

JULIANA RODRIGUES FRANCO

DEPOSIÇÃO ELETROFORÉTICA DE NANOTUBOS DE CARBONO

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
2009

JULIANA RODRIGUES FRANCO

DEPOSIÇÃO ELETROFORÉTICA DE NANOTUBOS DE CARBONO

**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: 13 de julho de 2009.

**Prof. Sukarno Olavo Ferreira
(Coorientador)**

**Prof. Álvaro Vianna N. de C. Teixeira
(Coorientador)**

Prof. Marcos da Silva Couto

Prof. André Santarosa Ferlauto

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

Aos meus pais,
que muito me ensinaram,
incentivaram e que mesmo de longe
continuam me apoiando.

AGRADECIMENTOS

À Deus, pelos seus cuidados, com todo agradecimento o quero reconhecer.

Aos meus pais, Alzira e Neto, que sempre, sempre e sempre, me incentivaram nos estudos e acreditaram juntamente comigo, nesse sonho que hoje se concretiza.

Ao meu orientador, Max, pelos conselhos e broncas, elogios e críticas, enfim, por sua amizade.

Aos companheiros de laboratório: Douglas, Cássio, Anderson e Aline.

Ao Jêsus pelos programas em *Lab View*.

Aos meus amigos e colegas de pós-graduação. Amigos das madrugadas de estudos. Amigos dos almoços no RU e lanches no DCE. Amigos das longas discussões e risadas nas salinhas do CCE. Amigos viçosenses. Amigos que já se foram de Viças. São muitos os nomes: Deizi, Dani e Marcus. Walter e Vagson. Zé Antônio e Samuel, Ronan, Davidson, Fábio da Gisele, Ricardo e Maria Elvira, Fábio e Joelma.

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

Aos professores e funcionários do departamento de física da UFV.

À CAPES, CNPq, e FAPEMIG pelo suporte financeiro através de bolsa e financiamento de projetos e à Universidade Federal de Viçosa.

BIOGRAFIA

JULIANA RODRIGUES FRANCO, filha de Alzira Rodrigues do Carmo e Francisco Ferreira Franco, nasceu em Conselheiro Pena, Minas Gerais, em 14 de Janeiro de 1983. Completou o ensino fundamental e médio em escolas públicas em sua cidade natal. No segundo semestre de 2002, quando trabalhava como caixa de um supermercado em Conselheiro Pena, foi convidada por sua amiga Elcinéia a cursar um pré-vestibular em Belo Horizonte. Em Março de 2003 ingressou no curso de Física da Universidade Federal de Viçosa – UFV. Formou-se Bacharel e licenciada em Física em Janeiro de 2007 e em Março do mesmo ano ingressou no Mestrado em Física Aplicada concluído em Julho de 2009. Atualmente está trabalhando como professora de física de ensino médio e pretende cursar o Doutorado em Física na UFV.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	vii
RESUMO	xiii
ABSTRACT	xv
INTRODUÇÃO	1
Capítulo 1 Nanotubos de Carbono	3
1.1 Propriedades dos Nanotubos de Carbono	5
1.2 Síntese, Purificação e Funcionalização de Nanotubos de Carbono	10
1.2.1 <i>Processo de Síntese de Nanotubos de Carbono por Deposição Química na Fase Vapor</i>	10
1.2.2 <i>Processo de Síntese de Nanotubos de Carbono por Arco Elétrico</i>	12
1.2.3 <i>Purificação de Nanotubos de Carbono</i>	13
1.2.4 <i>Funcionalização de Nanotubos de Carbono</i>	14
Capítulo 2 Deposição Eletroforética.....	17
2.1 O Processo e suas Aplicações	17
2.2 Solventes e Métodos de Dispersão de CNT para EPD.....	19
Capítulo 3 Procedimentos	22
3.1 Célula de Deposição Eletroforética	22

3.2 Eletrodos de Trabalho (Substratos) e Contra-Eletrodos	24
3.3 Nanotubos de Carbono	31
3.4 Suspensões	32
3.5 Métodos de Deposição Eletroforética	34
Capítulo 4 Resultados e Discussão.....	37
4.1 Suspensão 1 (H ₂ O + CNT Func.)	37
4.1.1 Substrato: Aço Inox.....	38
4.1.2 Substrato: Nafion®	46
4.2 Suspensão 2 (acetona + material “ <i>as grown</i> ”).....	52
4.2.1 Substrato: Aço Inox.....	53
4.3 Suspensão 3 (DMF + CNT não Func.).....	58
Conclusão	68
Referências Bibliográficas	73

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: SWCNT (A); MWCNT (B).	3
Figura 1.2: Agregados de nanotubos de carbono.....	4
Figura 1.3: CNT's com estruturas: <i>armchair</i> (A); <i>zigzag</i> (B) e <i>quiral</i> (C)	5
Figura 1.4: Folha de grafeno.	7
Figura 1.5: Esquemas do sistema de crescimento de nanotubos de carbono por CVD.....	11
Figura 1.6: Esquema do sistema de crescimento de nanotubos de carbono por Arco Elétrico.....	13
Figura 1.7: Nanotubo de Carbono carboxilado.	16
Figura 2.1: Esquema de célula para Deposição Eletroforética.	18
Figura 3.1: Esquema do protótipo inicial da célula para EPD (A); esquema da célula utilizada para EPD (B).	23
Figura 3.2: Amostras típicas dos substratos utilizados para deposição eletroforética de CNTs. Condutores: aço inox (1), alumínio (2); semicondutor: silício (3) e condutor iônico: Nafion® (4).	24

Figura 3.3: Exemplar do primeiro suporte para eletrodo de trabalho desenvolvido.....	27
Figura 3.4: Montagem do Eletrodo de Trabalho.....	28
Figura 3.5: Exemplar do suporte aprimorado, com fio de contato móvel.....	28
Figura 3.6: Exemplar do suporte revestido com fita adesiva de <i>Teflon</i> [®]	29
Figura 3.7: Suporte para eletrodo de trabalho desenvolvido para ser utilizado para EPD em acetona.....	30
Figura 3.8: Suporte/Contra-Eletrodo de Platina.....	30
Figura 3.9: Conjunto Suporte/Contra-Eletrodo de Grafite.....	31
Figura 3.10: Montagem para a Deposição Eletroforética.....	35
Figura 4.1: Curvas de densidade de corrente para diferentes valores de potencial fixo, medidas durante EPD's em suspensão aquosa de CNT's funcionalizados (0,4 mg/ml) utilizando-se como eletrodo de trabalho o aço inox.....	39
Figura 4.2: Fotos macroscópicas de filmes de CNT's sobre o aço inox obtidos via EPD em suspensão aquosa de CNT's funcionalizados (0,4 mg/ml) com tempo de deposição de 300 s para diferentes potenciais fixos: 20 V (A), 40 V (B), 70 V (C) e 200 V (D).....	40
Figura 4.3: MEV de filme de CNT sobre aço inox produzido via EPD em suspensão aquosa de CNT's funcionalizados (4.0 mg/ml) para uma tensão fixa de 20 V e tempo de deposição total de 600 s.....	41

Figura 4.4: MEV de filme de nanotubos de carbono sobre aço inox produzido via EPD em uma suspensão aquosa de CNT's funcionalizados (0,4 mg/ml) para o potencial fixo de 20 V e tempo total de deposição de 300 s.	42
Figura 4.5: Curvas de densidade corrente de EPD's sobre aço inox em uma mesma suspensão aquosa de CNT's funcionalizados (0.4 mg/ml) com potencial fixo de 20 V. Primeira Curva: medida durante uma das primeiras EPD's na suspensão, da qual obteve-se depósito de CNT (Figura 4.2A). Segunda curva: medida após sucessivas EPD's, da qual não se obteve depósito.	44
Figura 4.6: Curvas de densidade corrente dos ensaios brancos em água utilizando-se o substrato aço inox e potencial fixo de 40 V. Curvas: substrato sem CNT's; substrato com um “pouco” de CNT depositado (40 V; 120 s) e substrato com “muito” CNT depositado (40 V; 300 s).....	45
Figura 4. 7: Curvas de densidade de corrente medidas durante EPD's em suspensões aquosas de CNT's funcionalizados (0,4 mg/ml) utilizando-se como eletrodo de trabalho o <i>Nafion</i> [®] , para o mesmo número de ciclos (20 ciclos de 5s <i>on</i> /10s <i>off</i>) e diferentes potenciais (A). Ao lado uma ampliação dos primeiros pulsos das curvas (A').	47
Figura 4. 8: Fotos macroscópicas de filmes de CNT's obtidos via EPD em suspensão aquosa de nanotubos de carbono funcionalizados (0,4 mg/ml) sobre o <i>Nafion</i> [®] com tensão pulsada (ciclos de 5 s <i>on</i> /10 s <i>off</i>) com 20 ciclos para diferentes potenciais: 20 V (A), 40 V (B) e 70 V (C).	48

- Figura 4.9: MEV de filme de CNT sobre *Nafion*[®] produzido via EPD de suspensão aquosa de CNT's funcionalizados (0,4 mg/ml) para uma tensão pulsada de 40V com 40 ciclos (5s *on*/10s *off*). 50
- Figura 4.10: Curvas de densidade corrente dos ensaios brancos em água utilizando-se o substrato *Nafion*[®] e potencial fixo de 40 V. Primeira curva: substrato sem CNT's; segunda curva: substrato com um “pouco” de CNT depositado (EPD: 40 V; 5 ciclos – 5 s *on*/10 s *off*) e terceira curva: substrato com “muito” CNT depositado (40 V; 30 ciclos -5 s *on*/10 s *off*). 52
- Figura 4.11: Curvas de densidade de corrente medidas durante EPD's em suspensão em acetona do material “*as grown*” (0,4 mg/ml) com adição de iodo (0,5 mg/ml) utilizando-se como eletrodo de trabalho o aço inox: tempo total de deposição fixo em 240 s para diferentes potenciais (A); utilizando-se uma tensão de 70 V pulsada manualmente (5 s *on*/8 s *off*) em 24 ciclos (B)..... 54
- Figura 4.12: Fotos macroscópicas de depósitos sobre o aço inox obtidos via EPD em suspensão em acetona de material “*as grown*” (0,4 mg/ml). Mantendo-se o tempo total de deposição fixo em 240 s para diferentes valores de potencial fixo aplicado: 20 V (A), 40 V (B), 70 V (C). Utilizando-se tensão de 70 V pulsada manualmente com 48 ciclos (5 s *on*/8 s *off*) (D)..... 55
- Figura 4.13: Curvas de densidade de corrente medidas durante EPD's em suspensão em acetona do material “*as grown*” (0,4 mg/ml) utilizando-se como eletrodo de trabalho o aço inox, tensão fixa em 70 V, tempo total de deposição fixo em 60 s para diferentes concentrações de iodo (A). Fotos macroscópicas dos depósitos obtidos com suspensão contendo: 0,5 mg de iodo/ml (B), 1,0 mg de iodo/ml (C). 56

- Figura 4.14: MEV de filme de material “*as grown*” sobre aço inox produzido por EPD em suspensão de acetona para uma tensão de 40 V pulsada manualmente com 48 ciclos (5 s *on*/8 s *off*)..... 57
- Figura 4.15: Curvas de densidade de correntes medidas durante EPD’s em DMF (0,4 mg/ml) com adição de iodo (1,0 mg/ml) de CNT’s não-funcionalizados utilizando-se como eletrodo de trabalho o aço inox (30 ciclos de 0.5 s *on*/10 s *off*) (A), o alumínio (20 ciclos de 0,5 s *on*/10 s *off*) (B) e o silício (14 ciclos de 0,5 s *on*/10 s *off*) (C) e para diferentes valores de potencial aplicado. Ao lado uma ampliação dos primeiros pulsos (A’, B’ e C’)..... 60
- Figura 4.16: Fotos macroscópicas de filmes de CNT’s sobre aço (A), alumínio (B) e silício (C) obtidos via EPD’s de nanotubos de carbono não-funcionalizados em DMF para diferentes valores de potencial fixo aplicado: 20 V (1), 40 V (2), 70 V (3)..... 61
- Figura 4.17: MEV de filme de CNT produzido via EPD de suspensão de CNT’s não-funcionalizados em DMF (4,0 mg/ml) com adição de iodo (1,0 mg/ml) sobre aço inox, utilizando tensão pulsada de 40V (100 ciclos – 0,5 *on*/10s *off*)..... 63
- Figura 4.18: MEV de filme de CNT produzido via EPD de suspensão de CNT’s não-funcionalizados em DMF (4,0 mg/ml) com adição de iodo (1,0 mg/ml) sobre alumínio, utilizando tensão pulsada de 40 V (100 ciclos – 0,5 *on*/10 s *off*)..... 64
- Figura 4.19: MEV de filme de CNT produzido via EPD de suspensão de CNT’s não-funcionalizados em DMF (4,0 mg/ml) com adição de iodo (1,0 mg/ml) sobre silício, utilizando tensão pulsada de 40 V (100 ciclos – 0,5 s *on*/10 s *off*)..... 65

Figura 4.20: Curvas de densidade corrente de ensaios brancos em DMF utilizando-se o substrato aço inox e potencial fixo de 40 V. Primeira curva: substrato sem CNT's e segunda curva: substrato com um "pouco" de CNT depositado (EPD: 40 V; 10 ciclos – 0,5 s *on*/ 10 s *off*)..... 66

Figura 4.21: Curvas de densidade corrente dos ensaios brancos em DMF utilizando-se o substrato de silício e potencial fixo de 40 V. Primeira curva: substrato sem CNT's e segunda curva: substrato com um "pouco" de CNT depositado (EPD: 40 V; 10 ciclos – 0,5 s *on*/ 10 s *off*)..... 67

RESUMO

FRANCO, Juliana Rodrigues, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, Julho de 2009. **Deposição Eletroforética de Nanotubos de Carbono**. Orientador: Maximiliano Luis Munford. Co-Orientadores: Álvaro Vianna Novaes de Carvalho Teixeira e Sukarno Olavo Ferreira.

Neste trabalho, foram preparados filmes de Nanotubos de Carbono (CNT – *Carbon Nanotubes*) sobre substratos de aço inox, alumínio, *Nafion*[®] e silício utilizando a técnica de Deposição Eletroforética (EPD – *Electrophoretic Deposition*). Os filmes produzidos foram caracterizados através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Em todas as deposições realizadas, quanto maior o potencial aplicado, maior foi a taxa de deposição. Concomitante às EPD's ocorreu a eletrólise do solvente, gerando uma corrente significativa através da célula e bolhas de gás sobre as superfícies dos eletrodos. Só foi possível deposições com potenciais acima de 20 V. Nos experimentos empregando-se somente solvente puro e utilizando-se o eletrodo de trabalho com nanotubos de carbono depositados, os valores de corrente medidos foram sempre mais elevados que os medidos utilizando-se o eletrodo sem CNT depositado, demonstrando que a adição de CNT à superfície aumenta substancialmente a reatividade efetiva de tais eletrodos. As imagens de MEV mostraram que as EPD's em suspensões de CNT's funcionalizados em água, sobre aço inox e *Nafion*[®], produziram filmes de CNT's uniformes, homogêneos e compactos e que os CNT's depositados são longos,

podendo atingir cerca de 5 μm de comprimento. Durante as deposições eletroforéticas sobre aço inox, em suspensões preparadas com material “*as grown*” em acetona, as correntes medidas através da célula crescem com o aumento da concentração de iodo adicionada à suspensão. Quando a concentração de iodo foi igual ou inferior a 0,5 mg/ml o depósito produzido não foi homogêneo. Nas EPD’s em suspensão de CNT’s não-funcionalizado dispersos em DMF utilizou-se o aço inox, alumínio e silício como substratos. Neste tipo de suspensão, os valores absolutos da corrente inicial e de saturação foram mais elevados que os observados nos ensaios em acetona. Uma explicação para este fato seria a diferença de quantidade de água dissolvida nos dois solventes. A caracterização via MEV mostrou que neste tipo de suspensão em DMF os filmes de nanotubos de carbono produzidos via EPD são igualmente uniformes e homogêneos, porém, menos compactos que os filmes produzidos com os nanotubos funcionalizados. Os CNT’s não-funcionalizados são muito mais longos que os funcionalizados, podendo atingir cerca de 60 μm de comprimento, o que pode dificultar a compactação do filme. Provavelmente, esses nanotubos de carbono são mais longos porque não sofreram ataques químicos utilizados no processo de purificação e funcionalização.

