e iodo (I_2) na concentração 0,5 mg/ml. O PVA ajuda na dispersão dos nanotubos e evita a reaglomeração e o iodo confere carga efetiva positiva aos nanotubos [31].

A montagem experimental para deposição eletroforética é mostrada na Figura 2.2. A célula eletroforética contendo os eletrodos de trabalho e contra-eletrodo que foram empregados neste trabalho são mostrados na figura 2.2(a). Estes eletrodos são posicionados paralelamente e separados por distância fixa. O CE é constituído de grafite, material que é química e

eletroquimicamente inerte à suspensão e condições de EPD utilizadas. Uma fonte de tensão (Source-Metter, KEYTHLEY 2400) foi responsável pela aplicação da diferença de potencial (ddp) entre os eletrodos.



Figura 2.2- Montagem utilizada para EPD de Nanotubos de Carbono: a) célula de EPD; b) fonte de tensão conectada ao software.

Como o potencial aplicado na célula é alto, da ordem de 100 V, ocorre, concomitante à EPD a eletrólise do solvente. Esta reação produz bolhas de gás que se acumulam na superfície do eletrodo de trabalho, fazendo com que o filme resultante seja pouco uniforme, com regiões sem depósito. Para tentar dissipar essas bolhas, realiza-se uma deposição pulsada. Esta técnica consiste em aplicar nos eletrodos um potencial com duração de 0,1 a 1 s. Logo após desliga-se a fonte por um intervalo de tempo mais longo (~10 s) para que as bolhas dissipem-se [31]. Para realizar esse procedimento, a fonte de tensão é comandada por um software, desenvolvido no LESPÁ em plataforma *LabView*. Este programa contém os seguintes parâmetros: número de pulsos (n), intensidade (E), duração da aplicação de potenciais (t_{on}) e o intervalo em que a fonte permanece desligada (T_{off}). Todos os filmes de nanotubos utilizados nos experimentos foram preparados com os seguintes parâmetros de EPD pulsada: $n=20$ pulsos; $E=100V$; $t_{on}=0,5$ seg; $T_{off}=10$ seg.

2.1.3- Experimentos Eletroquímicos

Todos os experimentos eletroquímicos foram realizados em uma célula eletroquímica com três eletrodos imersos em um eletrólito, conforme ilustrado na figura 2.3. O contra-eletrodo utilizado foi de platina e o eletrodo de referência de Ag/AgCl, obtido comercialmente. Todos os potenciais referentes a experimentos eletroquímicos reportados nesse trabalho foram medidos em relação a este eletrodo de referência Ag/AgCl. O RE é posicionado ao lado do eletrodo de trabalho, que por sua vez está disposto paralelamente ao CE.



Figura 2.3- Célula eletroquímica utilizada nos experimentos.

Em alguns experimentos a célula foi mantida em banho térmico em temperatura em torno de 70°C. Na figura 2.4 é mostrado o aparato experimental completo utilizado para realização das medidas eletroquímicas. A célula eletroquímica é conectada a um potenciostato VersaSTAT 3, da AMETEC.



Figura 2.4- Aparato experimental para realização das medidas eletroquímicas em temperatura controlada.

Dois eletrólitos diferentes foram empregados na eletrodeposição de ZnO sobre CNT. Um deles contendo 0,1 M de ZnCl_2 e 0,5M de NaClO_4 em DMF e o outro constituído apenas de 0,05 M de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ dissolvido em água deionizada. Devido aos solventes empregados, por praticidade será utilizado o termo “solução orgânica” para se referir ao primeiro eletrólito e “solução aquosa” para se referir ao segundo. Esta solução orgânica foi adotada porque o grupo de pesquisa do LESPA vem obtendo bons resultados no crescimento de partículas metálicas sobre nanotubos utilizando-se como solvente o DMF e como sal suporte o perclorato de sódio (NaClO_4) [26]. Já esta solução aquosa foi escolhida com base no trabalho de monografia de Rezende [38], além de artigos literários [39, 40].

A solução orgânica foi mantida à temperatura ambiente. Enquanto para a solução aquosa foram realizados experimentos mantendo-se a temperatura em aproximadamente 70°C , pois os experimentos em temperaturas inferiores a esta não resultam em depósitos de boa qualidade [38].

Para depositar as nanopartículas de óxido de zinco, inicialmente foram realizados ensaios voltamétricos dos eletrodos de CNT em cada uma das soluções empregadas. Através destes, identificou-se a faixa de potencial (E_{Dep}) adequada para à deposição de ZnO.

Após a identificação desses potenciais utilizou-se a técnica de eletrodeposição potencioestática para o crescimento. A eletrodeposição foi realizada limitando-se a quantidade de carga total que atravessa a interface eletrodo/eletrólito durante o experimento. Será utilizada a sigla E_{dep} para se referir ao potencial no qual foi realizada a deposição e Q_{Lim} para se referir ao valor de carga limitada o experimento. Para cada solução empregada, foram utilizadas diferentes valores de E_{Dep} e Q_{Lim} .

2.1.4- Tratamento Térmico

Após a eletrodeposição de ZnO sobre os nanotubos, estudou-se o efeito do tratamento térmico das amostras. Para isso, algumas amostras passaram por tratamento térmico em um forno tubular aberto, mostrado na figura 2.5, à temperatura em torno de 300 °C por 2h. A medida da temperatura é realizada através de um termopar inserido dentro do forno, próximo a posição das amostras. Com o tratamento térmico, pode-se promover a oxidação das partículas de zinco metálico presentes nos filmes depositados e aumentar a cristalinidade do ZnO.



Figura 2.5- Forno utilizado para o tratamento térmico dos nanocompósitos ZnO/CNT.

2.2- Caracterizações das amostras

2.2.1- Microscopia eletrônica de varredura.

A morfologia dos depósitos foi estudada por meio de microscopia eletrônica de varredura. As imagens de SEM foram obtidas pela mestranda com de um microscópio da marca JEOL (JSM-6010LA), instalado no próprio departamento de Física da UFV. A técnica de SEM foi bem descrita no capítulo 1 do livro escrito por Dedavid e equipe [41].

2.2.2- Microscopia eletrônica de transmissão

Também foi utilizada microscopia eletrônica de transmissão para caracterizar morfologicamente os nanocompósitos. As imagens de TEM foram realizadas através de um microscópio Zeiss, faixa de ampliação 150x a 400000x, localizado no centro de microscopia da UFV, com ajuda do técnico responsável pelo equipamento. A descrição dessa técnica pode ser encontrada no livro de Williams e colaboradores [42].

O preparo das amostras a serem analisadas no TEM foi realizado pela própria mestranda, adotou-se o seguinte procedimento: inicialmente colocou-se uma gota de água deionizada no eppendorf e a amostra foi raspada, deixando-se o material cair dentro deste. Após isso, o eppendorf foi colocado por 1 hora no ultrassom, para que o material dispersasse na água. Então, utilizando uma micropipeta, foram pipetados 0,2 microlitros da suspensão sobre a tela com cola de carbono, própria para utilização em experimentos de TEM. Após esse processo, deixou-se que amostra secasse por 24 horas.

2.2.3- Difração de Raios X

A técnica de difração de raios-X foi utilizada para a identificação de fases cristalinas dos nanocompósitos de ZnO/CNT. Uma boa revisão sobre essa técnica pode ser encontrada no capítulo 2 da dissertação de Alvarenga [43].

Na figura 2.6 é apresentado um esquema simplificado da montagem experimental indicando o ângulo de difração. Durante os experimentos a amostra foi mantida sem inclinação, enquanto realizaram-se medidas com varredura θ - 2θ .

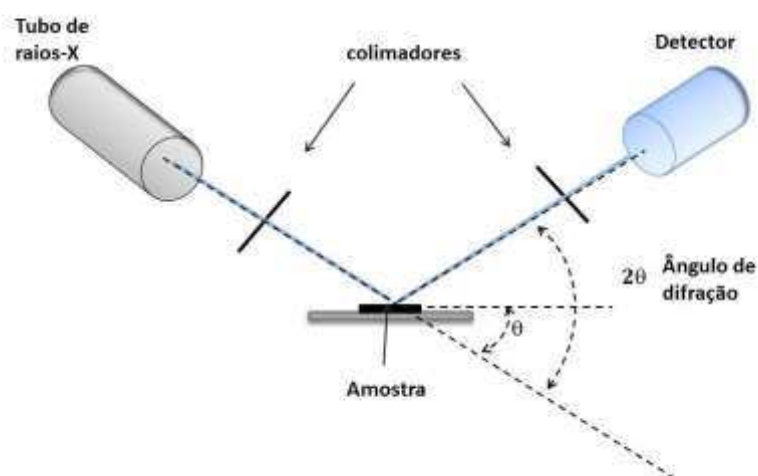


Figura 2.6- Esquema da montagem experimental simplificada para a realização das medidas de difração de raios-X com geometria θ - 2θ .

Os difratogramas de raios X foram obtidos utilizando um difratômetro da Bruker, modelo D8-Discover, localizado no próprio departamento de Física da UFV. A varredura foi realizada de 2θ de 25 a 80°, com passos de 0,05° a cada 10 segundos, utilizando como fonte de radiação monocromática a radiação $K\alpha$ de cobre ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$). Todas as medidas foram realizadas pela mestranda. Os resultados obtidos nos ensaios de difração de raios X

foram comparados com padrões do banco de dados ICSD, disponibilizado pela CAPES.

2.2.4- Espectroscopia Raman

A técnica de espectroscopia Raman também foi usada para caracterizar estruturalmente os nanocompósitos de ZnO/CNT. O capítulo 2 da tese de doutorado de Guimarães contém uma revisão sobre conceitos e aparato experimental necessário para realização de medidas empregando essa técnica [44]. A espectroscopia RAMAN foi realizada em um equipamento de MicroRaman inVia RENISHAW, equipado com laser 514 nm, com potência de 1 mW, lente de 50X e tempo de exposição igual a 40 segundos. O equipamento foi operado pela equipe de trabalho do professor Luciano do Departamento de Física da UFV. Foram realizadas medidas em diferentes pontos para cada amostra analisada.

2.2.5- Medida da capacitância dos filmes

Para medir a capacitância dos nanocompósitos foram realizadas medidas em solução aquosa de 1 M de Na_2SO_4 [45, 46]. Esta solução é eficiente para a medida de C_d tendo em vista que seus íons possuem potenciais de redução fora da faixa medida. Essas medidas também foram feitas pela mestrandia.

Inicialmente foi obtido o OCP nesta solução para o eletrodo a ser estudado. Posteriormente foram realizadas voltametrias cíclicas na faixa de potencial onde as correntes são predominantemente não-faradaicas. Utilizou-se seis diferentes velocidades de varredura: 50 mV/s, 100 mV/s, 150 mV/s, 200 mV/s, 250 mV/s e 300 mV/s. Foram realizados três ciclos para cada uma dessas taxas de varredura, com finalidade de verificar a estabilidade. Em seguida através do gráfico o valor da corrente para o OCP

em função da taxa de varredura, obteve-se a capacitância dos nanocompósitos.

Capítulo 3 - Resultados e Discussão

3.1- Voltametria Cíclica

Inicialmente foram realizadas medidas do potencial de circuito aberto utilizando como substrato somente aço inox e posteriormente aço inox recoberto com CNT. O potencial de circuito aberto para os CNT apresenta um valor mais positivo em comparação ao OCP do aço inox. Em solução orgânica verificou-se que o OCP para o aço é -0,12 V e o OCP para o nanotubo é 0,37 V. Em solução aquosa, verificou-se que o OCP do aço é igual a 0,11 V enquanto para o CNT mediu-se o valor de 0,22 V. Isso indica que o crescimento diretamente sobre os nanotubos é mais favorável do que o aço para ambas as soluções.

Adotou-se o OCP como potencial inicial para a realização das voltametrias cíclicas. Através da CV, investigou-se os potenciais nos quais ocorre a deposição de ZnO sobre os nanotubos. Como estas informações estão contidas na varredura em potenciais catódicos, será mostrado apenas esta etapa do ciclo.

3.1.1- Voltametria Cíclica em solução orgânica

As curvas voltamétricas do eletrodo apenas de aço e de outro com CNT sobre aço inox, em solução orgânica são apresentadas na figura 3.1. A varredura de potencial foi realizada a uma taxa constante de 20 mV/s. A partir dos potenciais de circuito aberto para cada substrato, a corrente parte do zero. Essa região corresponde ao potencial mínimo necessário para que a reação aconteça. Nesses voltamogramas também são verificados picos correspondentes ao máximo valor da corrente para um dado potencial. Após esse valor de potencial ocorre a saturação de i , devido ao processo limitado por difusão [36].

Na faixa de potencial onde foi realizado um zoom estão indicados o OCP para o aço inox e nanotubos. Entre -0,6 V e -1,3 V e -1,4 e -1,8 V as correntes são mais intensas em módulo para o eletrodo contendo CNT. Os potenciais de deposição foram adotados nessas regiões. Utilizou-se os seguintes valores -1,0 V, -1,4V e -1,5V.

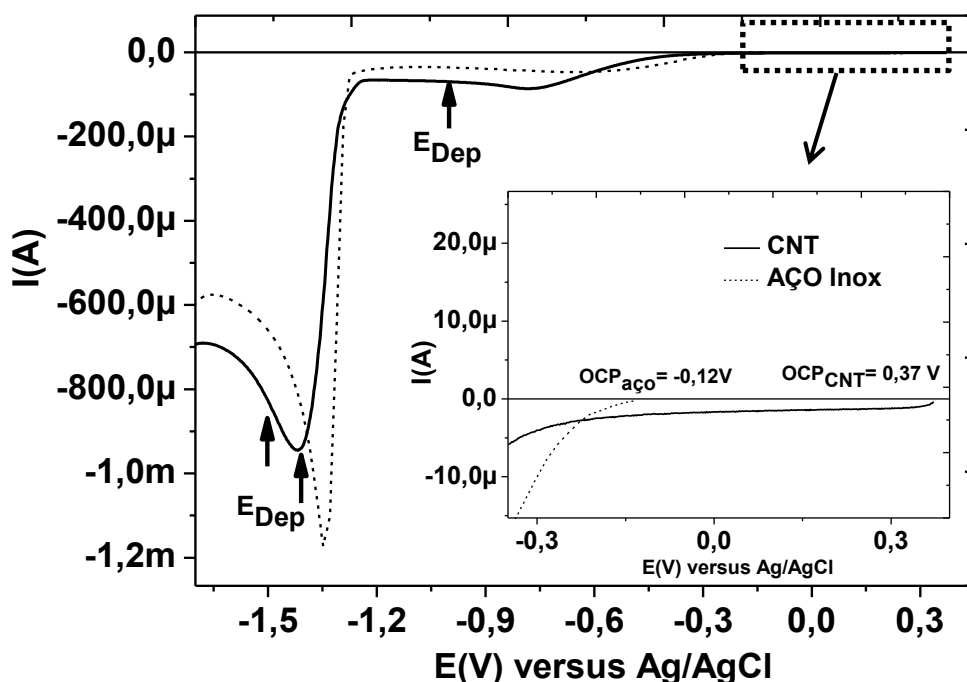


Figura 3.1- Comparação de voltamogramas em solução orgânica para substrato de aço inox e CNT.

Para $E_{Dep} = -1,0$ V, têm-se correntes pouco intensas em módulo. Nessa região o crescimento é realizado em regime quase estacionário. Os potenciais iguais a -1,4 V e -1,5 V estão localizados em uma região da CV onde a reação de redução de zinco metálico no eletrodo é limitada por difusão. Para esta faixa de potencial, acredita-se que a formação de ZnO sobre os CNT possa ocorrer de duas maneiras distintas. Um desses processos corresponde à redução de Zn^{2+} no eletrodo de trabalho e em seguida a oxidação deste material no decorrer do experimento. O outro corresponde à oxidação do zinco depositado ao entrar em contato com oxigênio atmosférico. No entanto, como estes potenciais estão situados na

região de redução direta de zinco metálico no WE, podem ser encontradas nanopartículas de Zn que não passaram pelo processo de oxidação durante ou após deposição. Portanto, para oxidá-las seria necessário realizar tratamento térmico.

A qualidade dos filmes obtidos nestes potenciais são discutidos na seção de resultados de difração de raios-x. Através dessa técnica também foi possível verificar a necessidade da etapa de tratamento térmico dos nanocompósitos após a eletrodeposição.

3.1.2- Voltametria Cíclica em solução aquosa

Na figura 3.2 são mostradas voltametrias em solução aquosa, mantida em torno de 70°C, de um eletrodo de aço e outro recoberto com CNT.

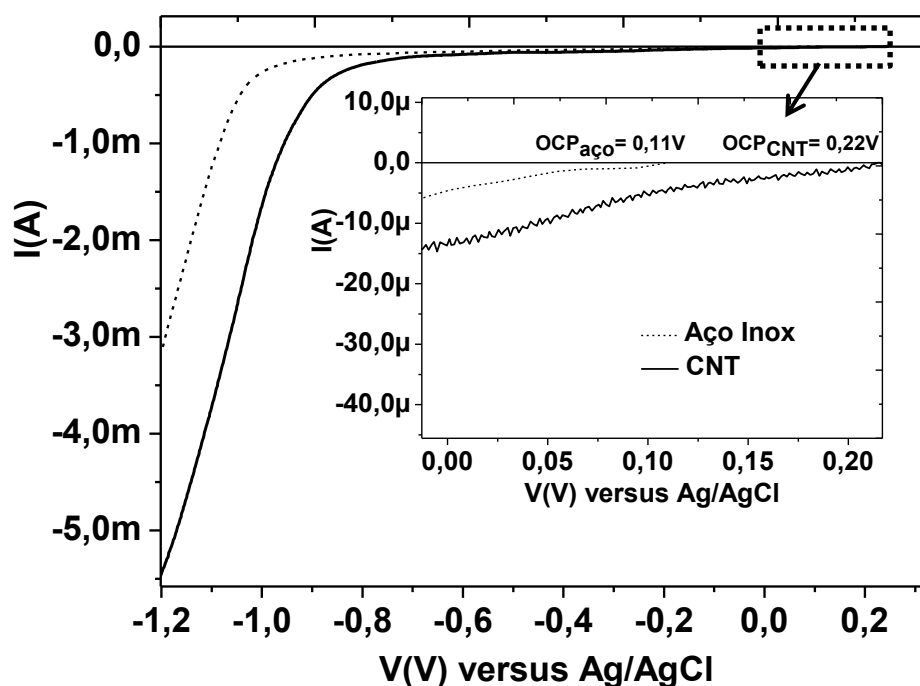


Figura 3.2- Comparação de voltamogramas em solução aquosa para substrato de aço inox e CNT/aço inox.

Observa-se que o OCP do CNT inicia-se no potencial mais positivo em comparação ao eletrodo de aço inox, como foi mencionado anteriormente. Neste voltamograma, diferentemente das voltametrias realizadas em solução orgânica, percebe-se que as correntes obtidas para o eletrodo contendo CNT são mais intensas que as correntes para o eletrodo de aço inox, em toda a faixa de potencial medido. Além disso, não verifica-se o pico de redução, mesmo para potenciais mais negativos. Isso é justificado pela evolução de hidrogênio ($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$) simultaneamente ao processo de redução.

Para esta solução também foram testados três diferentes potenciais de crescimento, -0,9 V, -1,0 V e -1,3V. Como mencionado na seção anterior, estes potenciais estão localizadas na faixa correspondente a redução de zinco metálico. Portanto, possivelmente será necessário realizar tratamento térmico das amostras para promover a oxidação das partículas de zinco metálicas existentes.

3.2- Eletrodeposição

3.2.1- Eletrodeposição em solução orgânica

A figura 3.3 apresenta os transites de corrente obtidos durante o crescimento em solução orgânica, para três diferentes potenciais. Estes crescimentos foram realizados com $Q_{\text{Lim}} = -250\text{mC}$, sendo assim têm-se aproximadamente a mesma quantidade de depósito em cada amostra. À medida que o potencial se torna mais negativo, as correntes também se tornam mais intensas. As curvas com potenciais de -1,4 V e -1,5 V apresentam comportamento típico de um processo limitado por difusão, como foi explicado na seção 1.5.3 da revisão teórica. Nestes regimes inicialmente observa-se a diminuição em módulo da corrente, correspondente ao processo rápido de descarga da dupla camada. Posteriormente, ocorre um disparo da corrente para valores mais negativos devido ao surgimento de núcleos de crescimento nos CNT. Após esse

intervalo a corrente novamente diminui em módulo, surgindo o pico de nucleação. Essa diminuição na corrente se deve à formação de zonas hemisféricas de difusão em torno dos núcleos de crescimento, que podem sobrepor e começar a coalescer [47] e diminuição da quantidade de íons que sofrerão redução próxima ao WE devido a limitação do processo de difusão destes. Na curva correspondente ao crescimento de $E_{Dep} = -1,0$ V, diferentemente das demais, não se observa o pico de nucleação.

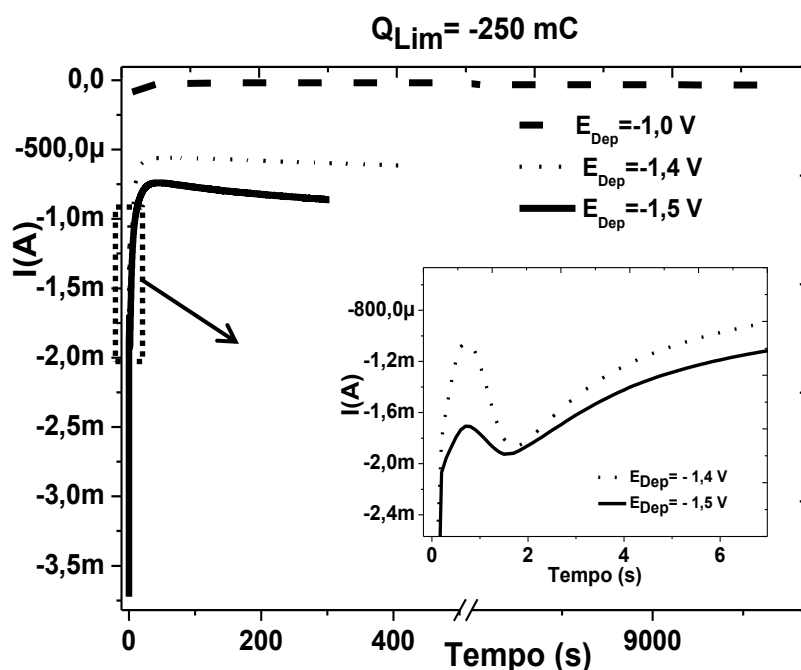


Figura 3.3- Transientes de corrente de amostras crescidas em solução orgânica com diferentes E_{Dep} e $Q_{Lim} = -250$ mC.

Na figura 3.4 são mostrados os transientes de corrente para amostras crescidas em $-1,5$ V com diferentes Q_{Lim} . São mostradas duas curvas para a amostra com $Q_{Lim} = -50$ mC, sendo que uma delas foi nomeada como “heterogênea”. A escolha dessa nomenclatura será esclarecida na próxima seção de caracterização morfológica. No momento é importante notar que a curva dessa amostra é bem próxima da amostra com -100 mC. Há uma pequena diminuição da intensidade da corrente para o crescimento com $Q_{Lim} = -10$ mC e para a amostra com -50 mC representada pela linha tracejada. Essa diferença pode ser explicada pela variação na área ativa do eletrodo, devido ao processo de EPD para a obtenção dos filmes de CNT.

Para todas as amostras verifica-se o pico de nucleação típico. Portanto conclui-se que esses transientes são bastante reprodutíveis.

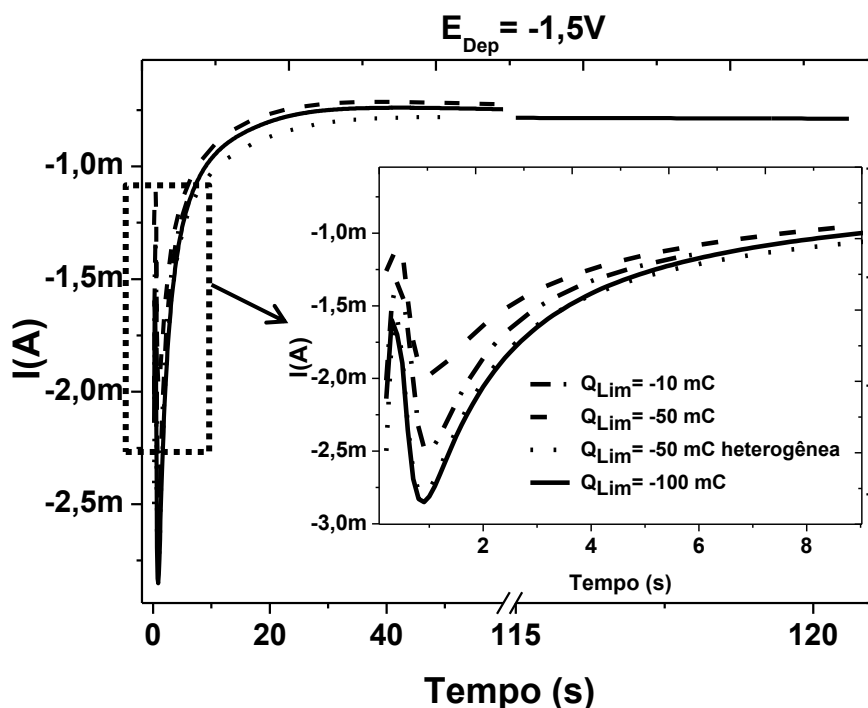


Figura 3.4- Transientes de corrente para amostras crescidas em solução orgânica com $E_{Dep} = -1,5V$ e diferentes Q_{Lim} .

3.2.2- Eletrodeposição em solução aquosa

A Figura 3.5 apresenta os transientes de corrente durante o crescimento em solução aquosa, com diferentes potenciais de crescimento. Os potenciais adotados foram de -0,9 V, -1,0 V e -1,3V. A fim de estabelecer uma comparação entre os crescimentos em diferentes potenciais, a eletrodeposição foi limitada por carga em -100 mC. Este valor de Q_{Lim} é menor em módulo em relação ao valor fixado para a solução orgânica. Pois verificou-se através das imagens de SEM que uma quantidade excessiva de material foi depositado ao fixar $Q_{Lim} = -250$ mC. As partículas para $Q_{Lim} = -250$ mC chegam a formar um filme sobre os CNT.

Este resultado será descrito mais detalhadamente na próxima seção de caracterização morfológica.

Para a solução aquosa, também verificou-se que à medida em que o potencial se torna mais negativo, as correntes também se tornam mais intensas. Este resultado é esperado de acordo com os valores de correntes verificados na voltametria cíclica da figura 3.2 para cada um desses potenciais. Nesses transientes verifica-se que inicialmente a corrente diminui em módulo devido ao processo rápido de descarga da dupla camada. Após esse intervalo, i aumenta em módulo, o que pode ser explicado pela formação de núcleos de crescimento nos CNT. Porém, verifica-se que somente para a amostra com $E_{Dep} = -1,3 \text{ V}$ a corrente tende a diminuir devido à limitação do processo por difusão.

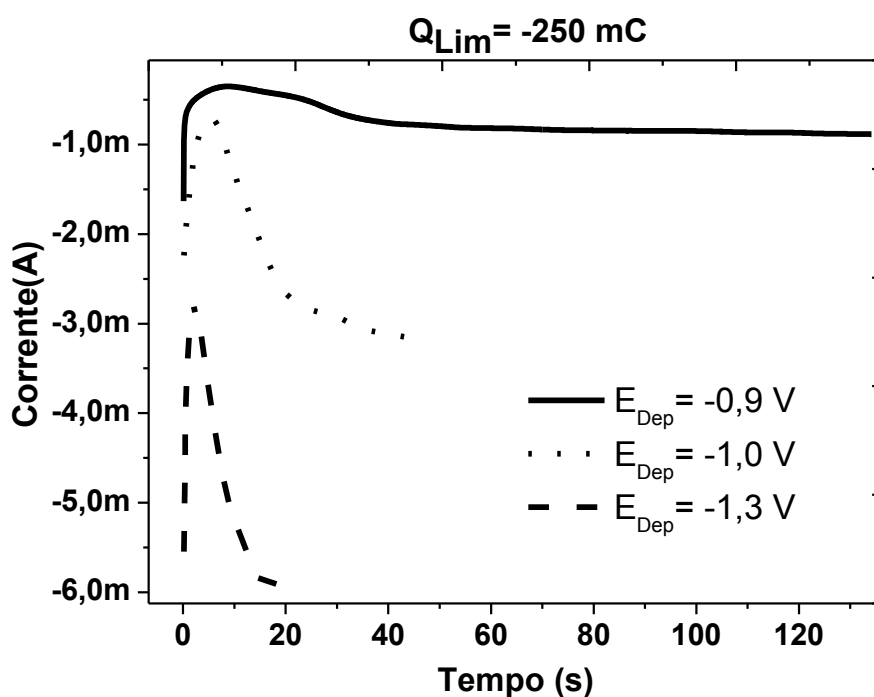


Figura 3.5- Transientes de corrente de amostras crescidas em solução aquosa com diferentes E_{Dep} e $Q_{Lim} = -250 \text{ mC}$.

Na figura 3.6 são mostrados os transientes de correntes para amostras crescidas em $-0,9 \text{ V}$ com eletrodeposição limitada em diferentes valores carga. Nesses transientes é observada uma flutuação maior nas intensidades dos transientes. Isso pode ser justificado além da variação da

área ativa do eletrodo, pela pequena variação na temperatura durante os experimentos.

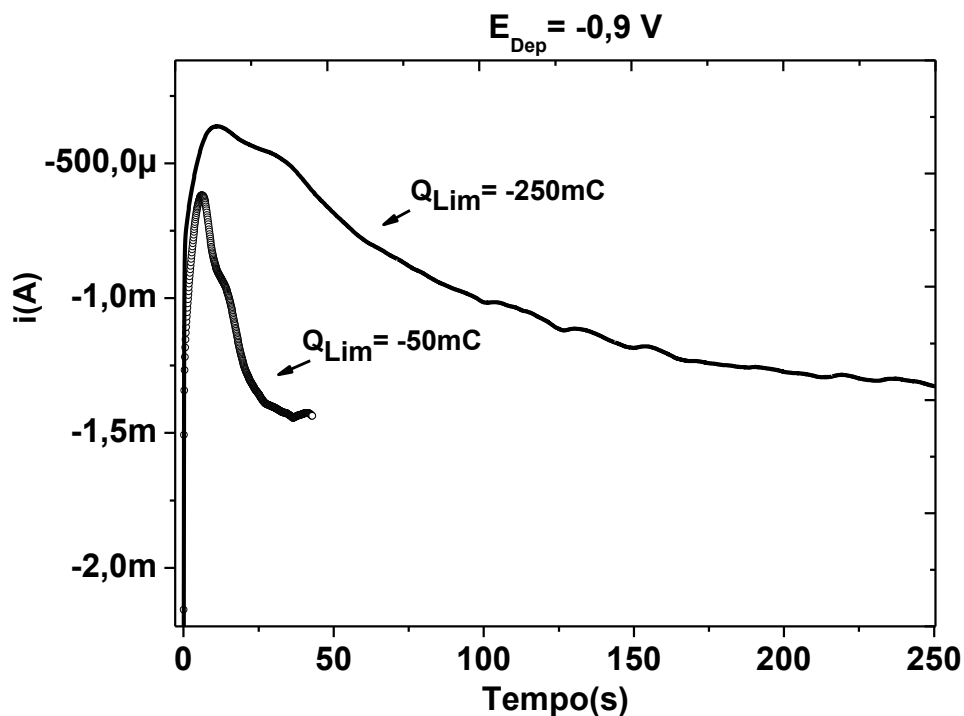


Figura 3.6- Transientes de corrente para amostras crescidas em solução aquosa com $E_{Dep} = -0,9 V$ e diferentes valores de Q_{Lim} .