ABSTRACT

FRANCO, Juliana Rodrigues, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, July, 2009. **Electrophoretic Deposition of Carbon Nanotubes.** Adviser: Maximiliano Luis Munford. Co-Advisers: Álvaro Vianna Novaes de Carvalho Teixeira and Sukarno Olavo Ferreira.

In this study, films of carbon nanotubes (CNT) on substrates of stainless steel, aluminum, silicon and *Nafion*[®] were prepared using the technique of Electrophoretic Deposition (EPD). The films produced were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM). In all deposition experiments, the higher the applied potential, the higher was the deposition rate. Concomitantly to the EPD occurred electrolysis of the solvent, generating a significant electric current through the cell and gas bubbles on the surfaces of the electrodes. The depositions was only possible with potential higher than 20V. In experiments using only pure solvent and working electrode with carbon nanotubes deposited, the measured values of the density of electric current was always higher than the values measured using the electrode without CNT deposited, showing that the addition of CNT on the surface substantially increases the effective reactivity of such electrodes. The images of SEM showed that EPD in suspensions of functionalized CNT in water, on stainless steel and *Nafion*[®], produced uniform, homogeneous and compact CNT films and that the carbon nanotubes deposited are long, up to about 5 μm in length. During the electrophoretic deposition on stainless steel, in

suspensions prepared with material the "*as grown*" in acetone, the measured electric current grows with increasing concentration of iodine added in the suspension. When the concentration of iodine was less than or equal to 0,5 mg/ml the deposit was not homogeneous. In EPD in suspensions of non-functionalized CNT dispersed in DMF steel, aluminum and silicon were used as substrates. In this type of suspension, the absolute values of the initial electric current and the electric current of saturation were higher than the values observed in tests in acetone. One explanation for this would be the difference in the amount of water dissolved in the two solvents. The characterization by SEM showed that, in this type of suspension in DMF, carbon nanotubes films produced are also uniform and homogeneous, but less compact than the films produced with the functionalized nanotubes. The non-functionalized CNT are much longer than the functionalized, reaching about 60 μm in length, which can hinder compaction of the film. Probably, these carbon nanotubes are longer because they have not suffered chemical attacks used in the purification and functionalization processes.

INTRODUÇÃO

Filmes finos de Nanotubos de Carbono (CNT – *Carbon Nanotubes*) em diferentes substratos têm um vasto campo de aplicações: suportes para catalisadores, formação de estruturas compostas para fabricação de dispositivos microeletrônicos, além de eletrodos com grande área superficial para células combustíveis, capacitores e sensores de gás.

A Deposição Eletroforética (EPD – *Electrophoretic Deposition*) é uma técnica comumente empregada em processos cerâmicos para produção de camadas, podendo ser usada também para a manipulação de CNT's. A EPD é uma técnica relativamente simples e de baixo custo, pois requer equipamentos simples. Além disso, a Deposição Eletroforética é aplicável a uma vasta quantidade (e combinações) de materiais.

Nesse estudo preparam-se filmes de nanotubos de carbono utilizando-se quatro tipos diferentes de substratos condutores ou semicondutores.

A estrutura do texto é a seguinte: no Capítulo 1 são apresentados as diferentes estruturas e as propriedades dos Nanotubos de Carbono e seus processos de síntese, purificação e funcionalização. No Capítulo 2 é apresentada a técnica de Deposição Eletroforética e as suas aplicações. Também é dissertado nesse capítulo sobre os solventes e métodos de dispersão de CNT's para EPD. No Capítulo 3 são relatados os procedimentos experimentais: a

elaboração da célula eletroforética e dos eletrodos utilizados, o preparo das suspensões, os parâmetros ajustados e métodos de tensão aplicados durante as deposições. E finalmente, no Capítulo 4 são apresentados os resultados e discussões desse trabalho.

Capítulo 1

Nanotubos de Carbono

A grafite é formada a partir de folhas de carbono (ou planos de átomos de carbono) chamadas grafeno. Uma única folha de grafeno enrolada em forma de tubo constitui um Nanotubo de Carbono (CNT – *Carbon Nanotube*) com parede simples (SWCNT – *Single-wall Carbon Nanotube*) (Figura 1.1A). Várias dessas folhas enroladas resultam num nanotubo com paredes múltiplas (MWCNT – *Multi-wall Carbon Nanotube*) (Figura 1.1B). O diâmetro de um CNT é da ordem de poucos nanômetros e o seu comprimento pode chegar a vários micrometros, podendo ser considerado um objeto unidimensional.

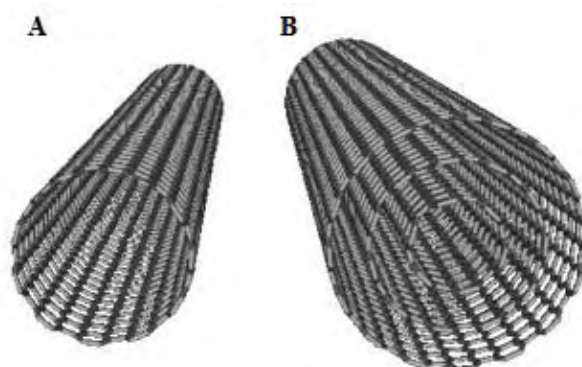


Figura 1.1: SWCNT (A); MWCNT (B).

Crédito: <http://www.ibm.ustrasbg.fr/ict/vectorisation/nanotubes.shtml>

Um nanotubo individual só pode ser visualizado com o uso de microscópios de alta resolução. Mas em grande quantidade, os nanotubos unem-se uns aos outros, enovelando-se em um material que pode ser visto a olho nu. Esse material se assemelha a fuligem: um pó escuro. A Figura 1.2 mostra uma imagem macroscópica de pó de CNT.



Figura 1.2: Agregados de nanotubos de carbono.

Crédito: M. Paradise, T. Goswami / *Materials and Design* 28 (2007) 1477–1489.

A primeira observação dos CNT's é atribuída a Endo em meados da década de 1970 [1]. Ele observou que grafites tubulares de escala nanométrica poderiam ser produzidas utilizando o processo de pirólise de hidrocarbonetos, e pela primeira vez obteve-se imagens de SWCNT's e MWCNT's. Infelizmente, esse trabalho não causou um grande impacto quando publicado, porque o interesse das pesquisas da época estava centralizado nas fibras de carbono de dimensões micrométricas.

O trabalho que desencadeou a intensa pesquisa atual em torno dos CNT's foi realizado quinze anos depois de sua primeira observação. Iijima [2] utilizando Microscopia de Transmissão Eletrônica de Alta Resolução (HRTEM – *High Resolution Transmission Electron Microscopy*) e difração de elétrons relatou a existência de microtúbulos helicoidais concêntricos de carbono (agora chamados

de Nanotubos de Carbono). Esse material foi gerado num reator de descarga de arco elétrico.

1.1 Propriedades dos Nanotubos de Carbono

O nanotubo de carbono tem várias propriedades estruturais, eletrônicas, mecânicas, térmicas e químicas, diferentes de outros materiais.

A Figura 1.3 ilustra os diferentes tipos de estruturas que os nanotubos de carbono podem assumir a partir de folhas de grafeno.

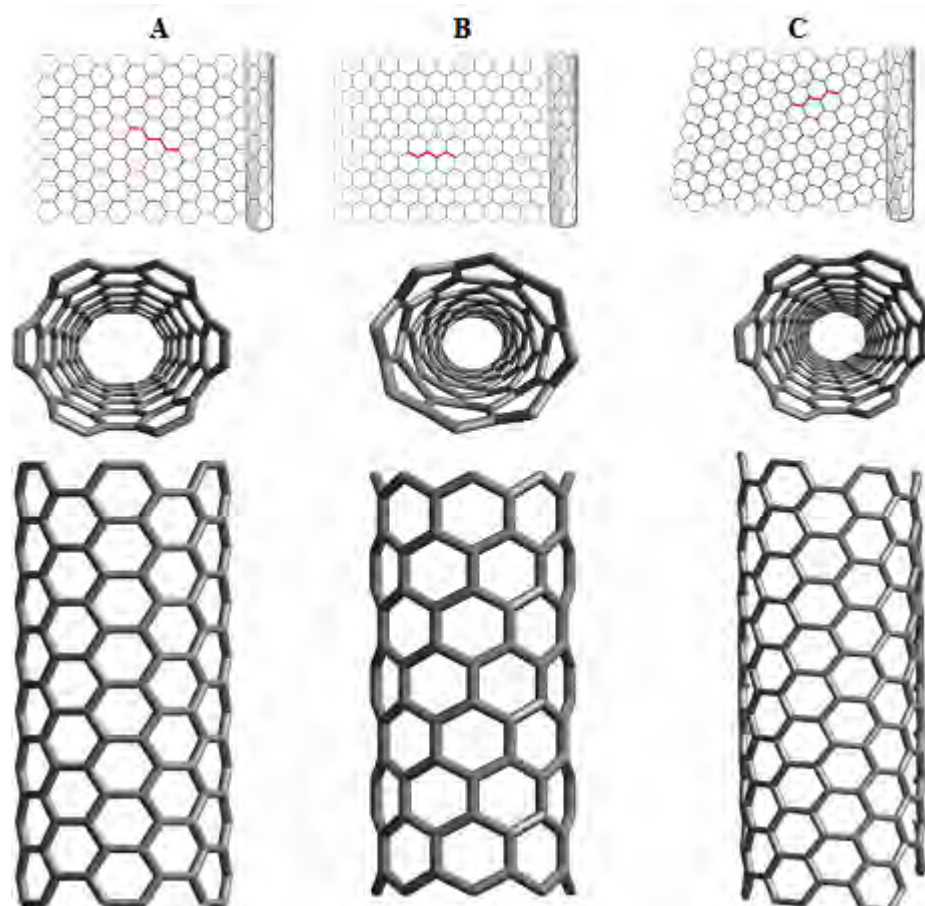


Figura 1.3: CNT's com estruturas: *armchair* (A); *zigzag* (B) e *quiral* (C).
Crédito: <http://cobweb.ecn.purdue.edu/~mdasilva/Structure.shtml> e
<http://nano.mtu.edu/Nanotubes.htm>

Muitas das propriedades dos CNT's dependem do ângulo *quiral* e do seu diâmetro. Por exemplo, a quiralidade do nanotubo define sua propriedade elétrica, se ele deve se comportar como um metal ou semicondutor. O diâmetro do nanotubo e o seu ângulo *quiral*, também chamado de *quiralidade* ou *helicidade*, são expressados pelo vetor \vec{C}_h , chamado *vetor de Hamada* ou *vetor quiral*. Se tomarmos uma folha de grafeno, podemos construir um nanotubo de carbono de parede simples enrolando-a de tal forma a conectar dois átomos de carbono de sua rede hexagonal. O vetor \vec{C}_h é o vetor que define a posição relativa desses dois átomos. O vetor *quiral* \vec{C}_h pode ser representado pelos vetores unitários \vec{a}_1 e \vec{a}_2 da rede hexagonal e pelas componentes m e n , chamadas índices de *Hamada* [3]:

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

onde m e n são inteiros e mantêm a relação: $0 \leq |m| \leq |n|$.

Na Figura 1.4 é apresentada uma folha de grafeno. Conectando-se os pontos O com A e B com B', obtemos uma parte da estrutura de um SWCNT. O ângulo *quiral* é medido em relação a direção do vetor unitário \vec{a}_1 . Assim, um nanotubo com $\theta = 0^\circ$ é chamado de *zigzag*, enquanto que aquele com $\theta = 30^\circ$ é um nanotubo tipo *armchair*, e todos os outros formados com um ângulo *quiral* na faixa $0^\circ < \theta < 30^\circ$ são chamados de nanotubos *quirais*.

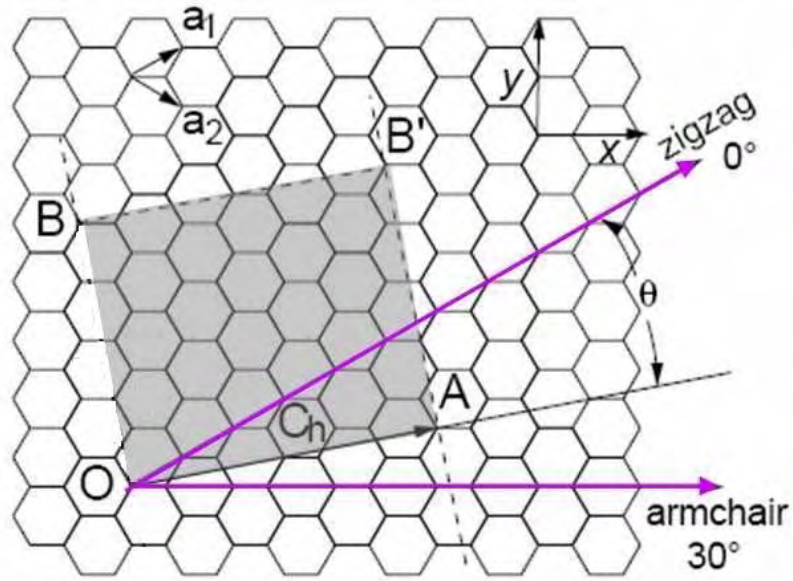


Figura 1.4: Folha de grafeno.

Crédito: PUC – Rio – Certificação digital N°0321141/CA

O diâmetro do nanotubo, d , é descrito pela equação 1.2 [4]:

$$d = \frac{L}{\pi} = \frac{|\vec{C}_h|}{\pi} = \frac{a\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}{\pi}; \text{ com } a = \sqrt{3}a_0, \quad (1.2)$$

onde L é o comprimento da circunferência do nanotubo, a é a constante de rede da rede hexagonal e a_0 é a distância entre dois átomos vizinhos mais próximos (1,42 Å).

O ângulo *quiral* está relacionado com m e n de acordo com a equação 1.3 [4]:

$$\cos \theta = \frac{\vec{C}_h \cdot \vec{a}_1}{|\vec{C}_h| |\vec{a}_1|} = \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}} \quad (1.3)$$

Em resumo, os SWCNT podem ser definidos pelos diferentes coeficientes (m,n) :

- a) *Armchair*: $n = m$, $\vec{C}_h = (n,n)$, $\theta = 30^\circ$.
- b) *Zigzag*: $m = 0$, $\vec{C}_h = (m,0)$, $\theta = 0^\circ$.
- c) *Quiral*: $n \neq m$, $\vec{C}_h = (m,n)$, $0^\circ < \theta < 30^\circ$.

São os índices (m,n) que definem se o nanotubo é metálico ou semicondutor. Um nanotubo é metálico quando $m-n$ é múltiplo de 3, em caso contrário é semicondutor. Logo, todos os nanotubos

armchair são metálicos, enquanto que os *zigzag* e *quiral* podem ser metálicos ou semicondutores.

Neste trabalho utilizaram-se apenas nanotubos de carbono de paredes múltiplas e no caso dos MWCNT's, suas folhas de grafeno enroladas concêntricamente podem ter helicidade aleatória. Esses tubos concêntricos estão intercalados por espaçamentos de $\sim 3,4 \text{ \AA}$, um valor ligeiramente superior ao de intercalação das camadas da grafite ($3,35 \text{ \AA}$). Essa diferença de espaçamento pode ser associada a uma combinação da curvatura da folha e de forças fracas, forças de *van der Waals*, agindo entre os sucessivos cilindros.