3.3- Caracterização morfológica das amostras

Na figura 3.7.a é mostrada a imagem de SEM de filmes de nanotubos sobre o substrato de aço inox, obtidos através da técnica de EPD. Estes filmes recobrem todo o substrato de aço inox e são compostos por emaranhado de nanotubos, sem um padrão de organização. Estes CNT possuem diferentes diâmetros.

Na figura 3.7.b é apresentada a imagem de TEM deste filme. Nessa imagem observa-se um nanotubo com diâmetro entre 50 e 100 nm. Além disso, é possível visualizar a espessura desse tubo.

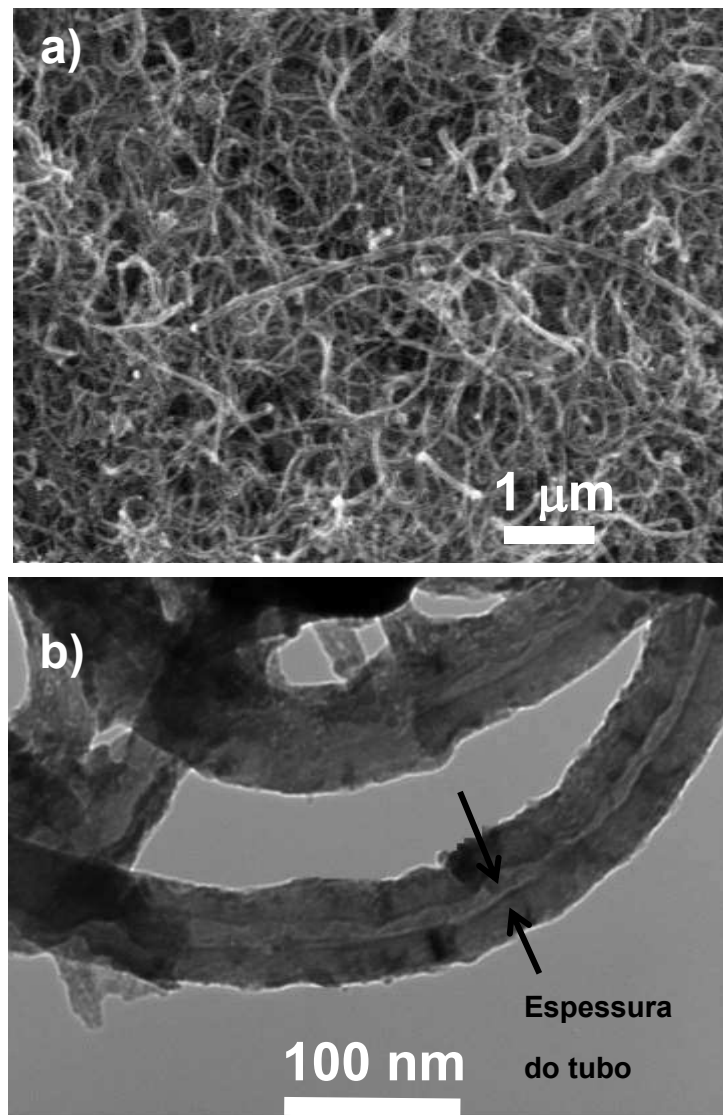


Figura 3.7- Imagens de microscopia de um filme de CNT obtido através da técnica de EPD: a) imagem de SEM; b) imagem de TEM.

Após a caracterização dos filmes de CNT, analisou-se a morfologia dos nanocompósitos obtidos via eletrodeposição. Estes resultados serão apresentados na seção a seguir.

3.3.1- Amostras crescidas em solução orgânica

A Figura 3.8 apresenta imagens de microscopia eletrônica de varredura para amostras depositadas a partir da solução orgânica com

diferentes potenciais de deposição e mesma Q_{Lim} . Pode-se notar que a amostra crescida em $-1,0$ V, figura 3.8.a, apresenta um padrão com partículas folheares da ordem de micrometros, formando uma camada sobre o filme de nanotubos. Este padrão não foi verificado nas demais amostras.

Para as amostras crescidas em $-1,4$ V, figura 3.8.b, observa-se partículas com diferentes tamanhos sobre os nanotubos. Isso é consistente com a teoria de nucleação progressiva onde os núcleos de crescimento não são todos formados no mesmo instante. Nos depósitos realizados com potencial de $-1,5$ V verificou-se que os CNT foram totalmente recobertos, figura 3.8.c. Para esta amostra, verificou-se uma grande quantidade de partículas depositadas sobre os nanotubos. Não é possível visualizar os CNT presentes na amostra. Sendo assim, decidiu-se estudar valores menores de Q_{Lim} para este potencial.

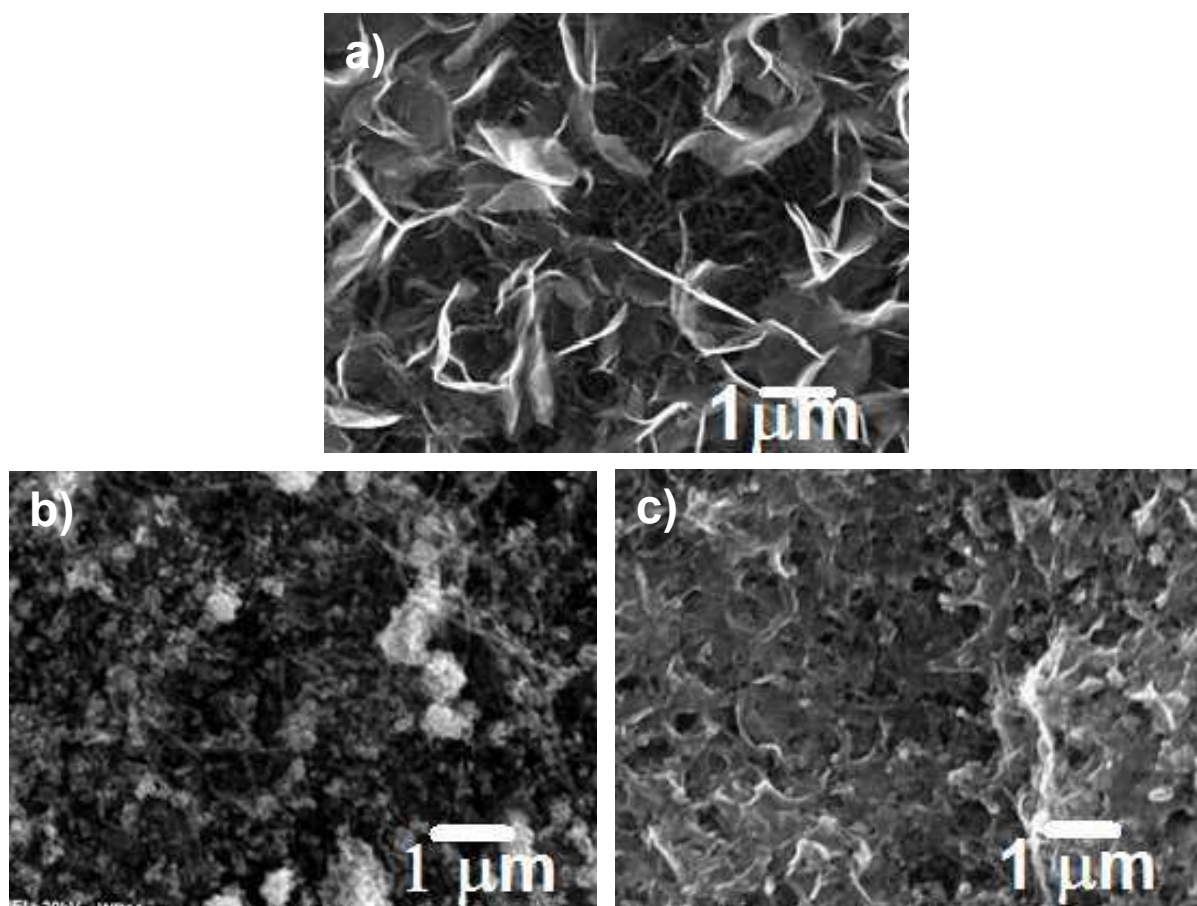


Figura 3.8- Imagens de SEM de amostras crescidas em solução orgânica com $Q_{Lim} = -250\text{mC}$: a) amostra crescida em $E_{Dep} = -1,0$ V; b) amostra crescida em $E_{Dep} = -1,4$ V; c) amostra crescida em $E_{Dep} = -1,5$ V

A figura 3.9 apresenta as imagens de SEM para amostras crescidas à -1,5 V com eletrodeposição limitada por diferentes quantidades de carga.

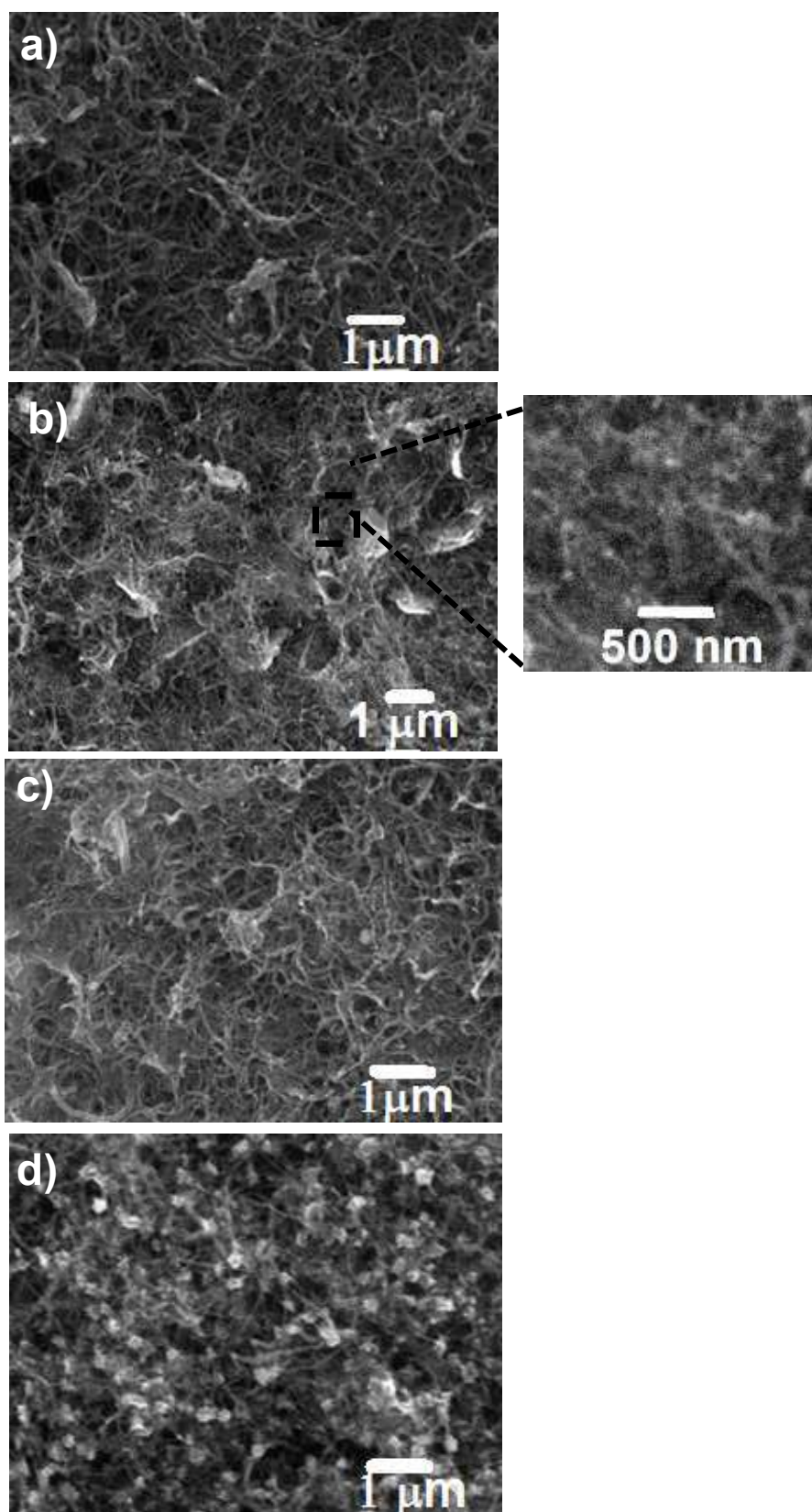


Figura 3.9-Imagens de SEM de amostras crescidas em solução orgânica com $E_{Dep} = -1,5$ V e diferentes Q_{Lim} : a) $Q_{Lim} = -10$ mC, b) $Q_{Lim} = -50$ mC heterogênea c) $Q_{Lim} = -50$ mC e d) $Q_{Lim} = -100$ mC.

Para a amostra crescida com $Q_{Lim} = -10$ mC, figura 3.9.a, não fica nítido se houve decoração dos nanotubos. Na figura 3.9.b é mostrada a imagem de SEM da amostra com $Q_{Lim} = -50$ mC cujo transiente de corrente, figura 3.4, foi chamado de “heterogênea”. Esta amostra possui partículas muito pequenas crescidas sobre os nanotubos, com tamanho comparável ao diâmetro destes. Observa-se também partículas maiores, da ordem de microns, com formato hexagonal. Tais partículas não foram observadas para os demais crescimentos realizados neste potencial. Analisando seu transiente de corrente, não há diferenças significativas na intensidade da corrente. Isso comprova que amostras com transientes parecidos não possuem necessariamente a mesma morfologia. Tendo em vista essas informações, acredita-se que esta amostra apresentou um crescimento atípico. O motivo de se discutir esse resultado será mostrado na seção de capacitância.

A eletrodeposição com $E_{Dep} = -1,5$ V e $Q_{Lim} = -50$ mC foi repetida e a correspondente imagem de SEM pode ser vista na figura 3.9.c. Nesta amostra verifica-se somente a presença das partículas menores, com tamanho comparável ao diâmetro dos CNT. No filme crescido com $Q_{Lim} = -100$ mC, figura 3.9.d, verifica-se uma boa quantidade de partículas sobre os nanotubos. Para esta amostra também realizou-se microscopia eletrônica de transmissão.

Na imagem da figura 3.10, cujo SEM foi mostrado na figura 3.9.d, observa-se que realmente essas partículas estão crescendo sobre os CNT. Na imagem da esquerda verifica-se partículas com 50 nm de diâmetro aproximadamente, além de partículas menores. Na imagem da esquerda é possível identificar partículas com tamanhos ainda menores.

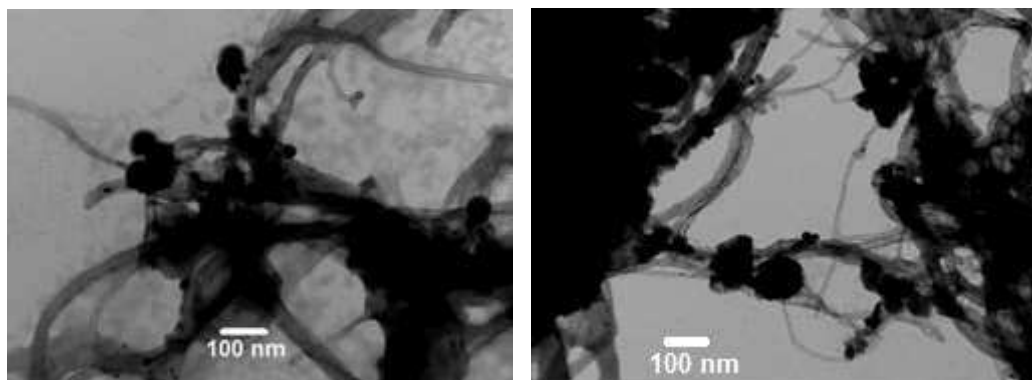


Figura 3.10- Imagens de TEM de pontos dois diferentes de uma amostra crescida em solução orgânica com $E_{Dep} = -1,5$ V e $Q_{Lim} = -100$ mC.

Em síntese, através das imagens de SEM, verificou-se que a taxa de nucleação em solução orgânica é alta. Além disso, obteve-se partículas com tamanhos variados sobre os CNT.

3.3.2- Amostras crescidas em solução aquosa

Imagens de SEM de amostras crescidas em solução aquosa com diferentes potenciais de deposição e $Q_{Lim} = -100$ mC, são apresentadas na figura 3.11. Os potenciais adotados foram -0,9V, -1,0 V e -1,3V respectivamente. Não se percebe diferenças significativas entre as amostras crescidas em -0,9 V e -1,0 V, figuras 3.11.a e 3.11.b, apesar das intensidades de corrente serem diferentes durante o crescimento. Ambas amostras apresentam partículas facetadas, sendo possível identificar o padrão hexagonal típico do ZnO, em imagens como magnificação maior. Além disso, essas nanopartículas estão uniformemente distribuídas sobre os nanotubos. Porém, para a amostra crescida em -1,3 V nota-se uma quantidade maior de material depositado, além dessas partículas apresentarem tamanhos distintos, colaborando com o modelo de nucleação progressiva.

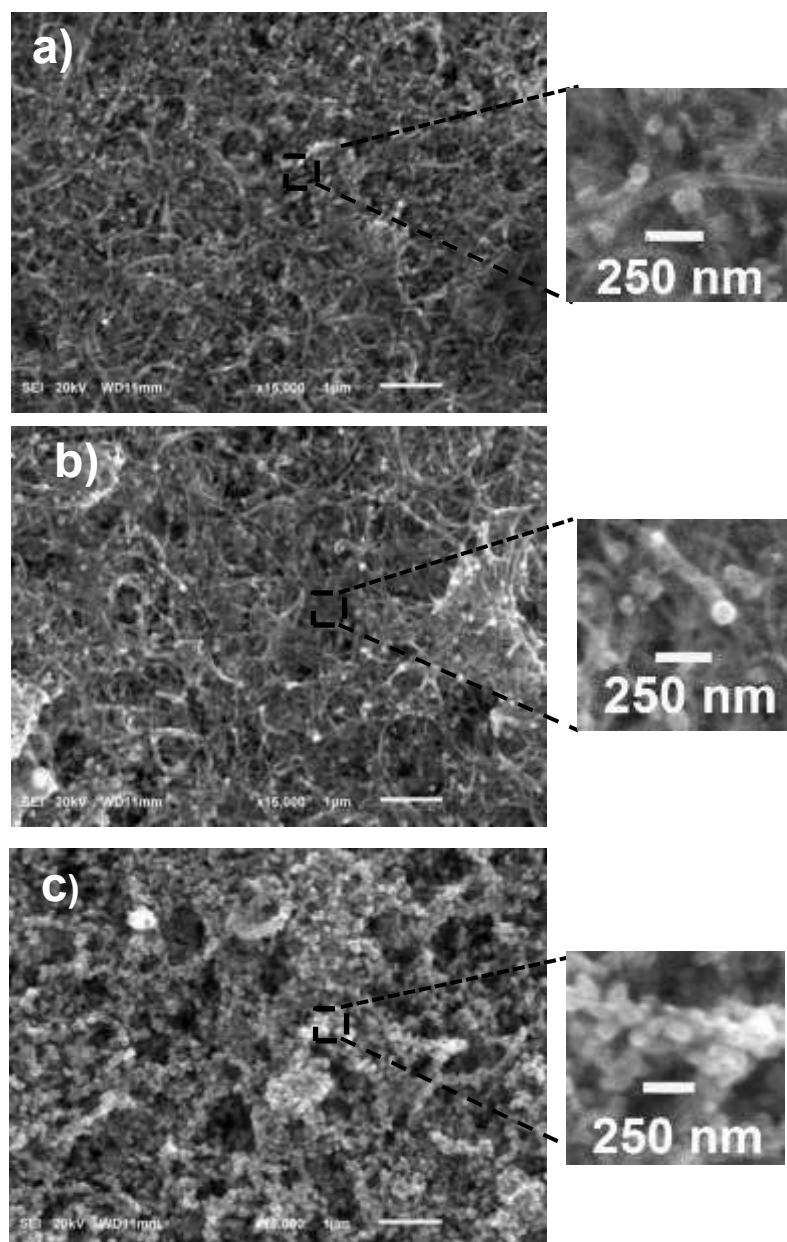


Figura 3.11- Imagens de SEM de amostras crescidas em solução aquosa com $Q_{Lim} = -100mC$. Imagens a, b, c corresponde aos potenciais de deposição -0,9V , -1,0V e -1,3 V, respectivamente.

Na figura 3.12. é mostrada a imagem de TEM da amostra da figura 3.11.a. O tamanho das partículas é da ordem de 100 nm de diâmetro aproximadamente. Estas partículas são maiores em comparação com as nanopartículas crescidas em solução aquosa com $E_{Dep} = -1,5V$ e mesma Q_{Lim} , conforme foi mostrado na figura 3.10.

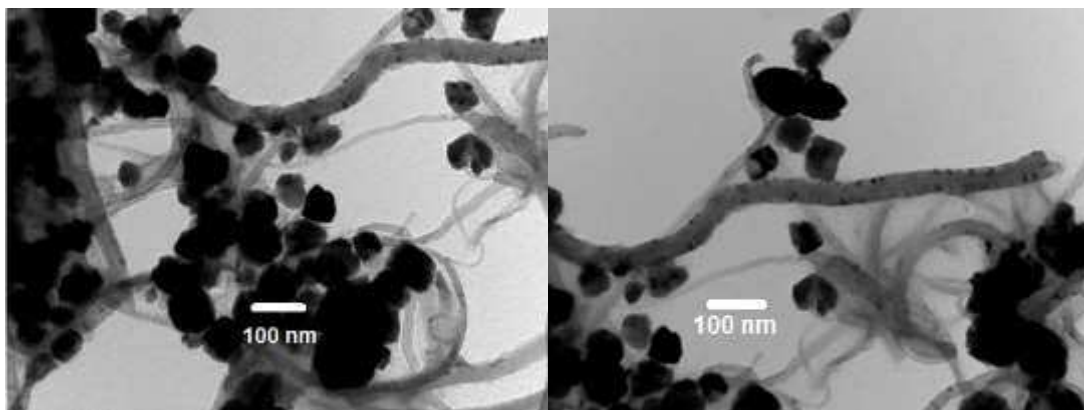


Figura 3.12 - Imagens de TEM de dois diferentes pontos de uma amostra crescida em solução aquosa com $E_{Dep} = -0,9$ V e $Q_{Lim} = -100$ mC.

A figura 3.13 apresenta imagens de deposições com diferentes valores de Q_{Lim} e mesmo potencial de deposição igual $-0,9$ V. Neste potencial já é possível verificar uma pequena quantidade de partículas depositadas com carga limitada igual a -10 mC. Para -250 mC verifica-se nitidamente que as partículas depositadas possuem formato hexagonal típico do óxido de zinco. Isso é uma boa evidência que se está depositando ZnO de fato.

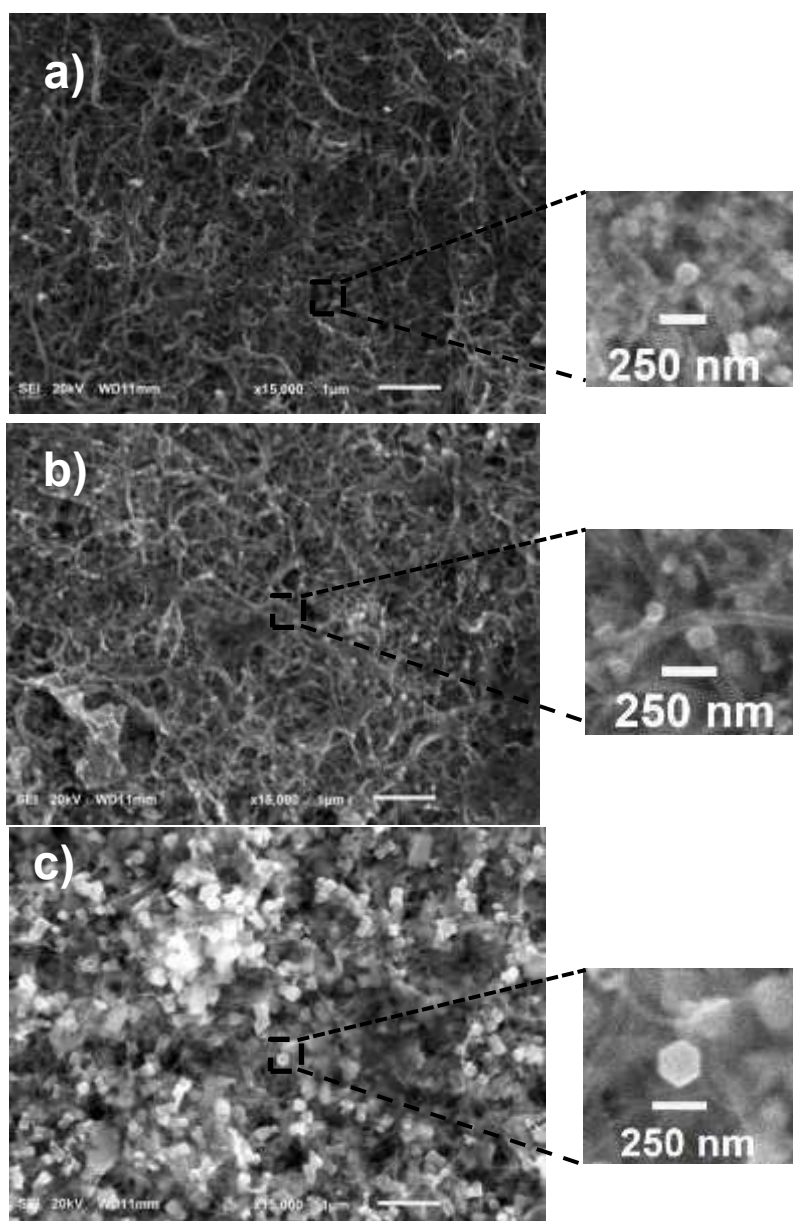


Figura 3.13- Imagens de SEM de amostras crescidas em solução aquosa com $E_{Dep} = -0,9V$:
a) $Q_{Lim} = -10mC$; b) $Q_{Lim} = -50mC$ c) $Q_{Lim} = -250mC$.

Para a amostra da figura 3.13.a foi possível visualizar apenas regiões com partículas maiores. Pelas imagens de TEM, figura 3.14, verificou-se que os nanotubos possuem uma camada de revestimento. Normalmente em imagens de TEM, materiais condutores apresentam tonalidades mais claras que semicondutores. Portanto essas partículas que apresentam tonalidade mais escura sobre o CNT, podem ser nanopartículas de ZnO.

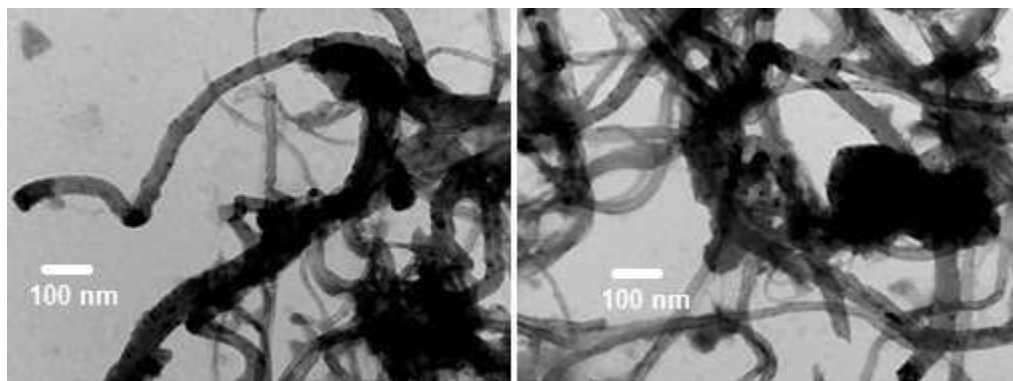


Figura 3.14- Imagens de TEM de dois diferentes pontos de uma amostra crescida em solução aquosa com $E_{Dep} = -0,9$ V e $Q_{Lim} = -10$ mC.

Em resumo, através das análises de imagens de SEM e TEM, verificou-se que as amostras crescidas em solução orgânica apresentam maior nucleação em relação as amostras crescidas em solução aquosa. Por outro lado, as nanopartículas eletrodepositadas sobre os nanotubos em solução aquosa são maiores.

3.4- Caracterização estrutural dos filmes

Inicialmente foram realizadas medidas de XRD para identificar a estrutura das nanopartículas depositadas sobre os nanotubos. Através dessas medidas verificou-se a presença de ZnO com estrutura hexagonal, do tipo wurtizita, para ambas as soluções. Em colaboração com esses resultados, realizou-se espectroscopia Raman confirmando a presença da fase wurtizita do óxido de zinco.

A tabela abaixo mostra os índices de Miller para cada plano cristalino, a posição angular dos picos e as intensidades esperadas no espectro de XRD para nanopartículas hexagonais de ZnO na fase wurtizita. Esses dados foram extraídos da base de dados ICSD da CAPES, código 180051. As intensidades estão normalizadas em relação ao pico correspondente ao plano (101) mais intenso desse espectro.

(WKL)	2Theta	Intensidade
(100)	31,79	486,7
(002)	34,42	377,9
(101)	36,27	1000
(102)	47,55	215,1
(110)	56,64	310,7
(103)	62.81	294.7

Os resultados de difração de raios-X das amostras crescidas em ambas as soluções foram comparados com esses dados.

3.4.1- XRD de amostras crescidas em solução orgânica

A figura 3.15 apresenta os espectros de raios-X para amostras crescidas em solução orgânica com carga limitada igual a -250 mC e diferentes potenciais de deposição. O CNT apresenta um pico em 26,4°, correspondente ao plano cristalino (002) [6]. A diferença de intensidade desses picos nas três amostras pode ser explicada pela variação na quantidade de nanotubos entre uma amostra e outra devido ao processo de EPD.

Os picos situados em 38,21° e 44,24° são provenientes do suporte onde se fixou as amostras durante a medida e do substrato de aço inox, respectivamente. Nos espectros das amostras depositadas em -1,4 V verificou-se a presença dos picos em 31,84°, 34,49°, 36,31°, 56,79° e 56,56° correspondentes aos planos cristalinos (100), (002), (101), e (110) do ZnO, respectivamente. Para a amostra crescida em -1,5V, estes planos estão localizados nas posições 31,80°, 34,42°, 36,24°, 47,45° e 56,50°.

Já os picos situados em 38,21° e 44,24° são provenientes do suporte onde se fixou as amostras durante a medida e do substrato de aço inox, respectivamente. Nos espectros das amostras depositadas em -1,4 V verificou-se a presença dos picos em 31,84°, 34,49°, 36,31°, 56,79° e 56,56°

correspondentes aos planos cristalinos (100), (002), (101), e (110) do ZnO, respectivamente. Para a amostra crescida em -1,5V, estes planos estão localizados nas posições 31,80°, 34,42°, 36,24°, 47,45° e 56,50°.