Os Nanotubos de Carbono possuem propriedades mecânicas [5] e térmicas [6] notáveis. Razão de aspecto elevada, alta resistência mecânica e flexibilidade são algumas das propriedades também apresentadas por essas estruturas. Devido a essas propriedades elétricas e mecânicas, os CNT's ao serem adicionados a materiais frágeis e isolantes, como plásticos, por exemplo, poderiam torná-los mais resistentes ou condutores de eletricidade. Os Nanotubos de Carbono destacam-se também por serem excelentes condutores de calor.

Sendo um tubo oco, o CNT pode ser utilizado para armazenar agentes, inseridos dentro dele através de pressão capilar [7]. Isso viabilizaria o uso de Nanotubos de Carbono no desenvolvimento de novos nanomateriais e biomateriais para aplicações médicas e farmacêuticas. Por serem extremamente pequenos e leves, poderiam chegar facilmente ao interior de uma célula e serem usados como sensores para diagnósticos médicos ou carreadores de fármacos. Apesar de nanotubos puros mostrarem-se tóxicos, quando funcionalizados, apresentam boa compatibilidade biológica. Se adicionados a tecidos ósseos, por exemplo, poderiam torná-los mais resistentes.

Devido a sua forte suscetibilidade para interações químicas covalentes ou de *van der Waals*, o CNT também é muito atrativo para aplicações químicas. Apesar de serem hidrofóbicos, ou seja, não são

solúveis em meio aquoso, os CNT's admitem diversas mudanças químicas e é sabido que vários solventes orgânicos e vários óxidos podem solubilizar os nanotubos. A textura porosa dos CNT's e dos materiais formados por um conjunto de CNT's abrem diversos campos de aplicações. Nos SWCNT's, a curvatura na extremidade do tubo conduz a uma reatividade realçada nesse local. As pontas são as partes mais reativas dos nanotubos porque são os lugares onde as tensões mais elevadas são encontradas. Nanotubos de pontas fechadas têm as mesmas ainda mais reativas [8].

A superfície dos nanotubos de carbono tem a capacidade de adsorver moléculas [7]. Alguns elementos que têm tendência a se ligar aos átomos de carbono, como o oxigênio, o hidrogênio e o nitrogênio, podem introduzir funcionalidades que mudam a química de superfície dos CNT's (sua solubilidade e comportamento de adsorção, por exemplo). Essas modificações manipuláveis podem preparar os CNT's para uma aplicação bem específica desejada.

A reunião destas propriedades físicas e químicas em uma única e minúscula estrutura estimula a imaginação da comunidade científica. Várias outras possibilidades de aplicações de nanotubos surgem quando eles estão agregados em um filme, tornando possível a manipulação superficial dos mesmos, como inserir moléculas ou nanopartículas específicas na superfície desses materiais para que eles possam executar alguma função química bem definida, catalítica, por exemplo. Deste modo, o desenvolvimento de técnicas de preparação de filmes finos de CNT é muito vantajoso, pois os mesmos podem se adequar a uma ampla gama de aplicações: suportes para catalisadores, formação de estruturas compostas para fabricação de dispositivos microeletrônicos, bem como eletrodos com grande área superficial para células combustíveis, capacitores e sensores de gás.

1.2 Síntese, Purificação e Funcionalização de Nanotubos de Carbono

Existem atualmente, várias técnicas para a produção de CNT's. Mas o processo de crescimento de nanotubos ainda não foi completamente elucidado. Achar as condições ótimas para o seu crescimento, identificar uma maneira de induzir um crescimento de SWCNT com uma *quiralidade* ou diâmetro definido e a produção em larga escala com qualidade, são algumas das dificuldades encontradas na síntese de CNT's.

Dos métodos bem estabelecidos para síntese de CNT's podemos citar: Deposição Química na Fase de Vapor (CVD – *Chemical Vapor Deposition*) (método de temperatura intermediária) e Descarga de Arco Elétrico (método de alta temperatura). Processos de alta temperatura produzem CNT's sem defeitos na sua estrutura, porém o material é menos puro e produzido em pequenas quantidades. Utilizando-se a técnica CVD produzem-se quantidades comerciais de relativa pureza, mas o material pode apresentar defeitos de estrutura.

1.2.1 Processo de Síntese de Nanotubos de Carbono por Deposição Química na Fase Vapor

É um processo vantajoso pela relativa simplicidade e a possibilidade de crescimento contínua e produção em larga escala.

O processo de CVD para síntese de CNT consiste na termodecomposição catalítica (ou pirólise) de um material precursor em um reator tubular a temperaturas elevadas (500 a 1000 °C). Os agentes precursores utilizados são hidrocarbonetos leves como o metano, o etileno e o acetileno. A atmosfera onde é realizada a termodecomposição é controlada por gases inertes, como o argônio.

O mecanismo geral de crescimento dos nanotubos em um processo de CVD envolve a dissociação das moléculas do hidrocarboneto catalisada por um metal de transição em forma de nanopartículas, sobre as quais os átomos de carbono precipitam-se em forma de nanotubos. Em geral, os processos de crescimento de CNT por CVD ocorrem à pressão atmosférica e as nanopartículas metálicas catalisadoras da reação de síntese são ancoradas em um suporte metal-óxido termicamente estável. A função do catalisador é promover uma seletividade na reação de pirólise de modo que ela ocorra preferencialmente na superfície destas nanopartículas.

Um sistema de CVD está esquematizado na Figura 1.5. Esse sistema é constituído basicamente de um forno tubular com controladores de temperatura e de vazão dos gases envolvidos no processo.

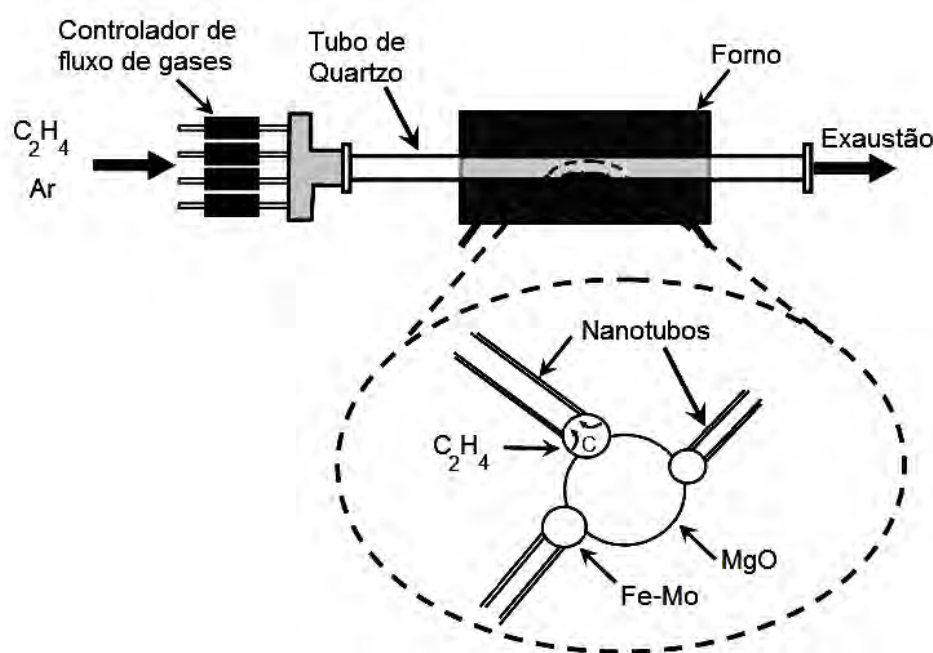


Figura 1.5: Esquemas do sistema de crescimento de nanotubos de carbono por CVD.

Crédito: UFMG – <http://hdl.handle.net/1843/IACO-75VN95>

Esse processo de síntese de CNT resulta em outros sub-produtos. Na verdade o que é produzido é uma mistura composta de catalisador com partículas metálicas, CNT's e outras formas de carbono, como grafite e carbono amorfo.

A síntese de CNT's pode ser otimizada com a utilização dos catalisadores adequados. Vários tipos de metais podem ser utilizados como catalisadores no crescimento de nanotubos. Contudo os metais de transição Co, Ni, Fe e misturas deles com outros metais, como Al, W ou Mo, são utilizadas com maior frequência. O SiO₂, o Al₂O₃ e o MgO são matrizes frequentemente usadas para dar suporte a essas nanopartículas catalisadoras [9, 10].

Além da escolha do catalisador, a otimização dos parâmetros como taxa de fluxo de gases, temperatura e tempo de síntese são relevantes na produção massiva e de qualidade.

1.2.2 Processo de Síntese de Nanotubos de Carbono por Arco Elétrico

O processo de síntese por arco elétrico é o mais utilizado para produzir CNT's. Neste método uma descarga de arco elétrico é gerada entre dois eletrodos de grafite em uma atmosfera inerte (argônio ou hélio) dentro de uma câmara à baixa pressão. Para produzir essa descarga é aplicada uma diferença de potencial entre as pontas dos eletrodos (sendo que o ânodo é dopado com metais catalisadores, como Ni/Y e Co/Ni), que são aproximadas até que a distância entre elas se torne suficientemente pequena para que forme um arco elétrico entre os eletrodos. O arco elétrico ioniza o gás ao seu redor gerando um plasma ao redor dos eletrodos. O processo é interrompido quando o anodo é totalmente desgastado. Quando a pressão interna da câmara é igualada à externa, a câmara é então aberta e o material "*as grown*" (uma mistura de nanopartículas gráficas, metal catalisador e CNT) gerado pelo processo é recolhido da superfície da câmara, seguindo para a etapa de purificação.

A Figura 1.6 mostra um esquema da câmara de arco elétrico com seus principais componentes: uma câmara de atmosfera controlável, sistema de refrigeração das paredes externas, dois

eletrodos de grafite, sistema de controle de distância entre os eletrodos e fonte de tensão.

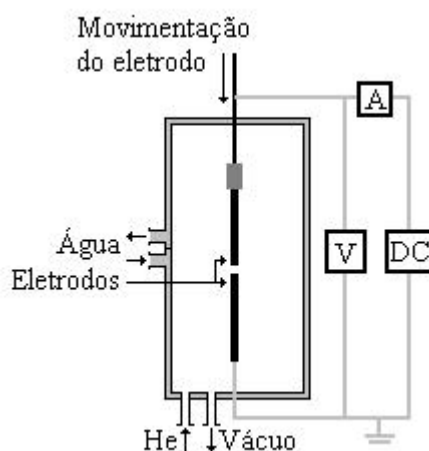


Figura 1.6: Esquema do sistema de crescimento de nanotubos de carbono por Arco Elétrico.

Crédito: UFMG – <http://hdl.handle.net/1843/IACO-75VN95>.

A corrente elétrica e a pressão na câmara são os parâmetros que podem ser controlados e ajustados para otimizar e favorecer a formação de CNT's. A quantidade e qualidade dos nanotubos formados neste método dependem principalmente da mistura de metal catalisador e carbono. Mas devido às condições experimentais, que dependem de diversos parâmetros (concentração do metal, pressão do gás inerte, natureza do gás, corrente elétrica e geometria do sistema utilizado para a síntese), o resultado final é muito variável.

A técnica de deposição por arco elétrico é muito eficiente e relativamente simples, porém existe uma desvantagem: durante o processo de síntese, forma-se um depósito de carbono grafítico sobre o cátodo impedindo que o arco elétrico se mantenha estável e com as mesmas condições iniciais. Logo, sua utilização contínua fica inviável, o que impossibilita uma produção massiva de CNT's por essa técnica.

1.2.3 Purificação de Nanotubos de Carbono

CNT's depois de sintetizados, via CVD ou arco elétrico, por exemplo, precisam passar por um processo de purificação, pois estão

misturados com outros materiais (carbono amorfo, catalisadores, etc). Os processos de purificação são trabalhosos e demorados. A purificação é feita em etapas, e cada uma delas visa remover um tipo de contaminante. Existem variados processos, mas a maioria envolve aquecimento do material (oxidação térmica) e ataques químicos (refluxos ácidos ou dissoluções). Geralmente, o primeiro a ser eliminado é o carbono amorfo. Para isso o material passa por uma oxidação térmica seletiva: são aquecidos em forno resistivo ou de microondas. Depois da oxidação, o material passa por uma etapa que remove o suporte catalítico: ele é dissolvido em uma solução de NaOH sob agitação; a qual passa por filtragem e lavagem para eliminação de resíduos. Para a eliminação de partículas de carbono, o produto anterior é recolocado dentro de um forno e levado a uma temperatura de ~ 400 °C sob um fluxo de vapor de água. Enfim, para a eliminação de partículas metálicas o material é submetido a um ataque químico de HCl ou a um refluxo de ácido nítrico aquecido. Depois, o material é filtrado e lavado até atingir pH 7. Por fim, os CNT's são levados para uma estufa para a secagem.

1.2.4 Funcionalização de Nanotubos de Carbono

Quando produzidos, os nanotubos de carbono são intrinsecamente inertes, freqüentemente agregados ou emaranhados. Um tratamento pós-síntese, além da purificação, é sempre requerido para dispersar os CNT's em um solvente.

A dispersão dos CNT's em diferentes meios viabiliza sua aplicação e facilita sua manipulação, mas os nanotubos sintetizados ou purificados não são solúveis e não permanecem dispersos em água, ou seja, são hidrofóbicos.

Funcionalizar os CNT's nada mais é do que agregar hidroflicidade aos mesmos através da união de grupos funcionais à superfície dos nanotubos. Esses grupos funcionais, carboxilas ou outros grupos que contenham o oxigênio, se ligam às regiões mais

reativas dos CNT's – nas extremidades do tubo e/ou em defeitos estruturais nas paredes do mesmos. Esses grupos estabilizam eletrostaticamente os CNT's em suspensões aquosas, ou de outros líquidos polares, pois adicionam uma carga negativa em sua superfície. Isso resulta numa repulsão eletrostática entre os CNT's, levando a uma suspensão coloidal altamente estável nestes líquidos. Além disso, os grupos funcionais adicionados à superfície do CNT podem ser sítios muito úteis para modificações químicas, como pontos onde nanopartículas de óxidos metálicos e/ou catalíticas poderão ser depositadas [11].

Existem basicamente duas formas de funcionalização: a com interações não covalentes e a com interações covalentes. Se os grupos funcionais mantêm interações não covalentes com os nanotubos, eles possibilitam a obtenção de nanotubos isolados sem modificar significativamente sua propriedade eletrônica. Já ligações covalentes trazem modificações que possibilitam a obtenção de tubos isolados com especificidades químicas e físicas. A forma de funcionalização dos CNT's, e os grupos funcionais adicionados são escolhidos de acordo com aplicações muito específicas.

As reações de funcionalização são realizadas em geral através de simples mistura de reagentes. Tais reações podem ocorrer à temperatura ambiente ou em sistema de refluxo ácido. Como um exemplo de funcionalização, pode-se citar a carboxilação (Figura 1.7). A carboxilação é a inclusão do grupo funcional carboxila nos CNT's. Esse grupo funcional, além de tornar os CNT's solúveis em água, atua como um indutor de outras funcionalizações [12].

A carboxilação é feita geralmente através de refluxo com ácido nítrico. As funcionalizações com ácido nítrico são as que apresentam melhor estabilidade do grupo funcional, pois a carboxila fica ligada à parede e/ou extremidades dos CNT's com interação química forte, tipo covalente. O processo de carboxilação envolve vários procedimentos: queima, refluxo ácido, filtragem, lavagem, centrifugação e secagem. Se o nanotubo já foi purificado, o

procedimento de queima é descartado. Logicamente, se foi usado o refluxo de ácido nítrico para a purificação, o CNT já está carboxilado ao fim deste processo.