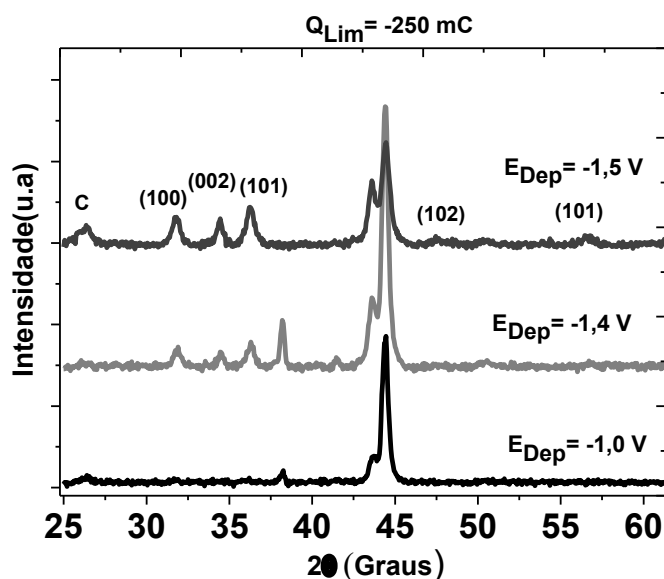


Figura 3.15- Espectros de XRD de amostras crescidas em diferentes potenciais e mesma Q_{Lim} ;

Não foi verificado nenhum pico corresponde a partículas de ZnO para a amostra crescida em -1,0V, apesar de ter-se verificado nas imagens de SEM (figura 3.8.a) uma grande quantidade de material com padrão folhear crescido sobre os nanotubos. Observou-se a presença apenas dos picos correspondentes ao CNT, suporte e substrato. Sendo assim, não foi possível identificar a composição dessas partículas.

A princípio como as amostras com $E_{Dep} = -1,4 \text{ V}$ e $E_{Dep} = -1,5 \text{ V}$ foram depositadas em potenciais correspondentes a redução do zinco, esperava-se encontrar partículas de Zn metálico nos filmes. Porém com base nos espectros obtidos dessas amostras sem tratamento térmico, verificou-se a existência apenas de nanopartículas de ZnO crescidas sobre os CNT. As medidas realizadas após o tratamento térmico das amostras não apresentam diferença significativa em comparação aos obtidos antes do tratamento. O óxido de zinco pode ter sido formado durante a eletrodeposição, ou a partir da oxidação das partículas de Zn em contato com o ar.

Como os picos correspondentes aos planos (102) e (110) são pouco intensos, assim como já era esperado de acordo com a referência adotada, será realizada a discussão apenas para os três picos iniciais. No gráfico da figura 3.16.a são mostrados os picos (100) e (002) normalizados em relação ao pico mais intenso (101). A intensidade e posição angular esperada de acordo com a referência adotada são indicadas como linhas contínuas verticais. Esses picos coincidem razoavelmente bem com a posição angular da referência adotada. Os planos cristalinos correspondentes a esses picos podem ser observados na figura 3.16.b.

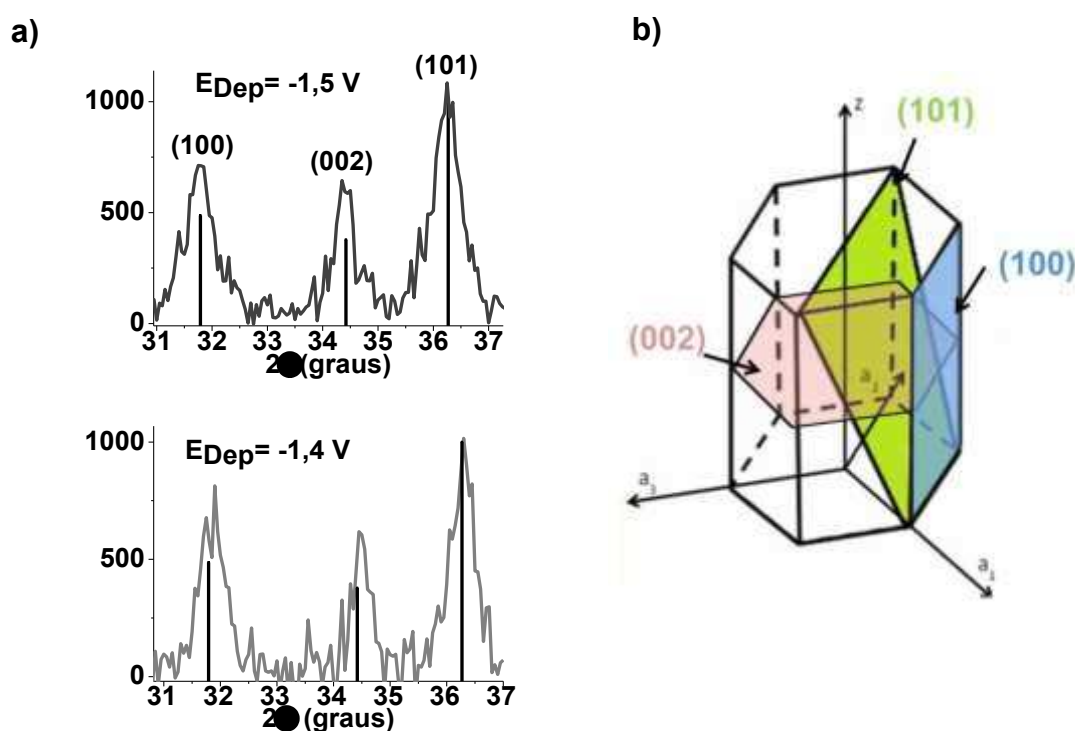


Figura 3.16- a) Picos normalizados em relação ao plano (101) para amostras -1,4 V e -1,5 V com $Q_{Lim} = -250 \text{ mC}$; **b)** Planos cristalinos (100), (002) e (101) para um cristal com rede hexagonal.

Após esta normalização verifica-se que os dois primeiros picos possuem intensidades relativas muito próximas entre si. Isso indica que não há diferenças significativas na estrutura das nanopartículas de ZnO ao crescê-las em -1,4 V ou -1,5 V. Apesar de ter sido observado nas imagens de SEM das figuras 3.8.b e 3.8.c que estas amostras possuem morfologias distintas. Porém observa-se que a intensidade destes é maior em relação à referência, sendo assim as nanopartículas obtidas apresentam direção preferencial de crescimento em relação aos planos (100) e (002).

Na figura 3.17 são apresentados espectros de amostras crescidas em -1,5V, com cargas limitadas a -10 mC, -50 mC e -100 mC. Os dois primeiros picos foram normalizados em relação ao pico (101). A amostra com -50 mC corresponde à “heterogênea” visualizada na figura 3.9.b. Não foram realizadas medidas para a amostra 3.9.c. A amostra com -10 mC não apresenta nenhum pico evidente correspondente ZnO. Portanto nessa amostra não há quantidade de material depositado suficiente para ser detectado pelo difratômetro de raios-X. Isto é consistente com os resultados de SEM, nos quais não foi possível verificar depósitos nos nanotubos.

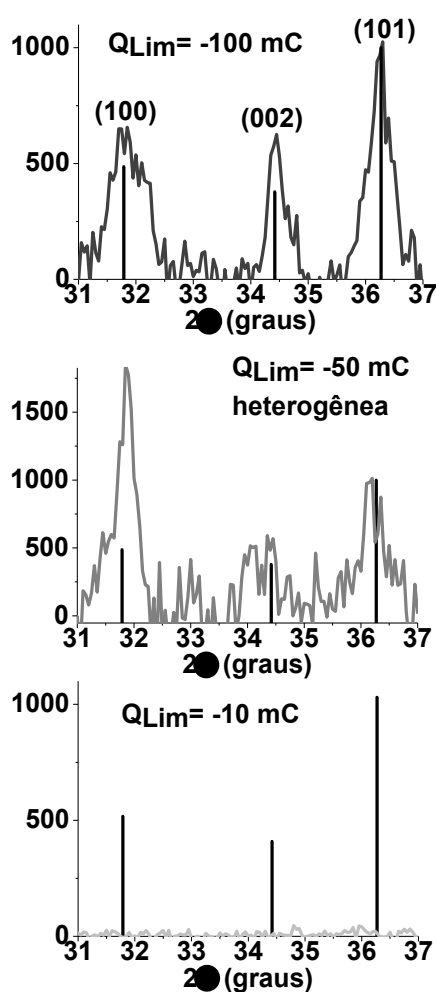


Figura 3.17- Espectros de XRD de amostras crescidas em $E=-1,5V$ com diferentes Q_{Lim} . Os picos normalizados em relação ao plano (101).

Para o nanocompósito obtido com -50 mC “heterogênea”, representado com símbolo de estrela, verifica-se que a intensidade do pico (100) é bem maior em comparação aos demais. Portanto, o crescimento

preferencial das nanopartículas de ZnO para esta amostra ocorre preferencialmente na direção (100). De fato, como observou-se na imagem de SEM dessa amostra, as partículas maiores possuem essa direção preferencial de crescimento sobre os CNT. Verifica-se ainda que a amostra com -100 mC apresenta direção de crescimento preferencial ao longo dos planos (100) e (002).

3.4.2- XRD de amostras crescidas em solução aquosa

O espectro de raios-X para os nanocompósitos crescidos em solução aquosa com $Q_{Lim} = -100$ mC e diferentes potenciais de crescimento é apresentado na figura 3.19.a. Nestes difratogramas também não foram observados picos provenientes de zinco metálico. Assim como foi verificado para a solução orgânica, não houve diferenças no espectro das amostras antes e depois de realização de tratamento térmico. Portanto, conclui-se que foi possível depositar nanopartículas de ZnO sobre os nanotubos sem a etapa de tratamento.

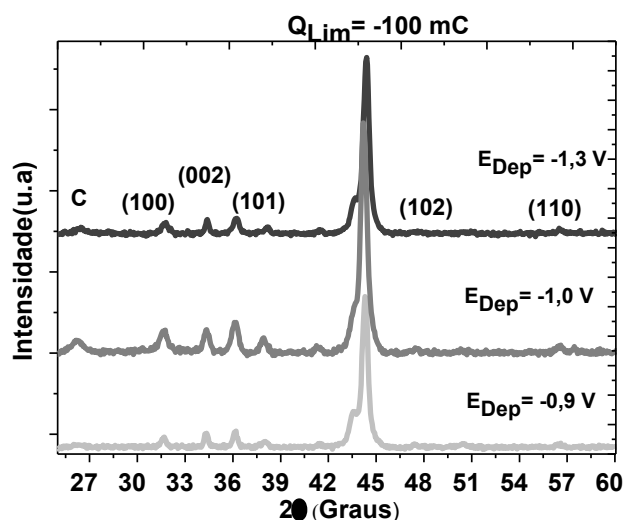


Figura 3.18- Espectros de amostras crescidas em solução aquosa com diferentes E_{Dep} e mesma $Q_{Lim} = -100$ mC;

Assim como para a solução orgânica foram verificados para todas os potenciais de crescimento a presença dos picos (100, (002), (101), (102) e (110). A normalização dos dois primeiros picos em relação ao pico (101) para os espectros dessas amostras pode ser vista no gráfico da figura 3.20.

Após essa normalização conclui-se que essas amostras possuem direção de crescimento preferencial ao longo dos planos (100) e (002).

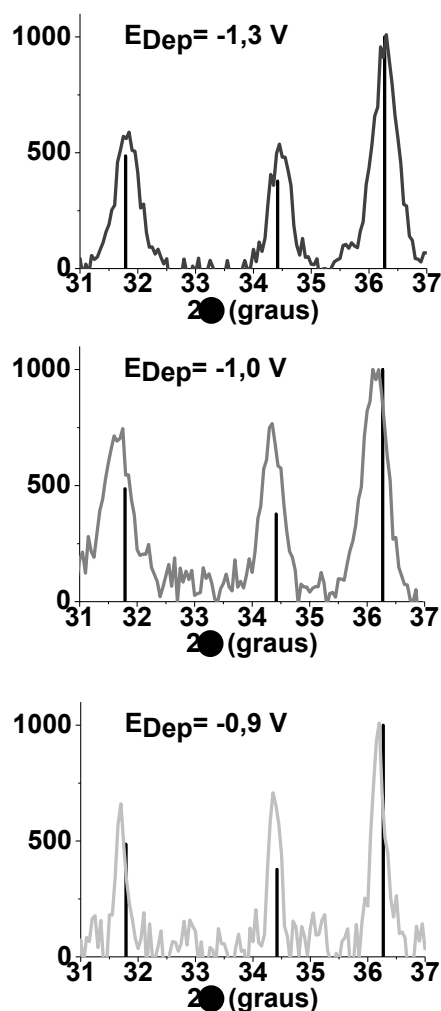


Figura 3.19- Espectros normalizados em relação ao pico (101) para amostras crescidas em solução aquosa com diferentes potenciais e mesmo valor de Q_{Lim} .

Também foram realizadas difrações de raios-X para amostras depositadas em -0,9V com diferentes quantidades de carga a fim de se estudar a evolução de crescimento das partículas de ZnO. Esses espectros podem ser vistos na figura 3.20. Os picos foram normalizados em relação ao pico (101). Assim como foi verificado para a amostra com -0,9 V e -100 mC, essas amostras possuem direções preferenciais nos planos (100) e (002).

A relação entre tamanho do grão (t) na direção correspondente a (hkl) e largura à meia altura deste pico é dada pela equação de Scherrer [48]:

$$t = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.1)$$

Onde λ é o comprimento de onda da radiação incidente e θ corresponde à posição angular desse pico. A amostra com - 250 mC apresenta picos mais intensos e estreitos em comparação a amostra com - 50 mC. Portanto pela equação 3.1, conclui-se que estas nanopartículas são maiores. Assim como foi observado nas imagens de SEM.

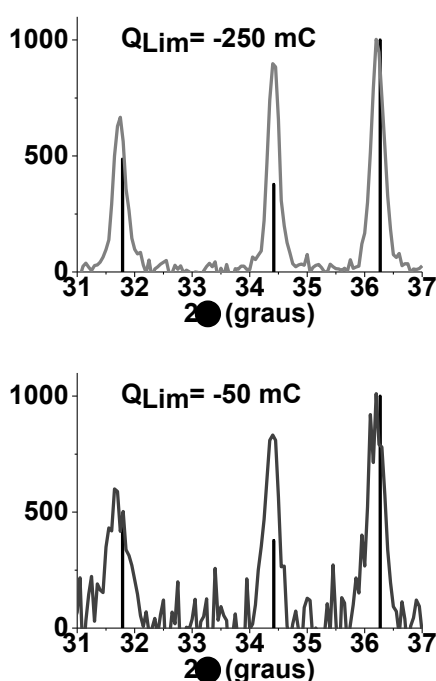


Figura 3.20- Espectros de XRD com picos normalizados em relação ao plano (101) de amostras crescidas em solução aquosa com $E_{Dep} = -0,9V$ e diferentes valores de Q_{Lim} .

3.4.3- Comparação entre espectros de RDX de amostras crescidas em diferentes soluções

Na figura 3.21 são mostrados os espectros de duas amostras com $Q_{Lim} = -250$ mC, portanto aproximadamente a mesma quantidade de material, crescidas em soluções diferentes. Ao lado de cada espectro é mostrada as

imagens de SEM da respectiva amostra. Como mencionado anteriormente os picos localizados em $38,21^\circ$ e $44,24^\circ$ correspondem ao suporte onde fixou-se a amostra durante a medida e ao substrato.

Verifica-se que os picos para a amostra crescida em solução aquosa são mais intensos e estreitos. Isso indica que essas nanopartículas são maiores que as do filme crescida em solução orgânica. Como pode ser verificado a partir da equação de Sherrer, equação 3.1.