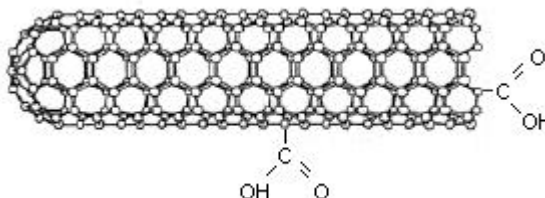


Figura 1.7: Nanotubo de Carbono carboxilado.
Crédito: UFMG – <http://hdl.handle.net/1843/IACO-75VN95>.

Dependendo da aplicação, se houver necessidade de utilização de CNT's de alta pureza sem grupos funcionais adsorvidos, a funcionalização pode ser revertida. Após um tratamento térmico dos CNT's tais grupos funcionais podem ser removidos dos nanotubos e os mesmos não ficam mais suspensos em água.

Neste trabalho foram utilizados tanto CNT's funcionalizados via refluxo de ácido nítrico como CNT's não-funcionalizados para a formação de filmes de nanotubos de carbono sobre substratos condutores e semicondutores.

Capítulo 2

Deposição Eletroforética

2.1 O Processo e suas Aplicações

A Deposição Eletroforética (EPD – *Electrophoretic Deposition*) é uma técnica comumente empregada em processos cerâmicos para produção de camadas, podendo ser usada também para a manipulação de CNT's. Além da produção de filmes finos ou camadas espessas, a técnica de EPD ainda permite a deposição de nanopartículas metálicas, poliméricas ou cerâmicas sobre substratos ou a infiltração dessas partículas em materiais porosos, fibrosos ou estruturas têxteis. Filmes de CNT's produzidos por EPD apresentam uma estrutura tridimensional ordenada e de alta densidade, exibindo algum grau de flexibilidade e uma boa homogeneidade microscópica [13].

Em contraste com outros processos coloidais, suspensões com baixas concentrações podem ser usadas para formação de depósitos via EPD. O método pode ser usado, em geral, para qualquer sólido na forma de pequenas partículas (<30 micrometros) suspensas em um solvente. Para realizar a deposição eletroforética utilizam-se

dois eletrodos, um eletrodo de trabalho (substrato de depósito) e um contra-eletrodo, mergulhados paralelamente em uma suspensão de partículas armazenada em um recipiente (célula eletroforética). Através de uma fonte de tensão é aplicada uma diferença de potencial entre os eletrodos. A Deposição Eletroforética ocorre em duas etapas. Na primeira etapa, as partículas suspensas em um líquido são forçadas pelo campo elétrico gerado pela tensão aplicada entre os eletrodos a se locomoverem em direção a um eletrodo (eletroforese). Na segunda etapa, as partículas são coletadas pelo eletrodo e formam um depósito via aglutinação das partículas. Comparado com outros métodos, a EPD oferece várias vantagens como baixo custo, processo simplificado, depósitos uniformes, controle da espessura dos depósitos, homogeneidade microestrutural, depósitos sobre substratos diferenciados, incluindo a infiltração em substratos porosos. Um esquema de célula para EPD é mostrado na Figura 2.1.

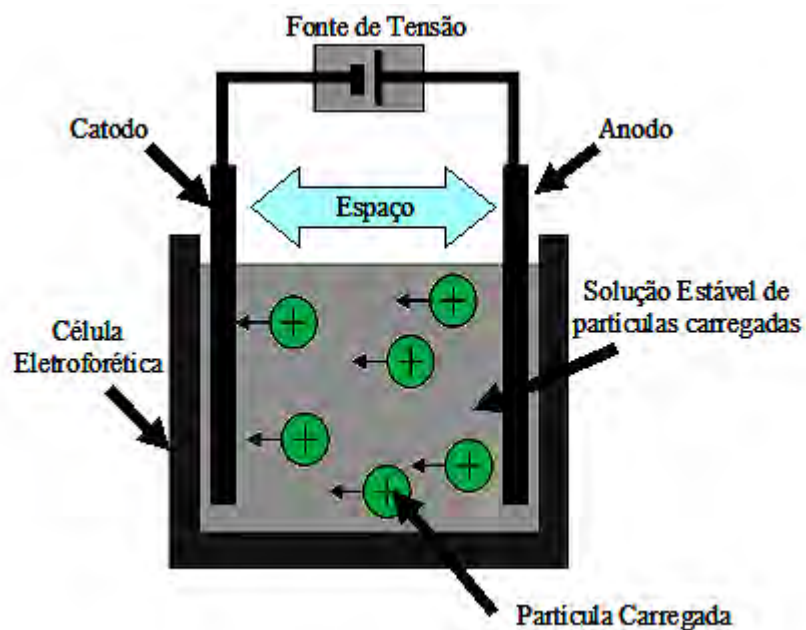


Figura 2.1: Esquema de célula para Deposição Eletroforética.

A EPD é uma técnica relativamente simples, aplicável a uma vasta quantidade (e combinações) de materiais, de baixo custo, pois requer equipamentos simples. A EPD é um método potencialmente

poderoso para produzir em larga escala dispositivos baseados em CNT's, particularmente porque existem poucas alternativas para o depósito de CNT's sobre superfícies. Todas essas vantagens podem ser exploradas para formar filmes de CNT's.

Filmes de CNT produzidos por EPD podem se adequar a variadas aplicações: dispositivos de emissão de campo, carreadores biomédicos, suportes para catalisadores, compósitos estruturais e revestimentos. Tais filmes finos também podem ser utilizados na conformação de eletrodos com grande área superficial para células combustíveis, capacitores e sensores de gás. Para o caso da fabricação de eletrodos para aplicações em células combustíveis, a EPD tem a vantagem de que as quantidades de nanotubos de carbono de suporte e de nanopartículas catalisadoras podem ser controladas simplesmente variando o tempo de deposição e/ou a tensão aplicada. Portanto, a EPD constitui um método conveniente para produzir conjuntos eletrodo-membrana para células combustíveis.

2.2 Solventes e Métodos de Dispersão de CNT para EPD

Muitos tipos de solventes podem ser usados para preparar suspensões de CNT para EPD: água, acetona, etanol, álcool isopropílico, álcool etílico, tetrahidrofurano, dimetilformamida, e outros.

Em geral, utilizando-se líquidos orgânicos, como a acetona, como um meio de suspensão para deposições eletroforéticas obtêm-se melhores resultados do que utilizando-se a água [14, 15]. Porém o custo, toxicidade e inflamabilidade desses solventes orgânicos demandam cuidados adicionais a fim de minimizar estes problemas.

A constante dielétrica em líquidos orgânicos geralmente é inferior e limita a carga sobre as partículas suspensas devido ao baixo poder de dissociação nesses meios. Contudo tensões mais elevadas podem ser usadas quando necessário, uma vez que os problemas de evolução de gases eletrolíticos, aquecimento joule e ataque eletroquímico aos eletrodos são reduzidos quando se utiliza solvente orgânico. Além disso, os líquidos orgânicos são preferidos devido à sua boa estabilidade química e baixa condutividade. Solventes orgânicos, como a acetona e o benzeno, têm potenciais de quebra de suas molécula extremamente elevados, logo, a eletrólise e a evolução de gases, associadas as EPD's em suspensões aquosas, podem ser evitadas pelo uso dos mesmos [15, 16].

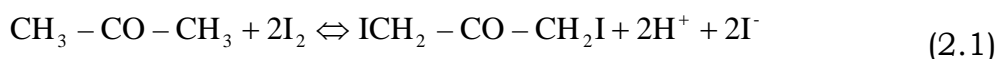
A qualidade do filme depositado via EPD depende da qualidade da dispersão. A densidade e aparência dos filmes de CNT's podem variar de acordo com os solventes e aditivos utilizados. Essas diferenças podem ser atribuídas ao grau de aglomeração dos nanotubos suspensos. A preparação de uma suspensão estável de CNT's em um solvente é um pré-requisito para que a EPD seja bem sucedida [17, 18, 19].

Uma técnica para suspender nanotubos não-funcionalizados é a adição de algum surfactante ao solvente levando a mistura ao ultrassom. Uma pequena quantidade de Álcool Polivinílico (PVA), por exemplo, pode ser adicionada à suspensão MWCNT's/DMF para dispersar os CNT's e produzir uma suspensão estável para a deposição eletroforética dos mesmos. Entretanto, resíduos de surfactante podem ser difíceis de serem removidos e podem atrapalhar o uso dos filmes produzidos para uma determinada aplicação.

A direção de migração dos CNT's em suspensão é controlada pela carga em sua superfície. Por exemplo, nanotubos oxidados são tipicamente carregados negativamente e são atraídos pelo eletrodo positivo (anodo).

A adição de íons carregadores à suspensão pode aumentar tanto a adesão dos CNT's aos substratos quanto a taxa de deposição. Os íons podem contribuir também para a estabilidade da suspensão ao associarem cargas superficiais aos CNT's. Um controle mais sutil das cargas nos CNT's, ou seja, da direção de migração dos CNT's, pode ser obtido pela adição de diferentes íons. Por exemplo, os CNT's serão depositados no anodo (eletrodo positivo) quando o Cloreto de Benzalcônio ou um sal metálico é usado, enquanto a deposição sobre o eletrodo negativo (catodo) será observada se o sal quaternário de amônio ou hidróxido de sódio for adicionado à suspensão. Assim, um íon carregador adequado por ser selecionado dependendo se a deposição é requerida no anodo (eletrodo positivo) ou no catodo (eletrodo negativo).

Em suspensões de CNT's não-funcionalizados em DMF ou acetona pode-se adicionar iodo para que os mesmos adquiram cargas positivas. Relata-se na literatura [16], que íons H^+ são formados por uma reação entre acetona e iodo. A reação de iodo com a acetona pode ser representada pela equação:



Os efeitos da adição de iodo podem ser entendidos em termos de adsorção iônica. Os cátions H^+ são adsorvidos pelos CNT's, promovendo a formação de uma dupla camada eletrônica tornando-se positivamente carregados. A aplicação de um potencial entre os eletrodos faz com que os nanotubos de carbono carregados positivamente avancem e se depositem sobre o catodo (eletrodo negativo).

Capítulo 3

Procedimentos

3.1 Célula de Deposição Eletroforética

A princípio, uma célula para Deposição Eletroforética é constituída apenas de um recipiente para conter a suspensão e os eletrodos. Contudo devido à algumas limitações e condições foi necessário montar uma célula com características específicas e adequadas para este trabalho.

As quantidades de CNT's e solventes utilizados na preparação das suspensões eram reduzidas. Logo, foi necessário desenvolver uma célula de volume reduzido que possibilita a EPD empregando pequenas porções de suspensão. Durante a Deposição Eletroforética, os eletrodos (eletrodo de trabalho e contra-eletrodo) precisam se ajustar à célula de maneira a permanecerem imersos na suspensão, paralelos um ao outro e separados por uma distância fixa. Ou seja, além de uma célula de volume pequeno, precisava-se que o seu manuseio fosse simples, permitindo e facilitando o ajuste e a troca dos eletrodos de modo sistemático e reprodutível.

A Figura 3.1A mostra um esquema do protótipo inicial de célula (dimensões: 2,2 x 2,5 x 5,0 cm) desenvolvido a partir de pedaços de lâminas vidro e silicone para vedação. O vidro e o silicone foram escolhidos porque esses materiais não reagem com nenhum dos constituintes das suspensões utilizadas. Utilizando esse protótipo conseguiu-se reduzir ao máximo o volume de suspensão necessário para realizar uma EPD. Neste protótipo, as próprias paredes da célula serviram de apoio para os eletrodos permanecerem alinhados e paralelos durante o experimento. Contudo, depois de algum tempo de uso, apareceram vazamentos na célula através das interfaces silicone/vidro. Visando evitar tais vazamentos, montou-se uma célula mais aprimorada com capacidade de 35 ml de suspensão a partir de um béquer pequeno de 50 ml (raio = 3,5 cm), silicone e lâminas de vidro, conforme mostra o esquema na Figura 3.1B. As lâminas de vidro são separadas por uma distância fixa de 2,5 cm e, conseqüentemente, a distância efetiva entre os eletrodos de trabalho e contra-eletródo é de aproximadamente 2 cm. Pela sua eficiência e adequação utilizou-se essa célula em todos os experimentos deste estudo.

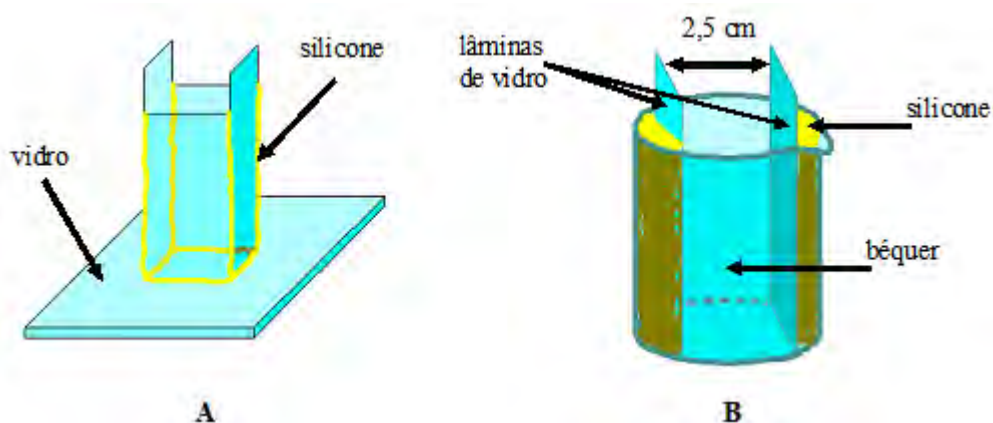


Figura 3.1: Esquema do protótipo inicial da célula para EPD (A); esquema da célula utilizada para EPD (B).

3.2 Eletrodos de Trabalho (Substratos) e Contra-Eletrodos

As características do substrato sobre o qual se deposita os nanotubos de carbono podem ser cruciais para uma determinada aplicação ou posterior caracterização do filme produzido. Utilizou-se neste trabalho quatro tipos diferentes de substratos condutores ou semicondutores. Amostras típicas de cada substrato são apresentadas na Figura 3.2.



Figura 3.2: Amostras típicas dos substratos utilizados para deposição eletroforética de CNT's. Condutores: aço inox (1), alumínio (2); semicondutor: silício (3) e condutor iônico: *Nafion*[®] (4).

- **Aço inox:** Escolheu-se inicialmente esse substrato por ser o eletrodo condutor mais citado na literatura e também pelo seu fácil acesso. Obteve-se os substratos (amostras) a partir de folhas de aço inox (espessura 0,15 mm) cortando-se quadrados de aproximadamente 1 cm². Esse material, por ser condutor e relativamente flexível facilitou a caracterização topográfica dos filmes obtidos através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).
- **Alumínio:** Utilizaram-se folhas de papel alumínio (espessura 0,10 mm) de uso doméstico para a conformação de substratos (1 cm²). O alumínio por ser condutor, também facilita a caracterização topográfica dos filmes de CNT via MEV. Porém, o principal objetivo de se empregar o alumínio

é o fato desse material ser não magnético, o que possibilitará futuras medidas magnéticas.

- **Silício:** O silício é um semicondutor amplamente utilizado na indústria microeletrônica, o que inspira novas aplicações de CNT's associados a outros dispositivos semicondutores. Foram produzidas amostras de $\sim 1 \text{ cm}^2$ através da clivagem de lâminas de silício (1,0,0).
- **Nafion[®]** ($\text{C}_7\text{HF}_{13}\text{O}_5\text{S}\cdot\text{C}_2\text{F}_4$): O *Nafion[®]* é um polímero perfluorosulfonado condutor iônico produzido pela *DuPont* com aplicações em células combustíveis, sensores, etc. Utilizou-se nesse trabalho folhas de *Nafion[®]* comercial (espessura 0,15 mm) para obter-se as amostras de $\sim 1 \text{ cm}^2$. Como o *Nafion[®]* não conduz quando seco, a caracterização dos filmes de CNT via MEV sobre esse material foi mais difícil se comparada com os outros substratos. Por outro lado, esta não condutividade eletrônica facilitará futuras medidas elétricas dos filmes de CNT.