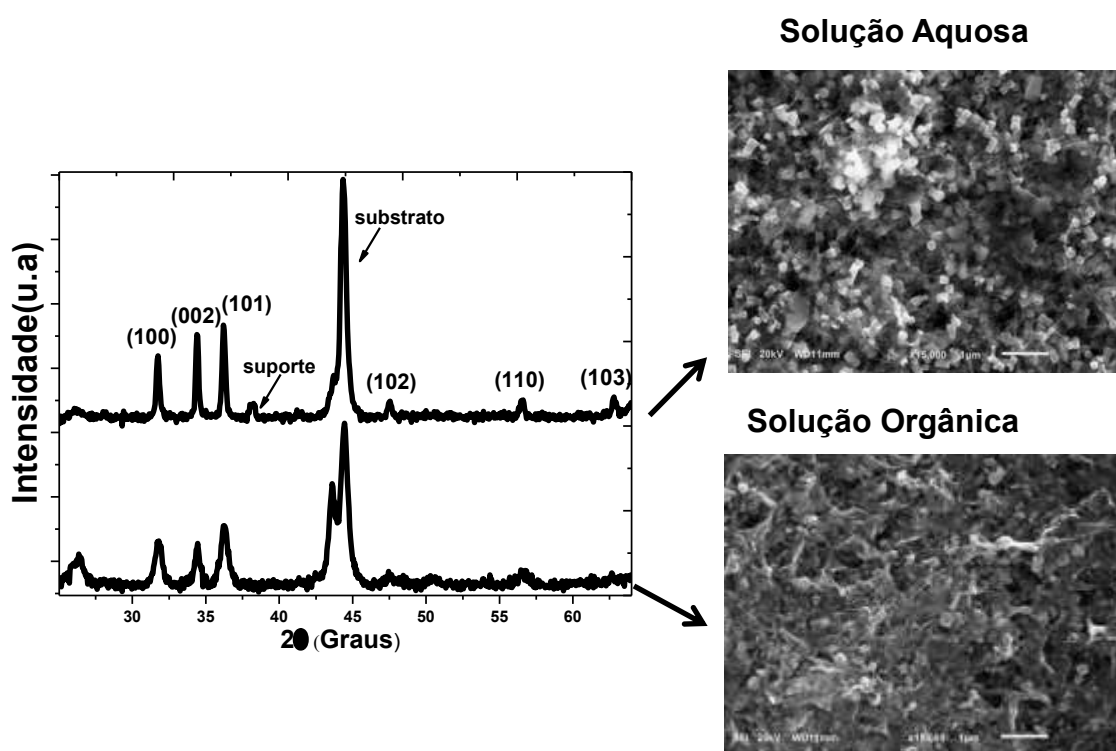


Figura 3.21- Comparação do espectro de XRD de amostras com $Q_{Lim} = -250$ mC crescidas em diferentes soluções.

3.4.4- Espectroscopia Raman

Nesta seção são discutidos os resultados das medidas de espectroscopia Raman de amostras crescidas em diferentes soluções. Essa técnica foi empregada para caracterização estrutural dos nanocompósitos em colaboração com os resultados já observados nos espectros de XRD.

Na figura 3.22.a é mostrado o espectro obtido para a amostra crescida em solução orgânica com $E_{Dep} = -1,5$ V e $Q_{Lim} = -250$ mC. É possível observar três picos mais intensos devido à estrutura dos nanotubos de carbono. Estes picos correspondem à banda D (~ 1352 cm^{-1}), à banda G (~ 1582 cm^{-1}) e à banda G' (~ 2704 cm^{-1}) [49, 50]. Além de dois picos correspondentes às bandas G* (~ 2450 cm^{-1}) [44] e D+G (~ 2950 cm^{-1}) [51]. Neste espectro também é verificado um ombro à direita da banda G que é identificado como D' (~ 1617 cm^{-1}) [51], figura 3.20.b.

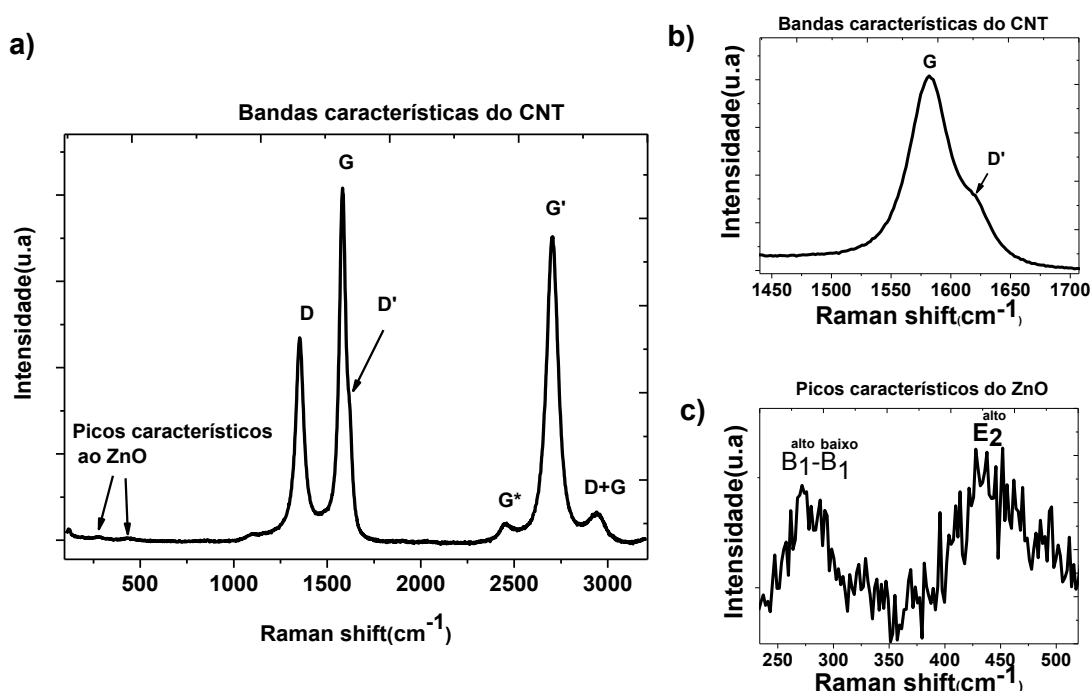


Figura 3.22- a) Espectro Raman de uma amostra crescida em solução orgânica com $E_{Dep} = -1,5$ V e $Q_{Lim} = -250$ mC; b) zoom enfatizando a presença da banda D'; c) zoom da região que compreende os picos característicos do ZnO

No espectro mostrado na figura 3.22.a, observam-se ainda dois picos pouco intensos em 283 cm^{-1} e 438 cm^{-1} , correspondentes aos modos vibracionais ativos do Raman ($B_1^{alto} - B_1^{baixo}$) e E_2^{alto} , respectivamente, para a fase wurtzita do ZnO [52, 53]. Foi realizado um zoom nessa região que compreende estes dois picos para melhor visualizá-los, figura 3.22.c.

Na figura 3.23.a é apresentado o espectro para a amostra crescida em solução orgânica com $E_{Dep} = -0,9$ V e $Q_{Lim} = -250$ mC. Nessa imagem

são visualizados todos os picos discutidos acima para os CNT. Foi realizado um zoom na região de 1400 a 1700 cm^{-1} para melhor visualizar a banda D', figura 3.23.b. Também foram verificados os picos 283 cm^{-1} e 438 cm^{-1} correspondentes aos modos vibracionais ativos ($B_1^{\text{alto}} - B_1^{\text{baixo}}$) e E_2^{alto} , respectivamente, figura 3.23.c. A diferença de intensidade dos picos mostrados na figura 3.22.c e 3.23.c se deve apenas à flutuações de medida e não podem ser utilizados para estabelecer diferenças entre amostras crescidas em solução orgânica ou aquosa.

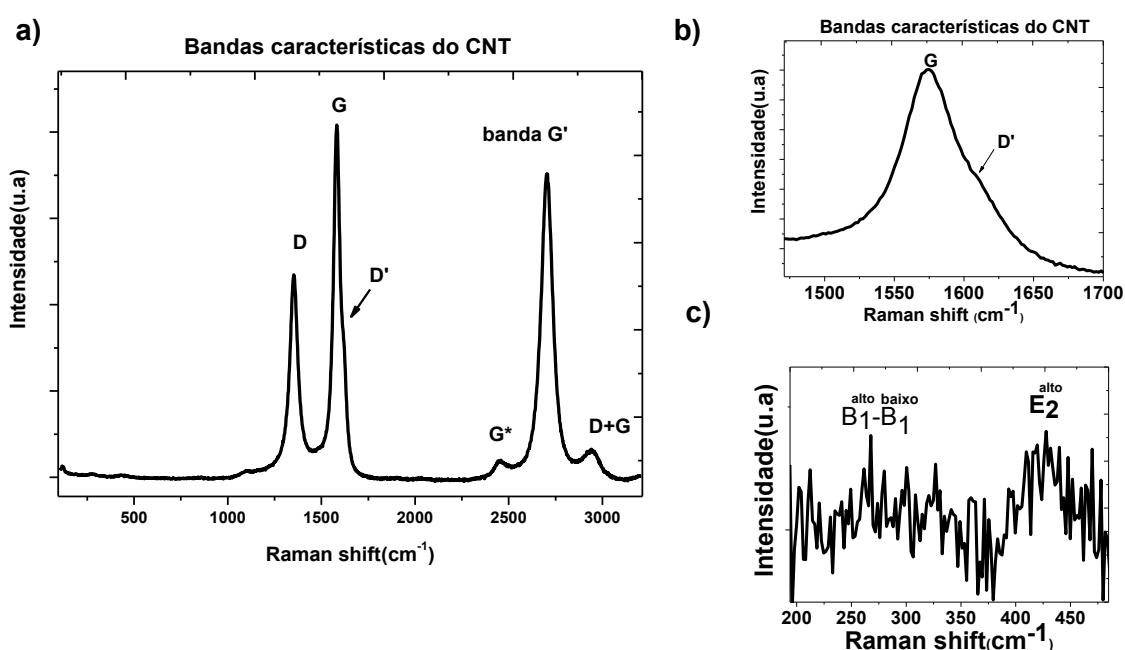


Figura 3.23- Espectro Raman de nanocompósitos ZnO/CNT crescidos em solução aquosa com $E_{\text{Dep}} = -0,9 \text{ V}$ e $Q_{\text{Lim}} = -250 \text{ mC}$. b) zoom enfatizando a presença da banda D'; c) zoom da região que compreende os picos característicos do ZnO.

3.5. Capacitância dos filmes

Os eletrodos de aço inox, como foi verificado em trabalhos anteriores desenvolvidos no LESP [31] não apresentam valores de capacitância significativos, portanto serão desconsiderados. Inicialmente, obteve-se capacitância de eletrodos contendo apenas CNT. Posteriormente estudou-se a alteração na capacitância total do eletrodo ao recobrir os nanotubos com diferentes quantidades de nanopartículas de ZnO. Esses resultados serão

discutidos nas seções a seguir. Na figura 3.25 são mostradas voltametrias cíclicas em solução aquosa de 1 M de Na_2SO_4 para um eletrodo de CNT, sem tratamento térmico. As taxas empregadas foram: 50 mV/s, 100 mV/s, 150 mV/s, 200 mV/s, 250 mV/s e 300 mV/s. À medida que v aumenta, o módulo da corrente também aumenta. Isso indica o comportamento capacitivo dos filmes. Adotou-se o intervalo de potencial de 0,6 V a -0,2 V porque nesta faixa as correntes são predominantemente não faradáicas. Nesta solução OCP dos nanotubos indicado como uma linha pontilhada na CV é aproximadamente 0,1 V.

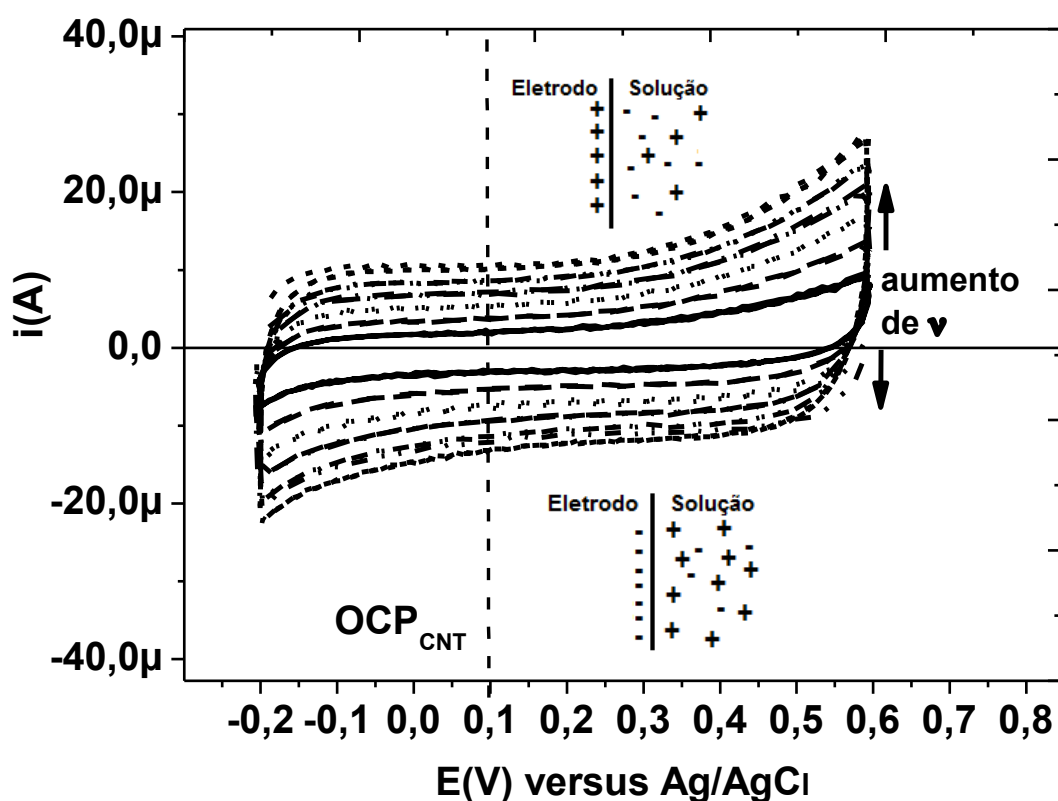


Figura 3.24- Voltametrias Cíclicas com diferentes velocidades de varredura para CNT em solução 1 M de Na_2SO_4

Na figura 3.26 observa-se gráfico do valor de corrente para o OCP em função da respectiva taxa de varredura. O gráfico mostrado apresenta tanto os valores de corrente catódicas quanto anódicas. Realizou-se a linearização desses pontos. Pela equação 1.12, sabe-se que o coeficiente angular dessa reta fornece uma estimativa da capacitância dos filmes de CNT.

Os valores de capacitância e a incerteza associada a estes estão indicados no próprio gráfico. Realizando-se a média aritmética entre o módulo da capacitância obtido através do cálculo da inclinação de i catódica versus v e o valor calculado para a inclinação de i anódica versus v , conclui-se que a capacitância de eletrodos contendo somente filmes de CNT é igual a $(36,1 \pm 0,7) \mu F$. Essa média pode ser realizada, pois durante a varredura em sentido da diminuição do potencial, as correntes catódicas correspondem ao processo de acúmulo de cargas negativas no eletrodo e consequentemente cargas positivas na solução. Ao inverter o sentido da varredura, tem-se o processo inverso, acúmulo de cargas positivas no eletrodo e cargas negativas na solução.

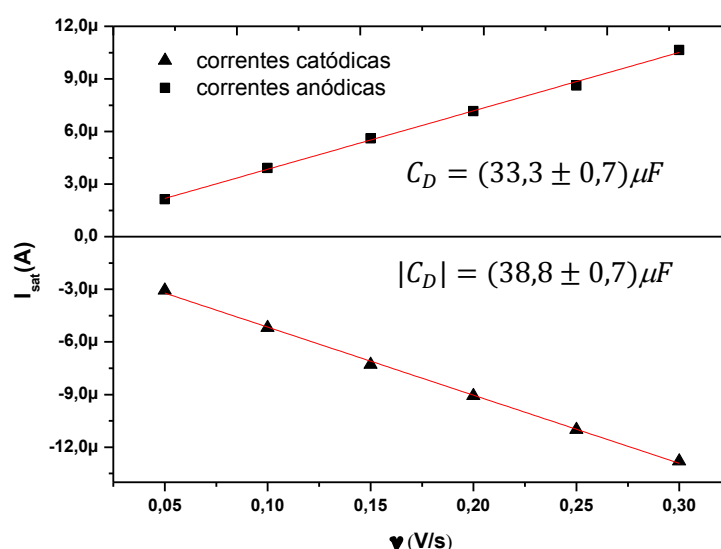


Figura 3.25- Gráfico da corrente de saturação em função da taxa de varredura para os filmes de CNT.