Utilizaram-se como contra-eletrodos dois materiais:

- **Platina:** Escolheu-se a platina porque ela é um metal quimicamente inerte empregado amplamente na literatura como contra-eletrodo [17, 18, 19, 20]. Neste estudo utilizou-se um pedaço de folha de platina (99,99%, espessura 0,125 mm, Matek) para a conformação de um contra-eletrodo de 4 cm^2 de área.
- **Grafite:** A grafite também é inerte quimicamente, mas é bem mais acessível e de custo reduzido do que a platina. Utilizou-se neste trabalho um pedaço de grafite de 8 cm^2 de área na fabricação do contra-eletrodo.

Os eletrodos de trabalho (substratos) e contra-eletrodos utilizados neste estudo tinham áreas reduzidas ($\sim 1 \text{ cm}^2$), portanto, para viabilizar a deposição eletroforética e facilitar o manuseio, foi necessário montar suportes para os mesmos. O suporte é simplesmente uma haste metálica onde o substrato é fixo numa das extremidades da mesma, de modo a preservar o contato elétrico entre eles. Como o eletrodo fica imerso em suspensão durante a EPD, é necessário revestir seu suporte com um material isolante, de modo que fique exposto à suspensão apenas o substrato ou o material do contra-eletrodo. O material usado no revestimento dos suportes foi escolhido de acordo com o solvente utilizado no preparo das suspensões, pois esse material deve ser resistente ao solvente.

Os suportes são ajustáveis à célula de EPD permitindo que o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo permaneçam paralelos e com uma distância fixa entre eles. Para o caso do eletrodo de trabalho a fixação do substrato ao suporte não era permanente, especialmente para possibilitar sua retirada sem danos ao depósito. Conforme será descrito a seguir, foram desenvolvidos diferentes tipos de suportes, para os diversos substratos específicos, para cada experimento de EPD.



Figura 3.3: Exemplo do primeiro suporte para eletrodo de trabalho desenvolvido.

A Figura 3.3 mostra um exemplar do primeiro suporte desenvolvido. Esse suporte é constituído de uma placa de aço inox (10 x 2,5 cm) revestida com fita adesiva de tecido de *Teflon*[®] (3M), um cabo de contato e uma mola de metal exposta por uma abertura na fita. O objetivo dessa mola era garantir o contato elétrico entre o suporte e o eletrodo de trabalho. Para realizar uma EPD, sobrepunha-se o substrato a essa mola e sobre o substrato fixava-se uma máscara conforme esquema na Figura 3.4. Fabricou-se a máscara tomando-se um pedaço de fita adesiva e com o auxílio de um vazador (diâmetro = 6 mm) obteve-se uma abertura circular na fita. Usando-se o mesmo vazador garante-se que área do substrato exposta à suspensão é sempre a mesma em todos os ensaios. A espessura do eletrodo montado é de 1,5 mm.

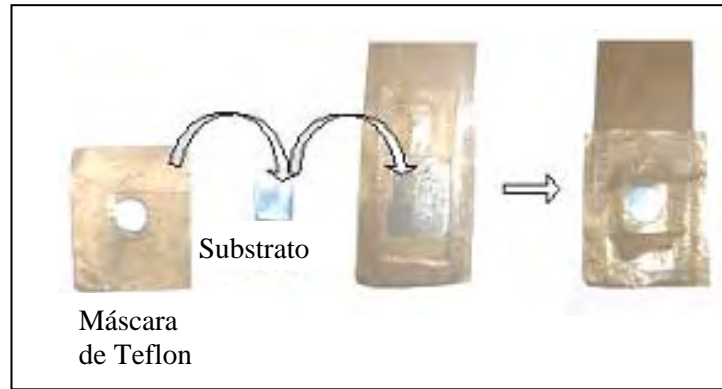


Figura 3.4: Montagem do Eletrodo de Trabalho.

Observou-se que a mola realmente proporcionava um excelente contato entre o substrato de aço inox e o suporte, mas esta acabava por deformar a superfície de substratos mais delicados. Além disso, é trabalhosa a solda dos fios e molas, o que dificulta a produção em série desse suporte.

A Figura 3.5 mostra o segundo suporte desenvolvido, que foi um aprimoramento do primeiro. Elaborou-se um fio de contato móvel, através de uma garra soldada ao mesmo. Isso facilitou a produção em série desse suporte, pois se utilizou sempre o mesmo fio móvel. Em vez de uma mola usou-se tinta prata para garantir o contato elétrico suporte/substrato, e isso evitou a deformação de substratos flexíveis e delicados. A espessura desse eletrodo montado é de 1,5 mm.

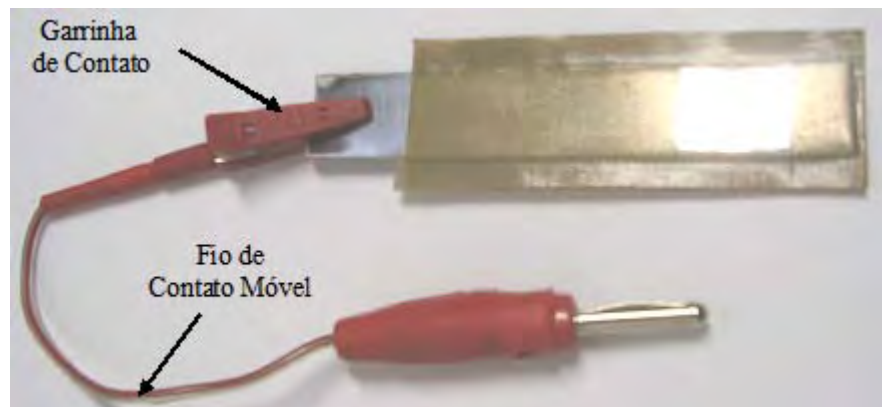


Figura 3.5: Exemplo do suporte aprimorado com fio de contato móvel.

Como a fita adesiva de *Teflon*[®] tem um custo elevado, desenvolveu-se outro tipo de revestimento para esse suporte. A Figura 3.6 apresenta um exemplar desse suporte revestido de fita dupla face. A fita adesiva dupla face é um material de baixo custo e de fácil acesso. Suportes revestidos com fitas adesivas de *Teflon*[®] e dupla-face podem ser usados em EPD's em suspensões aquosas e também em ensaios em DMF. Porém, a fita adesiva dupla face e a cola da fita de *Teflon*[®] não são resistentes ao solvente acetona.



Figura 3.6: Exemplar do suporte revestido com fita adesiva de *Teflon*[®].

Pensando-se em um suporte resistente à acetona, desenvolveu-se o suporte apresentado na Figura 3.7. Elaborou-se esse suporte a partir de uma placa de aço inox (10 x 2,5 cm) revestida com silicone. O silicone se mostrou um excelente revestimento sendo resistente a todos os solventes utilizados no preparo das suspensões, inclusive à acetona. A máscara foi confeccionada de aço inox, sendo que a parte inferior da máscara foi isolada eletricamente do substrato com uma camada de silicone. Assim os CNT's depositavam-se somente sobre o substrato. Esse suporte é mais trabalhoso de ser fabricado do que o primeiro, mas tem a vantagem de resistir à acetona. A espessura do eletrodo montado é de 4 mm.

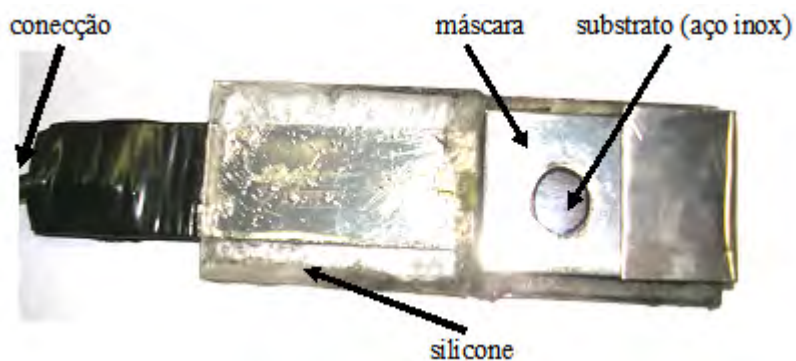


Figura 3.7: Suporte para eletrodo de trabalho desenvolvido para ser utilizado para EPD em acetona.

Desenvolveram-se também, suportes para cada um dos contra-eletrodos: platina e grafite. O suporte e seu respectivo contra-eleto-rodo formam um conjunto permanente. Inicialmente o conjunto Suporte/Contra-Eleto-rodo de Platina era idêntico ao primeiro suporte desenvolvido revestido com fita adesiva de *Teflon*[®]. Mas para EPD's utilizando-se suspensões em acetona foi necessário revestir o conjunto Suporte/Contra-Eleto-rodo de Platina com silicone, como apresentado na Figura 3.8. Adicionou-se uma lâmina de vidro para servir de apoio ao corpo do eletrodo, favorecendo o seu ajuste e alinhamento à célula de EPD. A espessura do Suporte/Contra-Eleto-rodo de Platina é de 2 mm.



Figura 3.8: Suporte/Contra-Eleto-rodo de Platina.

Não se encontrou nenhum problema com esse Suporte/Contra-Eleto-rodo de Platina, porém, pensando-se em um material de contra-eleto-rodo alternativo para a platina, de fácil acesso e de baixo custo, permitindo-se a produção em série do mesmo,

desenvolveu-se o conjunto Suporte/Contra-Eletrodo de Grafite apresentado na Figura 3.9. A espessura do Suporte/Contra-Eletrodo de Grafite é de 3,5 mm. Esse conjunto também pode ser utilizado como suporte para o eletrodo de trabalho em EPD's em suspensões aquosas ou em DMF, utilizando-se máscaras de fita adesiva de *Teflon*[®] ou dupla face.

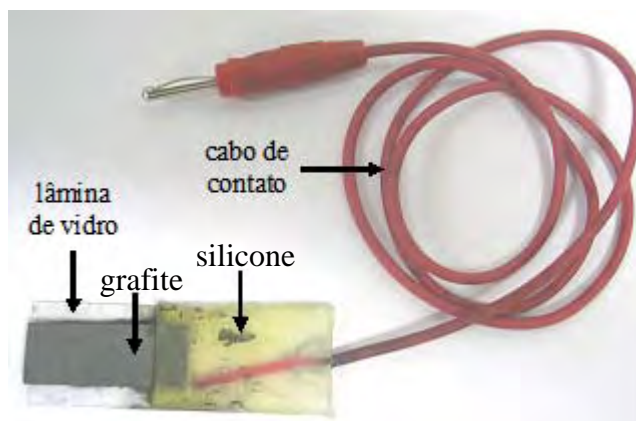


Figura 3.9: Conjunto Suporte/Contra-Eletrodo de Grafite.

3.3 Nanotubos de Carbono

Todos os CNT's utilizados neste trabalho foram sintetizados e fornecidos pelo Laboratório de Nanomateriais da UFMG. Nos experimentos deste estudo utilizaram-se sempre nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT's - *Multi-wall Carbon Nanotubes*) produzidos pela técnica *Chemical Vapor Deposition* (CVD), utilizando-se como gás precursor o etileno (C_2H_4) e como catalisador o ferroceno ($Fe(C_5H_5)_2$). Mas estes nanotubos passaram por diferentes tratamentos pós-síntese de purificação, funcionalização e caracterização. Para identificar essas diferenças entre os CNT's utilizados, atribuíram-se os índices 1 à 4:

- **CNT 1, CNT 2:** CNT's purificados e funcionalizados por refluxo de ácido nítrico (HNO_3). Apesar desses CNT's terem passado pelos mesmos processos de síntese, purificação e funcionalização a qualidade da funcionalização de cada um deles é diferente, pois essas técnicas não eram bem dominadas ainda quando eles foram produzidos.
- **CNT 3:** O CNT 3 é o material "*as grown*" – o produto final da síntese de nanotubos de carbono que ainda não passou por nenhum processo de purificação, caracterização ou funcionalização. Este material é uma mistura composta de catalisador com partículas metálicas, CNT's e outras formas de carbono como grafite e carbono amorfo.
- **CNT 4:** Esses nanotubos de carbono não foram purificados e nem funcionalizados mas diferenciam-se do CNT 3 pelo alto rendimento dessa produção, confirmada através de caracterização.

Todos os nanotubos de carbono utilizados são de paredes múltiplas (MWCNT's) produzidos por CVD, exceto o CNT 3 produzido por Arco Elétrico.

3.4 Suspensões

Utilizaram-se três solventes na preparação das suspensões para deposição eletroforética:

- **Água destilada e deionizada** (H_2O d.d., resistência: 18 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$).
- **Acetona** (CH_3COCH_3 , P.A., 99,8%, Merk).
- **Dimetilformamida** (DMF, $(\text{CH}_3)_2\text{NC}(\text{O})\text{H}$, P.A., 99.8%, Vetec).

Também se utilizaram os seguintes reagentes no preparo das suspensões:

- **Álcool Polivinílico** (PVA, P.A., 99.8%, Sigma-Aldrich)
- **Iodo** (I_2 , P.A., 99.5%, Sigma-Aldrich)

O PVA foi utilizado para melhorar a dispersão dos nanotubos de carbono, quando necessário. O iodo é adicionado à suspensão para conferir cargas aos CNT's que não passaram pelo processo de funcionalização.

Foram utilizados os seguintes tipos de suspensão neste trabalho:

- **Suspensão 1:**

Solvente: H_2O d.d.

Tipo de CNT: CNT 1 e 2 (funcionalizado).

Concentração: 4,0 e 0,4 mg e CNT/ml de H_2O d.d.

Tais nanotubos de carbono dispersaram-se instantaneamente quando adicionados à água, sem a necessidade de aditivos.

- **Suspensão 2:**

Solvente: Acetona.

Tipo de CNT: CNT 3 (material "*as grown*").

Concentração: 0,4 mg de CNT/ml de acetona.

Aditivo: Iodo (0,5, 1,0 e 2,0 mg de I_2 /ml de acetona).

Colocou-se a suspensão por 15 minutos no ultra-som para a dispersão completa dos nanotubos de carbono.

- **Suspensão 3:**

Solvente: DMF.

Tipo de CNT: CNT 4 (não-funcionalizado).

Concentração: 0,4 mg de CNT/ml de DMF.

Aditivos: 0,5 ml de solução de PVA em água (4% m/m) e 1 mg de iodo/ml de DMF.

Primeiramente foi adicionado os CNT's à DMF deixando-se a suspensão por 15 minutos no ultra-som para que os nanotubos desemaranharem-se um pouco. Depois, adicionou-se o PVA, observando uma dispersão instantânea e total dos CNT's. Por último, adicionou-se o iodo que confere cargas aos nanotubos.

Antes de cada experimento de EPD, todas as suspensões foram submetidas ao ultra-som por 10 minutos para melhorar a dispersão dos nanotubos de carbono.

Ao final de cada deposição o eletrodo de trabalho era retirado e deixava-se que o filme secasse ao ar livre. O depósito, assim que retirado da suspensão, ainda molhado, tem aparência de gel. A conformação do filme acontece durante a secagem.

3.5 Métodos de Deposição Eletroforética

Para realizar os ensaios de deposição eletroforética utilizou-se uma fonte de tensão DC (*Impac 72 V/1,5 A*) acoplada a um amperímetro e/ou uma “fonte medidor” (*Source Metter Keythley 250 V/2,5 A*). Tais fontes e medidores eram conectados a um computador para aquisição de dados. A Figura 3.10 mostra um dos esquemas da montagem usada nos experimentos de EPD.



Figura 3.10: Montagem para a Deposição Eletroforética.

Nos primeiros ensaios utilizou-se a fonte *Impac* acoplada a um amperímetro que tem um programa próprio de aquisição de dados, o *Meter View*. Utilizando-se esta fonte, a inserção do valor da voltagem, o início e o fim de cada experimento são feitos manualmente. O *Meter View* possui uma interface gráfica que permite visualizar a corrente em função do tempo durante a realização do experimento. O programa não gera um arquivo de dados automaticamente, mas permite que se salvem manualmente esses dados em um arquivo após o término de cada experimento. A velocidade máxima de aquisição de dados desse sistema é de um dado por segundo.

Durante a realização dos experimentos observou-se que em alguns dos sistemas estudados aplicando-se pulsos de tensão de curta duração produziam-se filmes mais homogêneos. Inicialmente, tais experimentos foram feitos manualmente com a fonte *Impac*. Para realizar ensaios com maior precisão e reprodutibilidade foi necessário o emprego de outra fonte que fosse programável. A *Source Meter Keythey* oferece muitas vantagens em relação à fonte *Impac*, como maior precisão nas medidas, maior velocidade de aquisição de dados (1 dado/0,1 segundo) e maior amplitude de potencial (até 250 V). Mas o grande benefício da utilização da fonte *Keythey* é que ela é programável em linguagem de programação gráfica *Lab View*. Um estudante de iniciação científica elaborou dois programas em *Lab*

View específicos para a realização de ensaios de EPD com esse equipamento:

- **“Programa de Tensão Fixa:** Esse programa permite realizar deposições aplicando-se uma voltagem fixa e contínua durante a deposição. O programa mostra na tela em tempo real a corrente através da célula. O programa permite a entrada dos seguintes parâmetros: tempo total de deposição, voltagem aplicada e velocidade de armazenamento de dados (intervalo entre cada ponto).
- **Programa de Tensão Pulsada:** Esse programa permite realizar deposições eletroforéticas aplicando-se pulsos de tensão. Deste modo, a voltagem é aplicada em ciclos. Em um ciclo, a voltagem (contínua e de valor fixo) permanece aplicada durante um intervalo de tempo (tempo *on*) e depois é desligada durante um outro intervalo de tempo (tempo *off*). O programa mostra na tela, durante o experimento, a corrente e a voltagem, mas não em tempo real para não gastar tempo de processamento e assim obter-se uma maior velocidade. É permitida a entrada dos seguintes parâmetros: tempo *off* e tempo *on*, número de pontos *off* e número de pontos *on* (que são as velocidades de armazenamento de dados para o tempo *off* e para o tempo *on*), voltagem aplicada e número de ciclos.

Os dois programas permitem armazenar os dados (tempo, corrente, potencial) em um arquivo com o nome e o local de gravação escolhidos. Ambos possuem também, um botão *STOP* para interromper o experimento a qualquer instante caso seja necessário.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

4.1 Suspensão 1 (H₂O + CNT Func.)

O tipo de nanotubo utilizado no preparo destas suspensões aquosas foi o CNT 1 e 2, que foram carboxilados via oxidação por refluxo de ácido nítrico. O grupo funcional carboxila (COOH) confere uma carga superficial negativa aos CNT's em meio aquoso levando-os à suspensão através de repulsão eletrostática [18]. Por isso, utilizou-se o eletrodo de trabalho (substrato) como pólo positivo e o contra-eletrodo como pólo negativo nas EPD's com esse tipo de suspensão. Deste modo, estas deposições só podem ser realizadas em substratos que não se oxidam rapidamente quando submetidos às tensões típicas de deposição. Para o substrato de silício observou-se a formação de uma camada de óxido (isolante), que não permitiu o depósito dos nanotubos. Para experimentos utilizando-se o substrato de alumínio, observou-se uma rápida e total oxidação do eletrodo de trabalho. Logo foi inviável o uso de substratos de alumínio e silício para deposições eletroforéticas de CNT's carboxilados em meio aquoso.

4.1.1 Substrato: Aço Inox

Nas deposições sobre o substrato de aço inox utilizou-se a platina como contra-eletrodo e o suporte do eletrodo de trabalho revestido de fita adesiva dupla face. O método utilizado para estas deposições no aço inox foi o de tensão fixa, pois não se obtiveram depósitos via tensão pulsada nesse substrato com esse tipo de suspensão.

As correntes medidas durante a deposição eletroforética dependem de diversos fatores [14, 17]. Concomitante a EPD, podem ocorrer reações eletroquímicas (oxidação e/ou redução) nos dois eletrodos gerando corrente através da célula. Neste caso onde o meio é aquoso, o potencial aplicado pode promover a eletrólise da água, gerando uma corrente e a formação de gases sobre os eletrodos: hidrogênio (H_2) sobre o pólo negativo (platina) e oxigênio (O_2) sobre o pólo positivo (aço inox). A formação de bolhas bloqueia a superfície do eletrodo de trabalho impedindo que os CNT's depositem-se sobre o substrato. Além disso, o próprio substrato de aço inox pode oxidar-se, devido ao potencial positivo aplicado, incrementando essa corrente.

A Figura 4.1 mostra as curvas de densidade de corrente medidas durante EPD's para diferentes valores de potencial com o tempo total de deposição de 300 s. Pode-se observar que quanto maior o potencial aplicado, maior é a densidade de corrente. Com o aumento do potencial, aumenta-se a de eletrólise da água e a formação de bolhas de gás sobre os eletrodos e, conseqüentemente as flutuações e os valores da corrente também aumentam. Pode-se observar na Figura 4.1 que as flutuações são muito maiores para o potencial de 200 V devido à intensa formação de bolhas.

EPD sobre Aço Inox

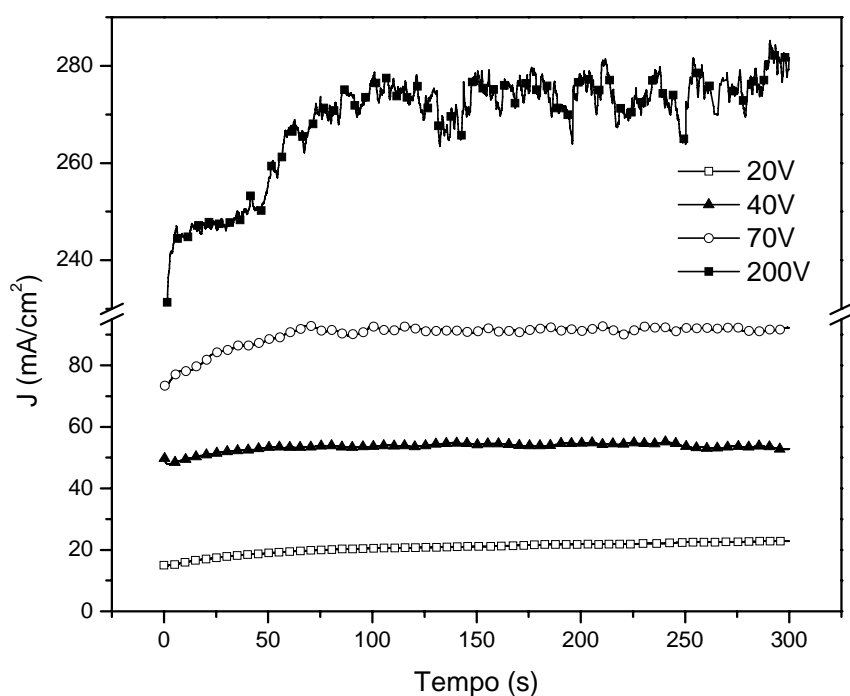


Figura 4.1: Curvas de densidade de corrente para diferentes valores de potencial fixo, medidas durante EPD's em suspensão aquosa de CNT's funcionalizados (0,4 mg/ml) utilizando-se como eletrodo de trabalho o aço inox.

A Figura 4.2 mostra fotos macroscópicas dos filmes de CNT's, obtidos após a secagem completa dos depósitos correspondentes às curvas apresentadas na Figura 4.1. Pôde-se notar visivelmente que quanto maior o potencial aplicado mantendo-se o tempo de deposição total fixo, maior é a espessura do filme obtido, ou seja, a taxa de deposição aumenta com o aumento do potencial aplicado. Para potenciais abaixo de 20 V não foi observada a formação de depósitos porque potenciais nessa faixa não aceleram suficientemente os CNT's em suspensão para fazê-los aderirem-se mecanicamente ao substrato. Para potenciais maiores que 40 V, pôde-se observar nas Figuras 4.2C e D a corrosão da região do substrato que faz limite com a borda do depósito, provavelmente causada pela oxidação acentuada do substrato de aço.

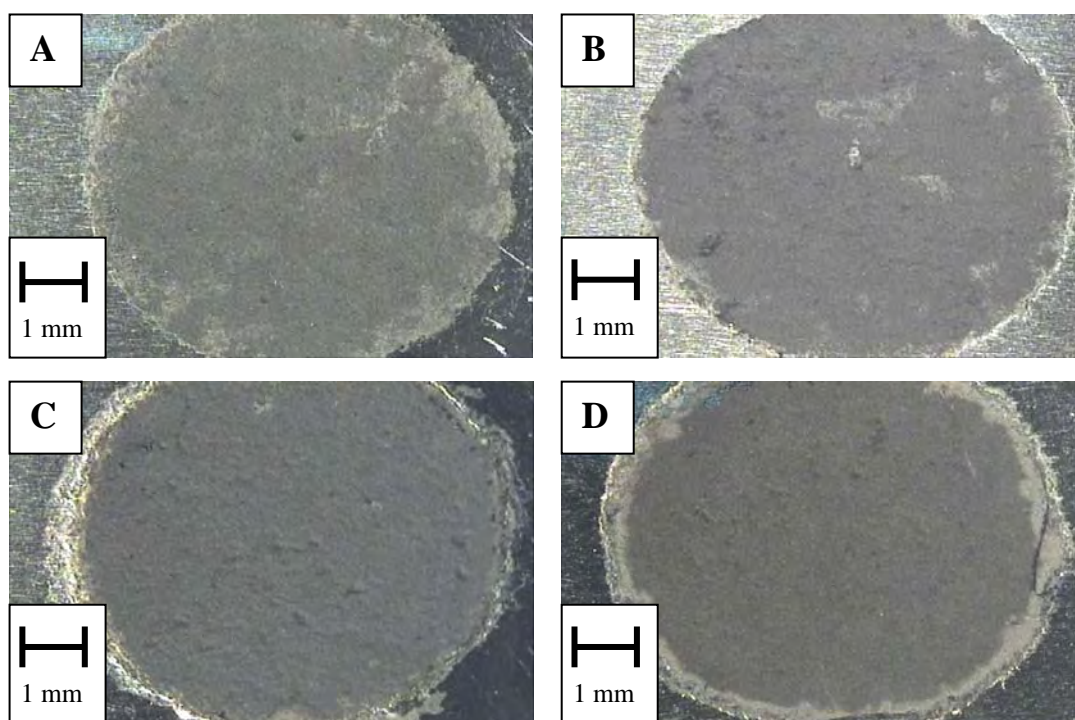


Figura 4.2: Fotos macroscópicas de filmes de CNT's sobre o aço inox obtidos via EPD em suspensão aquosa de CNT's funcionalizados (0,4 mg/ml) com tempo de deposição de 300 s para diferentes potenciais fixos: 20 V (A), 40 V (B), 70 V (C) e 200 V (D).

A Figura 4.3 mostra imagens de MEV do filme de CNT sobre aço inox produzido por EPD em suspensão aquosa de CNT's funcionalizados para tensão fixa de 20 V e tempo total de deposição de 600 s. Todas as imagens são do corte transversal do depósito sobre o aço inox, sendo a Figura 4.3A e B, imagens da superfície superior da amostra (com depósito) e a Figura 4.3C e D, imagens que permitem a observação da face inferior do depósito. Nota-se na Figura 4.3A e B que o filme de nanotubos de carbono é uniforme, homogêneo e compacto. A superfície inferior deste depósito, a interface filme/aço, é mais lisa do que a superior, comparando-se a Figura 4.3B e D. Observa-se também que os CNT's depositados são longos podendo atingir cerca de 5 μm de comprimento (Fig. 4.3D).

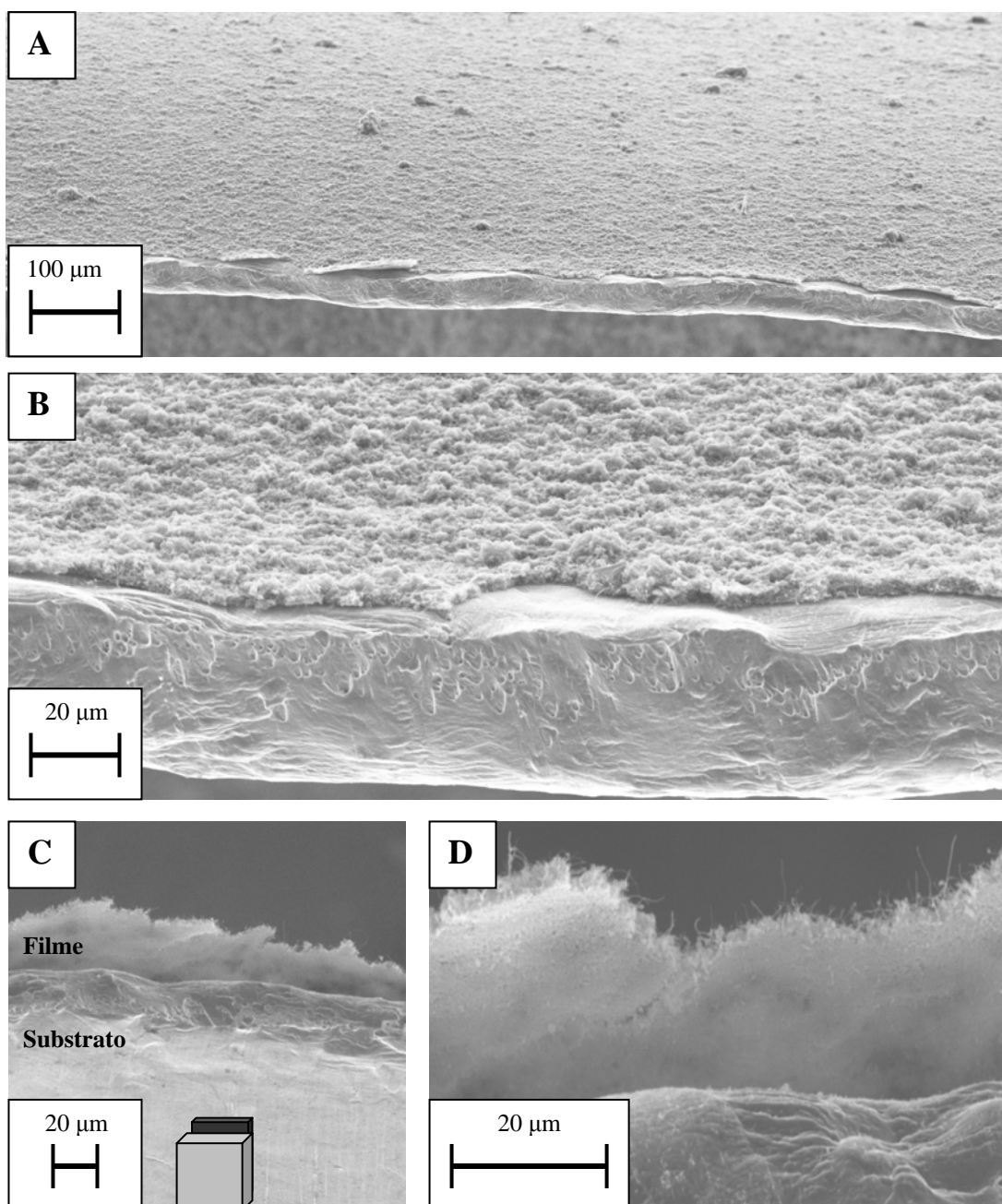


Figura 4.3: MEV de filme de CNT sobre aço inox produzido via EPD em suspensão aquosa de CNT's funcionalizados (4,0 mg/ml) para uma tensão fixa de 20 V e tempo de deposição total de 600 s.