3.5.1- Capacitância de amostras crescidas em solução orgânica

Foram realizadas voltametrias cíclicas de eletrodos contendo diferentes quantidades de ZnO depositados sobre os nanotubos, para um mesmo potencial de deposição, conforme mostrado na figura 3.27. As correntes para essas amostras são mais intensas em módulo e apresentam

maior espaçamento entre si em comparação as correntes para os CNT nessa mesma faixa de potencial (figura 3.25). Portanto, constatou-se que a capacitância total desses eletrodos de nanocompósitos de ZnO/CNT é maior que o eletrodo contendo apenas nanotubos.

O aumento na capacitância total do eletrodo, pode ser justificado pelo aumento em sua área superficial, ao decorar os CNT com nanopartículas de ZnO. Além disso, esse aumento em C pode ter ocorrido devido à contribuição da pseudocapacitância do ZnO. Esta contribuição pode ser obtida ao considerar que a corrente no voltamograma cíclico para um dado potencial pode ser escrita como:

$$i(V) = k_1 \nu + k_2 \nu^{1/2} \quad (3.2)$$

Onde k_1 está associada ao processo não faradaico e k_2 corresponde a contribuição faradaica. Ao dividir a equação 3.2 por ν , tem-se:

$$\frac{i(V)}{\nu} = k_1 + k_2 \nu^{-1/2} \quad (3.3)$$

O lado esquerdo da equação corresponde a capacitância total, k_1 equivale a contribuição capacitiva do sistema, enquanto k_2 está relacionado com a pseudocapacitância. Esta análise foi bem descrita Augustyn e colaboradores [54] e será deixado como perspectiva para este trabalho.

O potencial de circuito aberto para as amostras com -25 mC, -50 mC e -100 mC é aproximadamente -0,1 V, mesmo valor para os CNT. Já o potencial de circuito aberto da amostra com -50 mC “não uniforme” é aproximadamente -0,2 V. Uma explicação possível para essa diferença de potencial corresponde a presença de partículas maiores de ZnO, da ordem de microns, como foi visualizado nas imagens de SEM. Portanto a interação destas com eletrólito faz com que o OCP seja dos CNT seja alterado.

Através dos voltamogramas, figura 3.27, verifica-se que há um aumento na capacitância total do eletrodo ao aumentar-se Q_{Lim} de -25 mC, figura 3.27.a, para -50 mC, figura 3.27.b. Porém o eletrodo com $Q_{Lim} = -100$ mC, figura 3.27.c, possui a menor capacitância entre essas amostras. Isto pode ser explicado porque ao aumentar Q_{Lim} em módulo, a

quantidade de ZnO depositado sobre os CNT aumenta excessivamente. Sendo assim a área superficial do eletrodo diminui, fazendo com que C seja prejudicada, pois é formada uma camada de depósito sobre os CNT. Comportamento similar a este foi observado por Yanping Zhang e colaboradores [6]. Na figura 3.27.d, verifica-se que a capacitância da amostra com -50 mC “heterogênea” é maior em comparação as demais amostras.

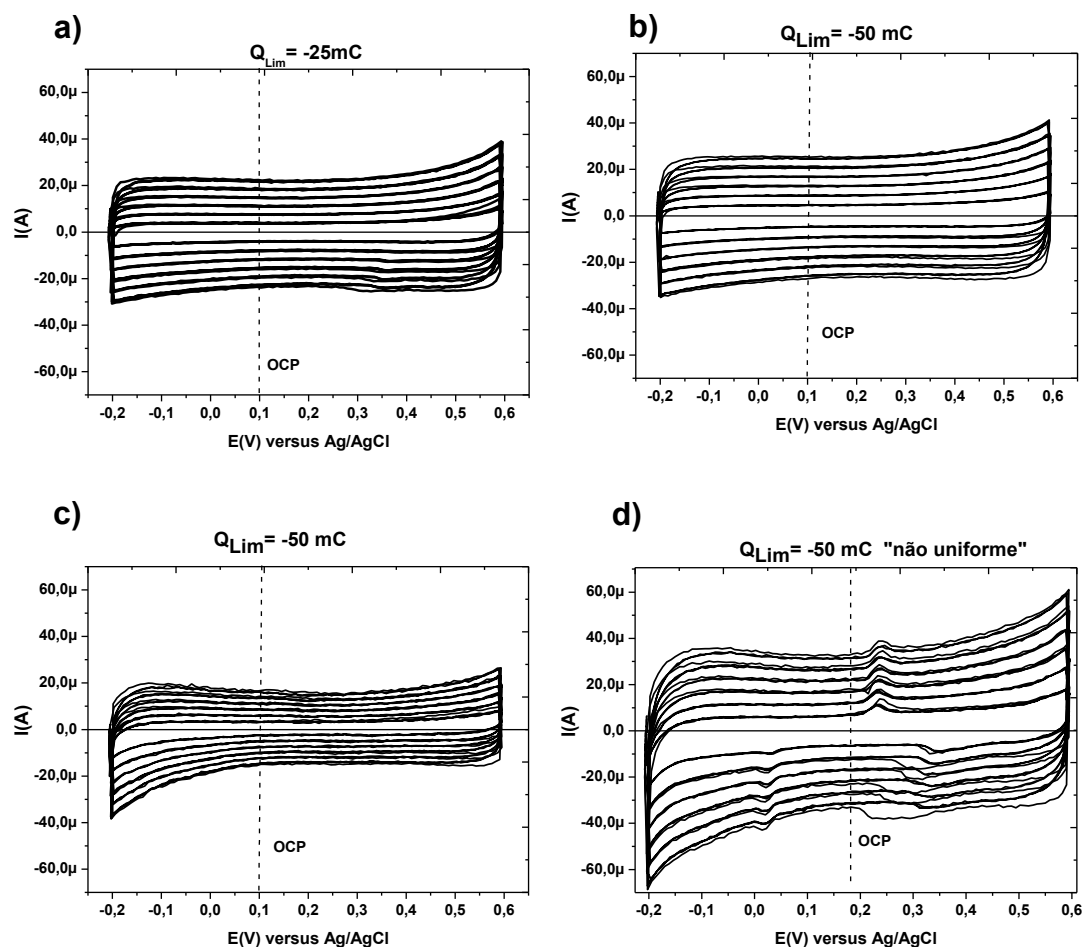


Figura 3.26- Voltametrias cíclicas com diferentes taxas de varredura em solução 1 M Na_2SO_4 para amostras crescidas via solução orgânica com $E_{Dep} = -1,5 V$ e diferentes valores de Q_{Lim} .

No gráfico da figura 3.28 são apresentados os valores de capacitância dessas amostras, para OCP correspondente a cada uma. Os cálculos de C foram realizados de maneira análoga ao procedimento descrito para os CNT, na seção anterior. Verificou-se que a amostra com $Q_{Lim} = -50 mC$ “heterogênea”, representada no gráfico por uma estrela, apresenta o melhor

desempenho capacitivo. Sendo este aproximadamente três vezes maior que dos eletrodos contendo apenas CNT. Este aumento é superior ao medido por Yanping Zhang e seu grupo [6].

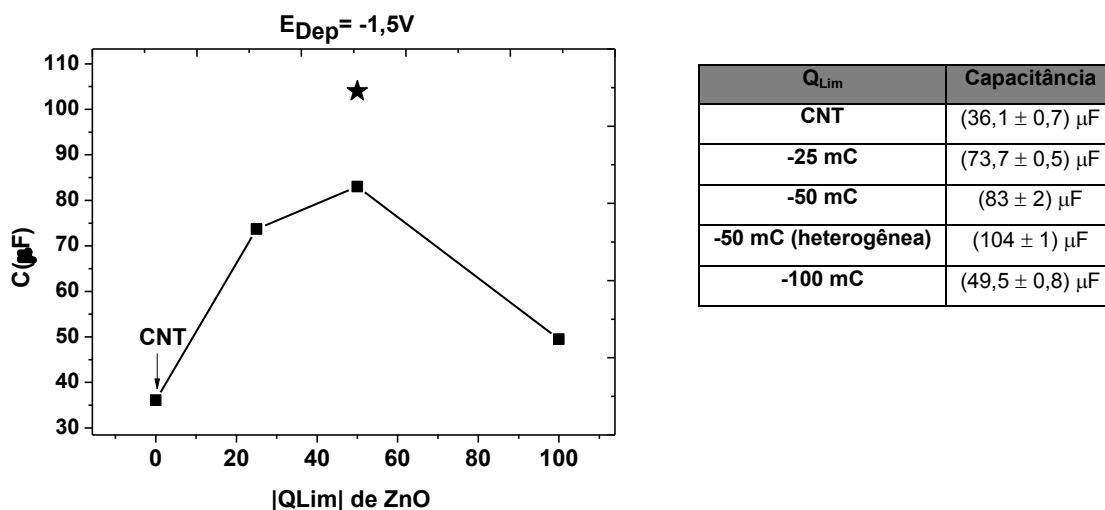


Figura 3.27- Gráfico da capacitância em função da quantidade de ZnO depositado via solução orgânica com $E_{Dep} = -1,5V$.

Para as amostras preparadas em solução orgânica foram realizadas medidas da capacitância dos filmes antes e depois do tratamento térmico. As voltametrias não apresentaram alterações significativas, portanto não serão apresentadas.

3.5.2- Capacitância de amostras crescidas em solução aquosa

A figura 3.29 apresenta voltametrias cíclicas em diferentes taxas de varredura para amostras com potencial de deposição igual a $-0,9 V$ e diferentes Q_{Lim} . As três amostras possuem capacitância maior em comparação aos nanotubos sem revestimento. Assim como mencionado na análise de capacitância para amostras crescidas em solução orgânica, o aumento de C também pode ser justificado pela contribuição das nanopartículas de ZnO no aumento da área superficial efetiva destes eletrodos.

O potencial de circuito aberto dessas amostras está em torno de 0,2 V, valor superior ao medido para os CNT e amostras depositadas em solução orgânica com -25 mC e -100 mC. Analisando-se as imagens de SEM e TEM para as amostras crescidas solução aquosa, verifica-se a presença de nanopartículas de ZnO com dimensões maiores e taxa de nucleação menor que àquelas crescidas em solução orgânica. Isso pode estar relacionado com a mudança no OCP.

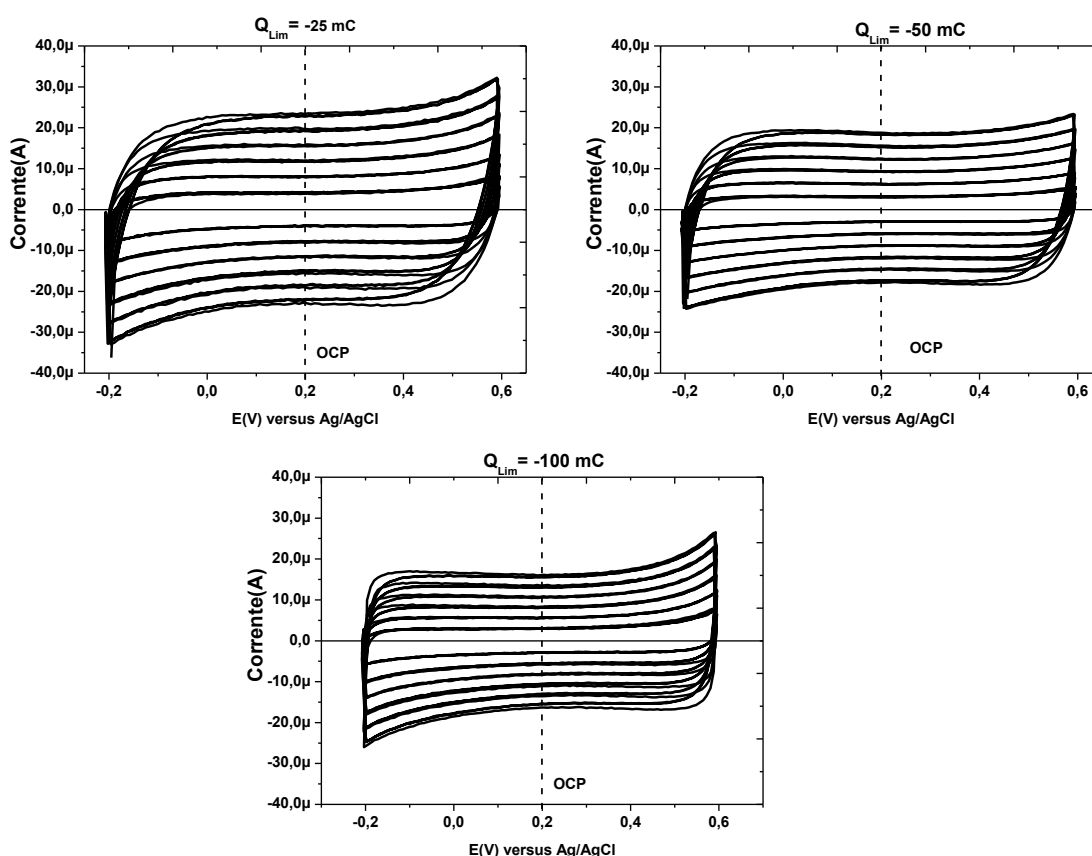


Figura 3.28- Voltametrias cíclicas com diferentes taxas de varredura em solução 1 M de Na_2SO_4 para amostras crescidas via solução aquosa em -0,9V e diferentes Q_{Lim} .

No gráfico da figura 3.30 são mostrados os valores de capacitância para estas amostras. A capacitância para as amostras com $Q_{\text{Lim}} = -25 \text{ mC}$ e $Q_{\text{Lim}} = -100 \text{ mC}$ são próximas do valor de C obtido para amostra crescida em solução orgânica, com mesmo valor de Q_{Lim} . Porém uma diferença significativa é observada ao comparar os valores de capacitância para amostras com $Q_{\text{Lim}} = -50 \text{ mC}$ obtidas nessas soluções. A grande diferença entre essas amostras pode ser percebida nas imagens de SEM, figura 3.9.b,

e espectro de XRD, figura 3.18.a. Essa amostra com -50 mC, crescida em solução orgânica possui alta orientação na direção (100), diferente das demais. Além da presença de partículas de ZnO maiores existentes da ordem de microns. Essas nanopartículas podem ter contribuído para o aumento da área superficial total do eletrodo.

Não foram realizadas voltametrias cíclicas para obtenção da capacitância de amostras preparadas em solução aquosa após tratamento térmico. O eletrodo contendo depósito de ZnO cuja eletrodeposição foi limitada em -25 mC apresenta uma capacitância 2,11 vezes superior em relação ao eletrodo composto de CNT apenas. Assim como foi observado para solução orgânica, esse aumento é maior que o verificado por Yanping Zhang e seu grupo, cerca de 1,78 vezes superior.