A Figura 4.4 mostra imagens de MEV de outro filme de CNT sobre aço inox produzido por EPD em suspensão aquosa de nanotubos de carbono funcionalizados para uma tensão de 20 V. Porém a concentração da suspensão utilizada na produção desse filme é dez vezes menor (0,4 mg/ml) do que a utilizada na produção do filme anterior e o tempo total de deposição é a metade do primeiro: 300 s. Observa-se nas Figuras 4.4A e B que esse filme apresenta

menor homogeneidade superficial que o primeiro (Fig. 4.3), e uma maior quantidade de impurezas. Isso pode ser explicado pelo fato dos filmes terem sido produzidos por CNT's de lavas diferentes (CNT 1 e CNT 2 respectivamente). Mas os dois filmes são igualmente compactos e apresentam nanotubos de carbono longos (Figura 4.4C).

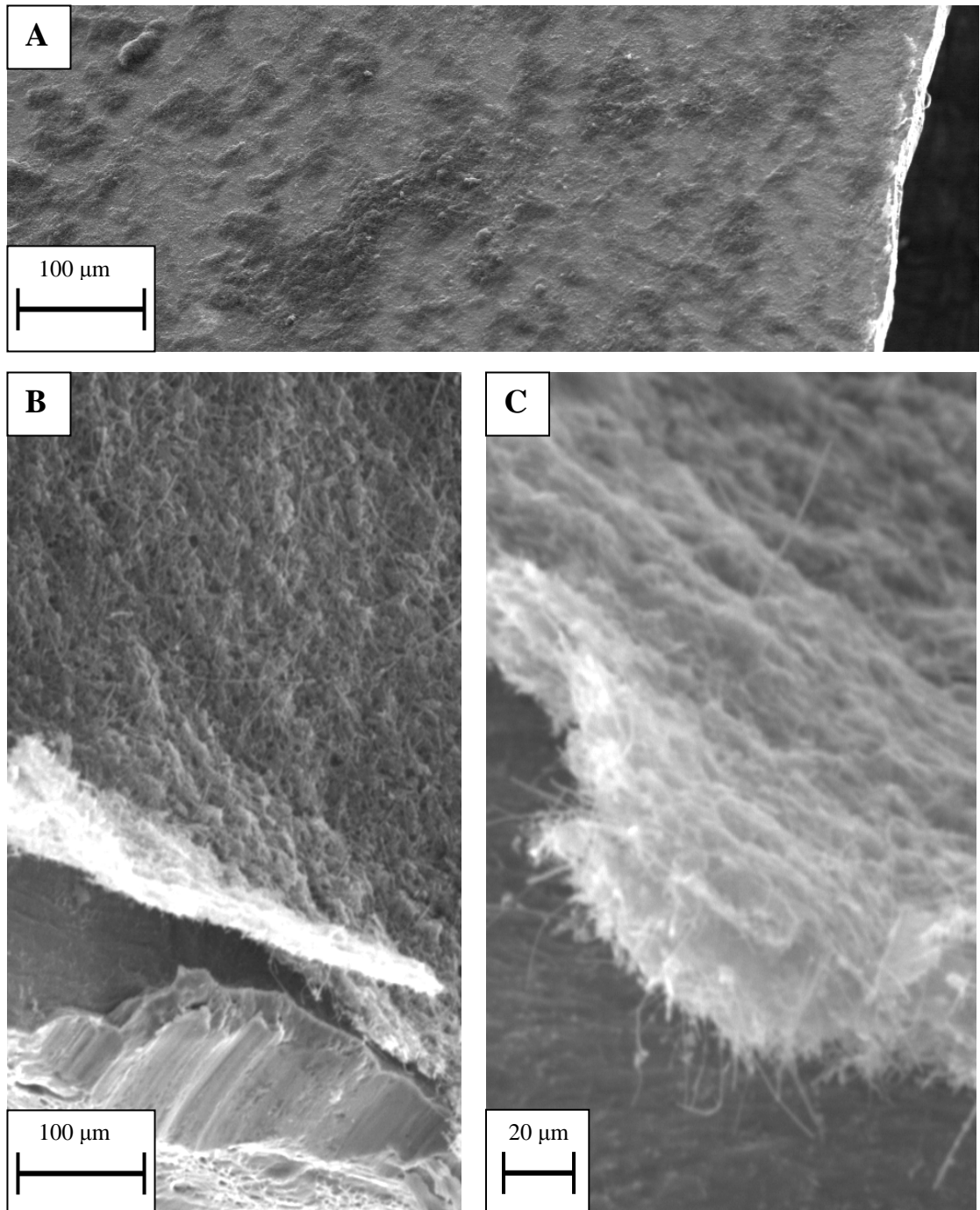


Figura 4.4: MEV de filme de nanotubos de carbono sobre aço inox produzido via EPD em uma suspensão aquosa de CNT's funcionalizados (0,4 mg/ml) para o potencial fixo de 20 V e tempo total de deposição de 300 s.

Observou-se a decantação dos CNT's após a realização de cada ensaio de deposição eletroforética sobre aço inox, neste tipo de suspensão. Realizando-se várias EPD's consecutivas em uma mesma suspensão, observou-se o aumento da velocidade desta decantação e da densidade de corrente, enquanto a qualidade do filme e a quantidade de nanotubo depositado diminuíram. Após vários ensaios, a suspensão degradou-se por completo: os CNT's já não ficaram mais suspensos e nem se depositaram para nenhum potencial aplicado. A Figura 4.5 mostra duas curvas de densidade de corrente para o potencial de 20 V medidas durante as deposições em uma mesma suspensão aquosa, sendo uma, antes da degradação da suspensão e a outra, após a degradação. Adicionalmente, para esse caso, quanto maior o potencial aplicado, maior é a rapidez da degradação da suspensão.

Os potenciais utilizados nas deposições não são suficientes para romper as ligações covalentes entre os nanotubos de carbono e os grupos funcionais carboxilas, que causaria a desfuncionalização destes e conseqüente decantação. Uma explicação dessa decantação seria a eventual contaminação acidental da suspensão. Para comprovar-se a ocorrência de algum tipo de contaminação externa, preparou-se uma nova suspensão, idêntica à primeira. As curvas medidas durante as EPD's na segunda suspensão foram semelhantes às medidas com a primeira, mas novamente a suspensão degradou-se após alguns ensaios e os CNT's não mais se depositaram. Deste modo, concluiu-se que não se trata de contaminação externa, mas sim de um processo de degradação inerente a EPD em suspensão aquosa sobre aço inox. Essa degradação possivelmente é causada pela oxidação do aço e conseqüente contaminação da suspensão.

EPD sobre Aço Inox

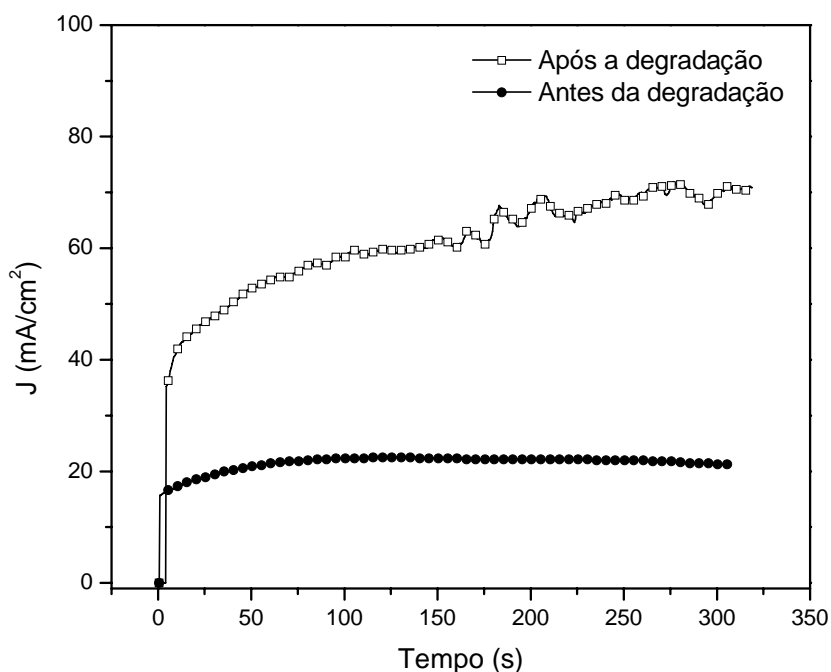


Figura 4.5: Curvas de densidade corrente de EPD's sobre aço inox em uma mesma suspensão aquosa de CNT's funcionalizados (0,4 mg/ml) com potencial fixo de 20 V. Primeira Curva: medida durante uma das primeiras EPD's na suspensão, da qual obteve-se depósito de CNT (Figura 4.2A). Segunda curva: medida após sucessivas EPD's, da qual não se obteve depósito.

Com o objetivo de avaliar e eventualmente isolar a influência da presença de nanotubos de carbono em suspensão na corrente medida através da célula, durante a deposição eletroforética, realizaram-se alguns ensaios empregando-se somente solvente puro, sem CNT's dispersos. Em tais experimentos, denominados de “ensaios brancos”, aplicou-se um potencial fixo de 40 V (igual ao aplicado durante a EPD), utilizando-se três tipos de eletrodo de trabalho: aço inox sem nenhum CNT depositado, o substrato de inox com um “pouco” de nanotubo de carbono depositado (EPD: 40 V; 120 s) e o substrato com “muito” CNT depositado (EPD: 40 V; 300 s).

As curvas de densidade de corrente para os ensaios brancos com água estão apresentadas na Figura 4.6. Nos experimentos realizados com o eletrodo de trabalho com nanotubos de carbono depositados, os valores da densidade de corrente são sempre mais elevados em relação aos com o substrato sem CNT

depositado. Isso pode ser explicado pelo fato dos nanotubos depositados sobre o substrato aumentarem a área efetiva do eletrodo de trabalho, e conseqüentemente, aumentarem a corrente. Este é um resultado importante e relevante no que diz respeito à aplicação de tais estruturas, pois demonstra que a adição de CNT à superfície aumenta substancialmente a reatividade efetiva de tais eletrodos.

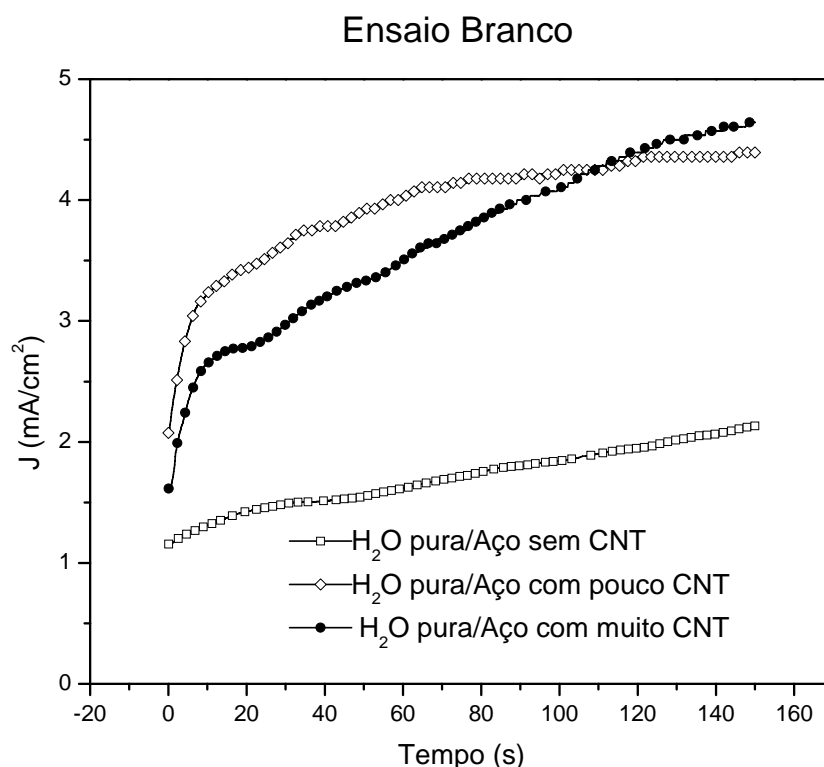


Figura 4.6: Curvas de densidade corrente dos ensaios brancos em água utilizando-se o substrato aço inox e potencial fixo de 40 V. Curvas: substrato sem CNT's; substrato com um “pouco” de CNT depositado (40 V; 120 s) e substrato com “muito” CNT depositado (40 V; 300 s).

Comparando-se os ensaios brancos utilizando-se o eletrodo de trabalho com depósito, observou-se que inicialmente a densidade de corrente no eletrodo com depósito espesso é menor em relação à com depósito fino, mas posteriormente isso se inverte (~ 120 s). O fato dos depósitos estarem secos antes da realização dos ensaios brancos pode explicar tal comportamento. Quando secos, os filmes de nanotubos de carbono são bem compactos (ver Figuras 4.2 e 4.3), o que pode blindar a entrada de água na camada de nanotubos. Os filmes devem absorver água durante os ensaios aumentando suas

superfícies efetivas. Depósitos finos possivelmente são menos compactos, por isso no início do experimento a densidade de corrente é maior em relação ao com muito depósito. No início, a resistência do filme fino é menor, pois sua camada seca é mais fina, portanto a corrente começa maior que a do espesso. Porém, depois de um certo tempo o filme mais espesso aumenta a sua superfície efetiva que é superior a do filme fino, promovendo inversão das curvas de corrente.

As correntes dos ensaios brancos (Figura 4.6) são muito menores que as medidas durante as deposições eletroforéticas (4.1). Essa discrepância pode ser explicada pela parcela de CNT's que realmente está ativa em cada situação. No caso da deposição eletroforética todos os CNT's próximos a ambos eletrodos colaboram para ampliar a superfície ativa destes, pois todos eles se encontram molhados. Essa parcela de CNT's ativos diminui significativamente nos ensaios brancos, pois os CNT's quando secos compactam-se e provavelmente não voltam a ficar completamente molhados como durante as EPD's. Além disso, durante os ensaios brancos não estão presentes os outros nanotubos próximos aos eletrodos e que não se depositam, mas, que eventualmente colaboram para a corrente crescer.

4.1.2 Substrato: *Nafion*[®]

Nestas deposições sobre o substrato de *Nafion*[®] utilizou-se a grafite como contra-eletródo e o suporte do eletródo de trabalho revestido de fita adesiva de *Teflon*[®]. Utilizou-se o método de tensão pulsada para estas deposições no *Nafion*[®], pois através deste método obtiveram-se filmes mais homogêneos em comparação aos produzidos aplicando um potencial fixo.

Assim como nas deposições anteriores sobre o aço inox, se observaram bolhas sobre o *Nafion*[®] durante as EPD's, e estas aumentam com o valor do potencial aplicado. Esse fato era previsível,

pois as bolhas são efeitos da eletrólise da água, ou seja, inerente à suspensão e não ao substrato de depósito utilizado.

A Figura 4.7A mostra as curvas de densidade de corrente durante EPD's com o mesmo número de ciclos e para diferentes valores de potencial. Uma ampliação dos primeiros ciclos é apresentada na Figura 4.7B, onde os picos correspondem ao intervalo quando o potencial foi aplicado (5 s *on*). Comparando-se a Figura 4.7A com a Figura 4.1 observa-se que nesse tipo de suspensão as correntes medidas durante as deposições sobre aço inox são similares às medidas durante as deposições sobre o *Nafion*[®], pois ambas crescem inicialmente e estabilizam em valores próximos para um mesmo potencial aplicado. Como não ocorre oxidação do substrato de *Nafion*[®], se conclui que essas correntes são principalmente devido à eletrólise da água e o fator de contribuição da oxidação do aço para a corrente, no primeiro caso, deve ser pequeno.