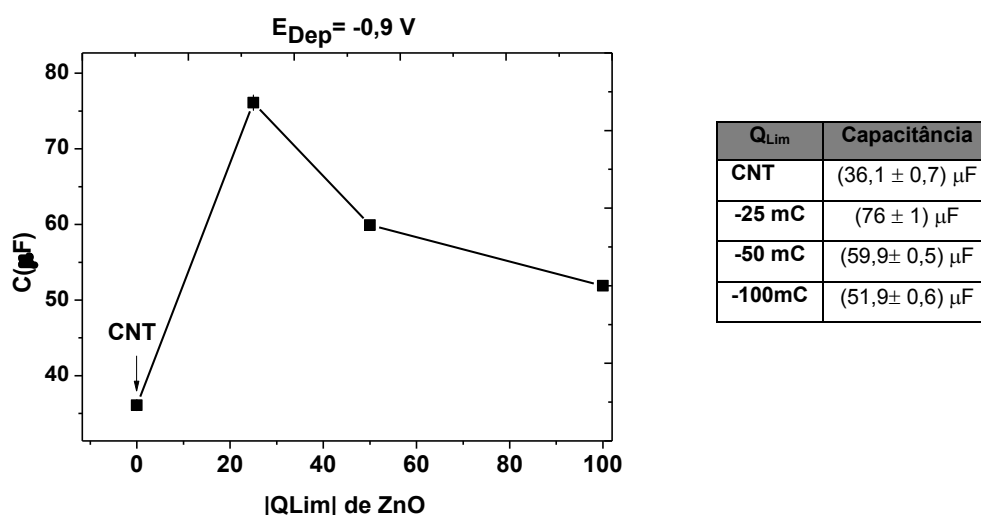


Figura 3.29- Gráfico da capacitância de filmes crescidos em função da quantidade de ZnO depositado via solução aquosa com $E_{Dep} = -0,9 V$.

Capítulo 4 -Conclusões e Perspectivas

Com base nos resultados apresentados é possível concluir que foram obtidos nanocompósitos de ZnO/CNT através duas etapas. Primeiramente utilizou-se a técnica de EPD para obtenção dos filmes de nanotubos de carbono. Para recobrir os CNT com óxido de zinco foi empregada a técnica de eletrodeposição. Através da comparação de espectros de XRD dos nanocompósitos, antes e após tratamento térmico, verificou-se que não é necessário a realização deste procedimento para obtenção de nanopartículas de ZnO com boa qualidade cristalina, através das diferentes soluções empregadas.

Como foi verificado pelas técnicas de XRD e espectroscopia Raman, as nanopartículas de ZnO são hexagonais, do tipo wurtzita. Nos resultados de SEM verificou-se que o ZnO crescido sobre CNT possuem diferentes morfologias de acordo com a solução e potenciais adotados durante a eletrodeposição. Para algumas amostras foi possível identificar o padrão hexagonal típico do ZnO. Através das imagens de microscopia eletrônica de transmissão concluiu-se que as nanopartículas de ZnO realmente crescem fixadas às paredes dos nanotubos.

Utilizando a técnica de voltametria cíclica foi possível estudar o comportamento capacitivo dos nanocompósitos. Os valores de capacitância dos nanocompósitos obtidos são maiores que a capacitância dos filmes de CNT para a faixa de potencial medido e eletrólito empregado. Isso pode ser justificado pelo aumento da área superficial efetiva do eletrodo ao revestir os CNT com nanopartículas de ZnO, além da contribuição com pseudocapacitância desse óxido .

O maior valor de capacitância foi obtido para a amostra crescida a partir de solução orgânica, com potencial de deposição de -1,5 V e -50 mC. Este valor é cerca de três vezes maior que a capacitância dos filmes de CNT. Nesta amostra, diferentemente das demais, verificou-se a presença de partículas com poucos nanômetros decorando os tubos além de partículas da ordem de microns. O que pode ter colaborado com o aumento da área efetiva do eletrodo e consequente aumento de capacitância. Como

perspectiva, pretende-se estudar crescimentos que resultem em amostras com essa morfologia e assim verificar se o eletrodo final apresenta capacitância elevada.

Como trabalhos futuros, serão realizadas medidas em outros eletrólitos, além de analisar a contribuição da pseudocapacitância do ZnO no aumento da capacitância total do eletrodo. Pretende-se também utilizar a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica para caracterização destes nanocompósitos. Através dos espectros de impedância é possível separar as diferentes contribuições de cada parte constituinte do eletrodo. Por fim, pretende-se realizar um estudo das potencialidades dos nanocompósitos de ZnO/CNT na aplicação em sensores eletroquímicos, tais como sensores de pH e peróxido de hidrogênio.

Bibliografia

- [1] M. J. O'Connell, Carbon Nanotubes Properties and Applications, London: Taylor & Francis Group, 2006.
- [2] B. Gao, G. Z. Chen e G. L. Puma, "Carbon nanotubes/titanium dioxide (CNTs/TiO₂) nanocomposites prepared by conventional and novel surfactant wrapping sol-gel methods exhibiting enhanced photocatalytic activity," Applied Catalysis B: Environmental, vol. 89, p. 503–509, 2009.
- [3] C. Batchelor-McAuley, G. G. Wildgoose, R. G. Compton, L. Shao e M. L. Green, "Copper oxide nanoparticle impurities are responsible for the electroanalytical detection of glucose seen using multiwalled carbon nanotubes," Sensors and Actuators B: Chemical, vol. 132, p. 356–360, 2008.
- [4] J. Y. Lee, K. Liang, K. H. An e Y. H. Lee, "Nickel oxide/carbon nanotubes nanocomposite for electrochemical capacitance," Synthetic Metals, vol. 150, p. 153–157, 2005.
- [5] C. Huiqun, Z. Meifang e L. Yaogang, "Decoration of carbon nanotubes with iron oxide," Journal of Solid State Chemistry, vol. 179, p. 1208–1213, 2006.
- [6] Y. Zhang, X. Sun, L. Pan, H. Li, Z. Sun, C. Sun e B. K. Tay, "Carbon nanotube-ZnO nanocomposite electrodes for supercapacitors," Solid State Ionics, vol. 180, p. 1525–1528, 2006.
- [7] Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho e H. Morkoç, "A comprehensive review of ZnO materials and devices," Journal of Applied Physics, vol. 98, pp. Article ID 041301, 103 pages, 2005.
- [8] J. LEE, K. KO e B. O. PARD, "Electrical and Optical Properties of ZnO Transparent Conducting Films by the sol-gel Method.," Journal of Crystal Growth, vol. 247, pp. 119-125, 2003.
- [9] C. J. Hu, Y. H. Lin, C. W. Tang, M. Y. Tsai, W. K. Hsu e H. F. Kuo, "ZnO-Coated Carbon Nanotubes: Flexible Piezoelectric Generators," Advanced, vol. 23, p. 2941–2945, 2011.
- [10] L. Aravindaa, K. Nagaraja, H. Nagaraja, K. U. Bhat e B. R. Bhat, "ZnO/carbon nanotube nanocomposite for high energy density

- supercapacitors,” *Electrochimica Acta*, vol. 95, p. 119–124, 2013.
- [11] S. Palanisamy, S. Cheemalapati e S.-M. Chen, “Highly sensitive and selective hydrogen peroxide biosensor based on hemoglobin immobilized at multiwalled carbon nanotubes–zinc oxide composite electrode,” *Analytical Biochemistry*, vol. 429, p. 108–115, 2012.
- [12] I. Dumitrescu, P. R. Unwin e J. V. Macpherson, “Electrochemistry at carbon nanotubes: perspective and issues.,” *Chemical Communications*, p. 6886–6901, 2009.
- [13] K. Kaneto, M. Tsuruta, G. Sakai, W. Cho e Y. Ando, “Electrical Conductivities of multi-wall carbon nano tubes,” *Synthetic Metals*, vol. 103, pp. 2543-2546, 1999.
- [14] D. Qian, G. J. Wagner, W. K. Liu, M.-F. Yu e R. S. Ruoff, “Mechanics of Carbon Nanotubes.,” *Applied Mechanics Reviews*, vol. 55, pp. 495-533, 2002.
- [15] P. Kim, L. Shi, A. Majumdar e P. L. McEuen, “Thermal Transport Measurements of Individual Multiwalled Nanotubes,” *Physical Review Letters* , vol. 87, p. 215502, 2001.
- [16] A. H. A. GOMES, *Comportamento Eletroquímico de Nanotubos de Carbono Suportados Sobre Diferentes Substratos*, Viçosa, 2010.
- [17] N. L. Marana, J. R. Sambrano e A. R. de Souza, “Propriedades eletrônicas, estruturais e constantes elásticas do ZnO,” *Química Nova*, vol. 33, pp. 810-815, 2010.
- [18] F. Van De Pol, “Thin-film ZnO- Properties and Applications,” *American Cerac Society Bulletin*, vol. 69, 1990.
- [19] B. Weintroub, S. Chang, V. V. Tsukruk e Y. Deng, “Density-controlled colution-based growth of ZnO nanorod arrays via layer by polymer thin films for enhanced field emission,” *Nanotechnology*, vol. 19, 2008.
- [20] J. Huang, Z. Yinb e Q. Zheng, “Applications of ZnO in organic and hybrid solar cells,” vol. 4, pp. 3861-3877, 2011.
- [21] Z. Z. W. Lei, X. Zhang, B. Wang e H. Jiang, “ZnO-Based Amperometric Enzyme Biosensors,” *Sensors* , vol. 10, pp. 1216-1231, 2010.
- [22] A. Fulati, S. M. U. Ali, M. Riaz, G. Amin, O. Nur e M. Willander, “Miniaturized pH Sensors Based on Zinc Oxide Nanotubes/Nanorods,”

Sensors , vol. 9, pp. 8911-8923, 2009.

- [23] C. S. Lao, J. Liu, P. Gao, L. Zhang e D. Davidovic, "Diodes Formed by Dielectrophoresis Alignment Formed by Dielectrophoresis Alignment ZnO Nanobelt Nanowire Schottky," Nano Letters, vol. 6, pp. 263-266, 2006.
- [24] H. Mehl, "Nanocompósitos Formados por Nanotubos de Carbono, Nanopartículas de Prata e Polianilina: Síntese e Caracterização," Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.
- [25] S. H. T. Jong G. Ok, K. A. Juggernaut, K. Sun, Y. Zhang e A. J. Hart, "Electrically Addressable Hybrid Architectures of Zinc Oxide Nanowires Grown on Aligned Carbon Nanotubes".
- [26] J. R. Franco, "Caracterização eletroquímica de material ativo de eletrodo de supercapacitor baseado em nanocompósitos de nanotubos de carbono e óxido de níquel," Universidade Federal de Viçosa, Viçosa MG, 2014.
- [27] A. R. Boccaccini, J. Cho, J. A. Roether e B. J. Thomas, "Electrophoretic deposition of carbon nanotubes," Carbon, vol. 44, p. 3149–3160, 2006.
- [28] I. J. Th. Pauportéa, "A method for electrochemical growth of homogeneous nanocrystalline ZnO thin films at room temperature," Electrochimica Acta, vol. 54, p. 7558–7564, 2009.
- [29] M. Fahoume, O. Maghfoul, M. Aggour, B. H. Chraïbi e A. Ennaoui, "Growth and characterization of ZnO thin films prepared by electrodeposition technique," Solar Energy Materials & Solar Cells, vol. 90, p. 1437–1444, 2006.
- [30] M. L. Laxmidhar Besra, "A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD)," Progress in Materials Science , vol. 52, pp. 1-61, 2007.
- [31] J. R. Franco, "Deposição Eletroforética de Nanotubos de Carbono," Universidade Federal de Viçosa, Viçosa , 2009.
- [32] B. J. C. Thomas, A. R. Boccaccini e M. S. P. Shaffer, "Multi-Walled Carbon Nanotube Coatings Using Electrophoretic Deposition (EPD)," Journal of the American Ceramic Society, vol. 88, p. 980–982, 2005.
- [33] A. J. Bard, ELECTROCHEMICAL METHODS Fundamentals and Applications, United States of America: John Wiley and Sons, 2ª edição,

2001.

- [34] A. M. Rodrigues, “Preparação e Caracterização Eletroquímica de Filmes Finos de Nanotubos de Carbono Depositados sobre ITO,” Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2011.
- [35] W. F. Pacheco, F. S. Semaan, V. G. K. Almeida e A. G. S. L. Ritta, “Voltametrias: Uma Breve Revisão Sobre os Conceitos,” *Revista Virtual de Química*, vol. 5, pp. 516-537, 2013.
- [36] A. A. Pasa e M. L. .. I. P. S. L. (. E. o. C. P. N. Y. M. D. 2. Munford, “Electrodeposition,” em *Encyclopedia of Chemical Processing*, New York, Taylor & Francis, 2006, pp. 821-832.
- [37] R. Zandonay, “Preparação e Caracterização de Filmes Finos de Cobalto em Silício tipo p,” Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2007.
- [38] N. P. Rezende e M. L. Munford, “Eletr deposição de filmes finos de óxido de zinco sobre diferentes substratos,” Universidade Federal de Viçosa, monografia, Março de 2013.
- [39] M. Izaki, S. Watase e H. Takahashi, “Low-Temperature Electrodeposition of Room-Temperature Ultraviolet-Light-Emitting Zinc Oxide,” *Advanced Materials*, vol. 15, p. 2000–2002, 2003.
- [40] B. Cao, Y. Li, G. Duan e W. Cai, “Growth of ZnO nanoneedle arrays with strong ultraviolet emissions by an electrochemical deposition method,” *Crystal growth & design*, vol. 6, pp. 1091-1095, 2006.
- [41] B. Dedavid, C. I. Gomes e G. Machado, “Microscopia eletrônica de varredura: aplicação e preparação de amostras,” Porto Alegre, EDIPUCRS, 2007.
- [42] D. B. Williams e C. B. Carter, em *The transmission electron microscope*, Springer Us, 1996.
- [43] D. R. Alvarenga, “Semicondutores cerâmicos: um estudo estrutural de filmes espessos de CdS.,” Universidade Federal de Minas Gerais, Dissertação de mestrado, 2006, .
- [44] L. M. Guimarães, “Perfis de espalhamento Raman ressonante em estruturas unidimensionais de carbono: cadeias lineares e nanotubos quiralmnte enriquecidos,” Tese de doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Dezembro de 2011.

- [45] A. S. Adekunle, K. I. Ozoemena, B. B. Mamba e e. al, "Supercapacitive Properties of Symmetry and the Asymmetry Two Electrode Coin Type Supercapacitor Cells Made from MWCNTS/Nickel Oxide Nanocomposite," *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 6, pp. 4760 - 4774, 2011.
- [46] D. P. Dubal e R. Holze, "A successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method to induce Mn₃O₄ nanospots on CNTs for supercapacitors," *New J. Chem.*, vol. 37, n. 403, 2013.
- [47] A. Azizi, M. R. Khelladi, L. Mentar e V. Subramaniam, "A study on Electrodeposited of Zinc Oxide Nanostructures".
- [48] B. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, 2ª Edição – Addison Wesley, 1978.
- [49] M. S. Dresselhaus, A. Jorio, M. Hofmann, G. Dresselhaus e R. Saito, "Perspectives on Carbon Nanotubes and Graphene Raman Spectroscopy," *Nanoletters*, vol. 10, p. 751–758, 2010.
- [50] A. Jorio, M. A. Pimenta, A. G. S. Filho, R. Saito, G. Dresselhaus e M. S. Dresselhaus, "Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering," *New Journal of Physics*, vol. New Journal of Physics. 5 (2003) 139, p. 5 139, 2003.
- [51] M. Zdrojek, W. Gebicki, C. Jastrzebski, T. Melin e A. Huczko, "Studies of multiwall carbon nanotubes using Raman spectroscopy and atomic force microscopy," *Solide State Phenomena*, vol. 99, 2004.
- [52] R. Cuscó, E. Alarcón-Lladó, J. Ibáñez e L. Artús, "Temperature dependence of Raman scattering in ZnO," *Physical Review B*, p. 75:165202, 2007.
- [53] S. Gao, H. Zhang, X. Wang, R. Deng, D. Sun e G. Zheng, "ZnO-Based Hollow Microspheres: Biopolymer-Assisted Assemblies from ZnO Nanorods," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, p. 15847–15852, 2006.
- [54] V. Augustyn, P. Simon e B. Dun, "Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage," *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, pp. 1597-1614, 2014.