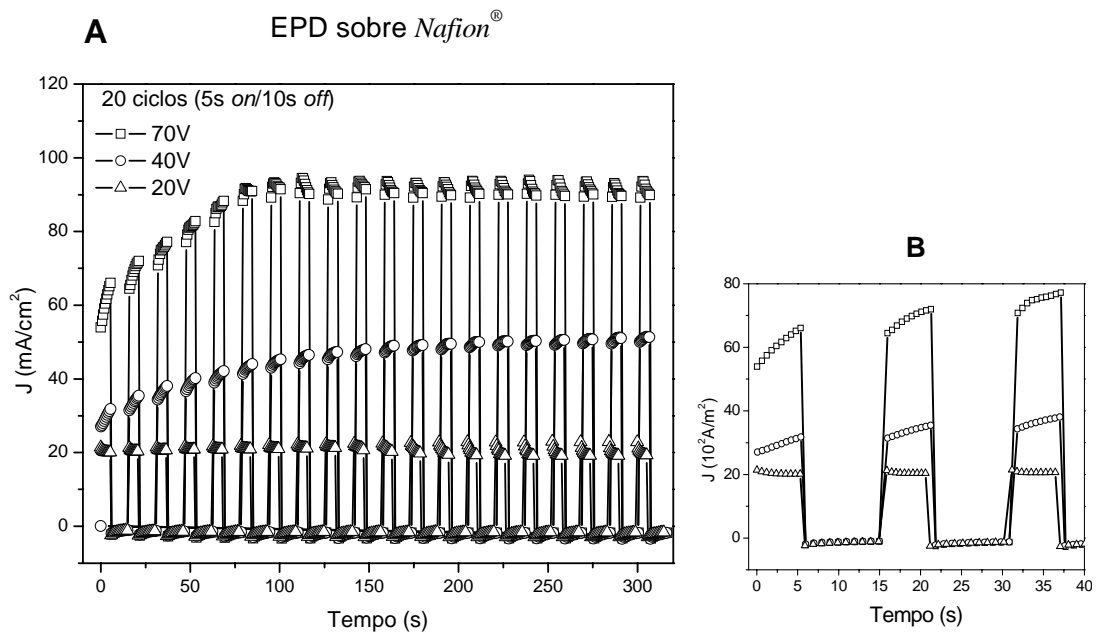


Figura 4.7: Curvas de densidade de corrente medidas durante EPD's em suspensões aquosas de CNT's funcionalizados (0,4 mg/ml) utilizando-se como eletrodo de trabalho o *Nafion*[®], para o mesmo número de ciclos (20 ciclos de 5s *on*/ 10s *off*) e diferentes potenciais puzados (A). Ao lado uma ampliação dos primeiros pulsos das curvas (B).

A Figura 4.8 mostra fotos macroscópicas de filmes de CNT's obtidos após a secagem completa dos depósitos, correspondentes às curvas de densidades de corrente apresentadas na Figura 4.7A. Concordando com os resultados anteriores, obtidos durante as EPD's sobre o aço inox nesse tipo de suspensão, observa-se claramente na Figura 4.8 que a taxa de deposição aumenta com o aumento do potencial aplicado. Outra similaridade nesses dois experimentos é a não formação de depósitos para potenciais abaixo de 20 V.

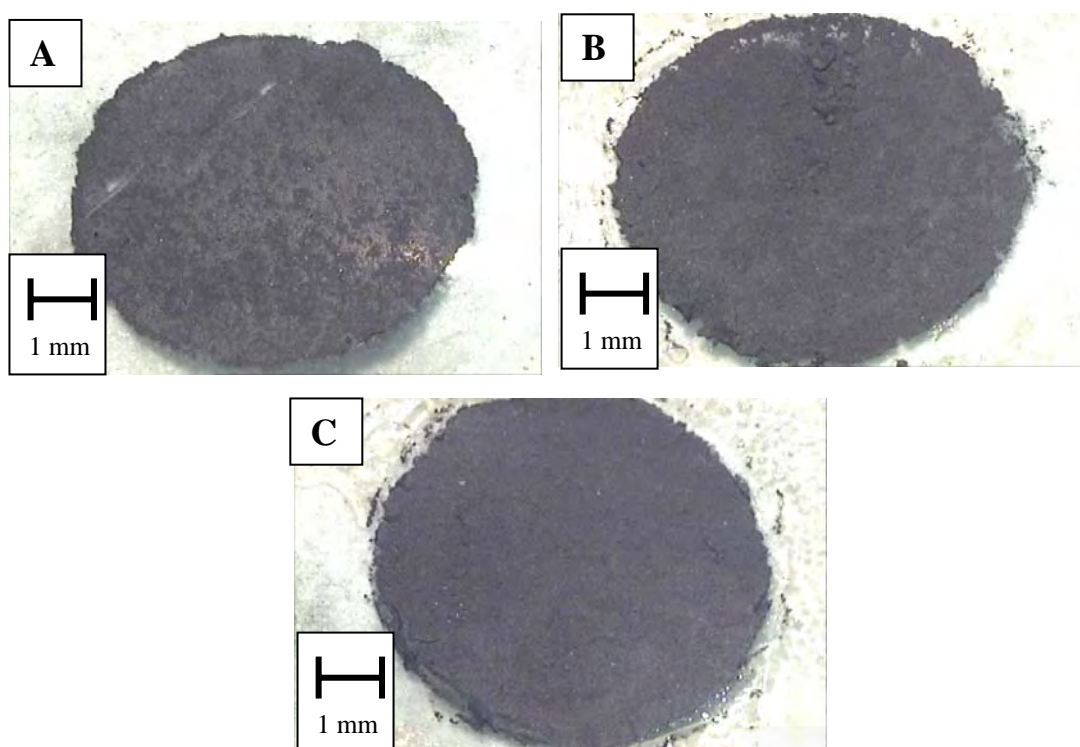


Figura 4.8: Fotos macroscópicas de filmes de CNT's obtidos via EPD em suspensão aquosa de nanotubos de carbono funcionalizados (0,4 mg/ml) sobre o *Nafion*[®] com tensão pulsada (ciclos de 5 s *on*/ 10 s *off*) com 20 ciclos para diferentes potenciais: 20 V (A), 40 V (B) e 70 V (C).

A Figura 4.9 mostra micrografias de MEV de filme de CNT sobre *Nafion*[®] produzido por EPD em suspensão aquosa de CNT's funcionalizados para uma tensão pulsada de 40 V. Todas as imagens são do corte transversal e da face superior da amostra (com depósito) de *Nafion*[®]. Observa-se na Figura 4.9A que esse filme de nanotubos de carbono é bem espesso, porém apresenta-se escamado e pouco aderido ao substrato. Isso é um fato decorrente do processo de

secagem do depósito, pois o *Nafion*[®] desidrata-se e conseqüentemente se contrai, provocando a descolagem do filme de CNT. Observa-se na Figura 4.9C, que abaixo dessa camada espessa de depósito, na interface *Nafion*[®]/filme de CNT, alguns nanotubos de carbono ficam bem aderidos ao substrato, mesmo após a secagem e descolagem da parte superior do filme. Analogamente aos depósitos sobre o aço inox em suspensões deste tipo, observa-se também que esses filmes de CNT's sobre o *Nafion*[®] são compactos (Figura 4.9B e C) e apresentam nanotubos longos de cerca de 5 µm de comprimento (Fig. 4.9C). Um contato com tinta prata foi diretamente sobreposto aos depósitos para a realização das imagens via MEV dos filmes de CNT sobre o *Nafion*[®], pois esse material não conduz quando desidratado. Logo, o sucesso na obtenção das imagens de MEV indica a existência de condução elétrica através do filme de CNT, o que tornará possível medidas elétricas destes filmes.

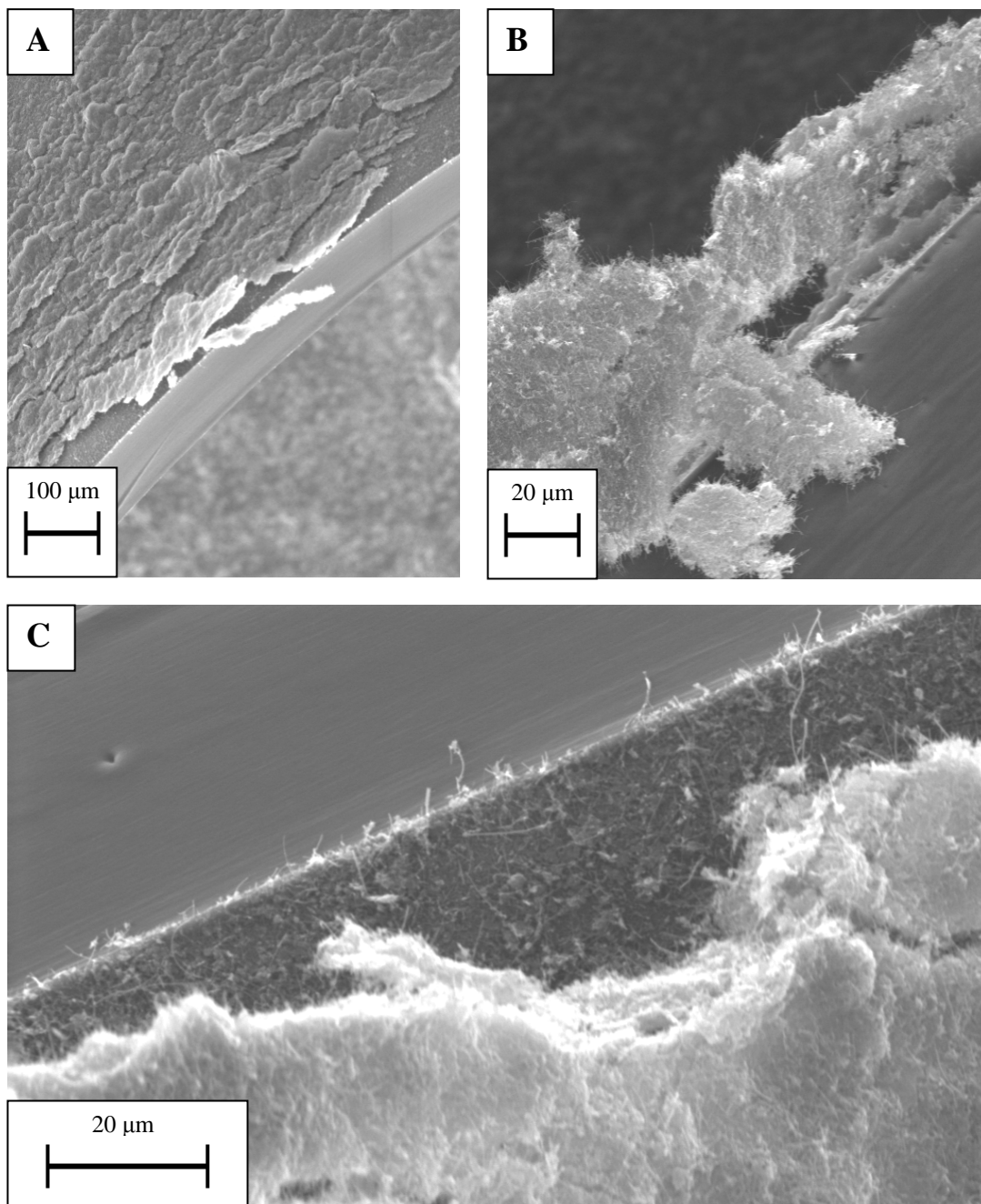


Figura 4.9: MEV de filme de CNT sobre *Nafion*[®] produzido via EPD de suspensão aquosa de CNT's funcionalizados (0,4 mg/ml) para uma tensão pulsada de 40V com 40 ciclos (5s *on*/10s *off*).

Foram realizados alguns ensaios brancos em água utilizando-se como eletrodo de trabalho o *Nafion*[®], análogos aos feitos com o substrato de aço. Em tais experimentos, aplicou-se um potencial fixo de 40 V, utilizando-se novamente três tipos de eletrodo de trabalho: *Nafion*[®] sem nenhum CNT depositado, o substrato de *Nafion*[®] com um “pouco” de nanotubo de carbono depositado (EPD:

40 V; 5 ciclos de 5 s *on*/10 s *off*), e substrato com “muito” CNT depositado (EPD: 40 V; 30 ciclos de 5 s *on*/10 s *off*). As curvas de densidade de corrente nesses ensaios estão apresentadas na Figura 4.10. Também para esse caso, as correntes durante os ensaios brancos têm menor intensidade que as medidas durante as EPD's (Figura 4.7). No início dos experimentos os valores de corrente medidos são mais elevados através dos eletrodos de trabalho depositados do que através do eletrodo sem depósito, análogo ao observado nos ensaios utilizando-se esse tipo de suspensão e o substrato de aço. Mas depois (~ 50 s), a corrente medida através do *Nafion*[®] sem nenhum CNT depositado ultrapassa a corrente através do substrato com “muito” CNT depositado.

Uma explicação para este resultado pode ser o estado de hidratação do *Nafion*[®] utilizado em cada ensaio. No ensaio branco com o substrato puro, o *Nafion*[®] estava previamente hidratado, portanto conduzindo perfeitamente, já nos ensaios utilizando eletrodos de trabalho com depósitos, o substrato estava inicialmente seco. Assim esses substratos de *Nafion*[®] recobertos não conduziam tão bem quanto o sem CNT e, adicionalmente os CNT's depositados sobre o substrato podem dificultar a sua hidratação durante esses experimentos, impedindo que a densidade de corrente cresça.

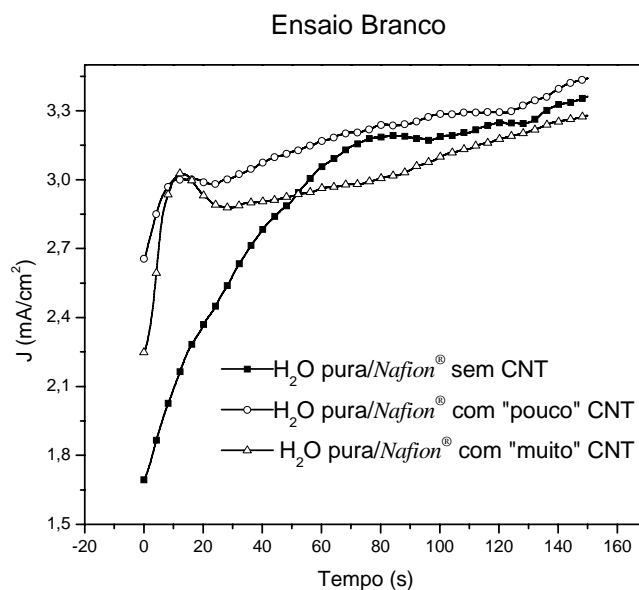


Figura 4.10: Curvas de densidade corrente dos ensaios brancos em água utilizando-se o substrato *Nafion*[®] e potencial fixo de 40 V. Primeira curva: substrato sem CNT's; segunda curva: substrato com um "pouco" de CNT depositado (EPD: 40 V; 5 ciclos – 5 s *on*/10 s *off*) e terceira curva: substrato com "muito" CNT depositado (40 V; 30 ciclos -5 s *on*/10 s *off*).

4.2 Suspensão 2

(acetona + material "as grown")

Utilizou-se no preparo destas suspensões em acetona o material pós-síntese de nanotubos de carbono (impurezas+CNTs), denominado material "as grown". Este material não passou por nenhum processo de purificação, funcionalização ou caracterização, portanto, não apresenta cargas elétricas superficiais quando suspenso em acetona. Porém, adicionando-se iodo à suspensão, os CNT's suspensos adsorvem os prótons formados da reação do iodo com a acetona tornando-se positivamente carregados [16]. Portanto, nas EPD's com esse tipo de suspensão, utilizou-se o eletrodo de trabalho como pólo negativo e o contra-eletrodo como pólo positivo. Segundo a convenção internacional de sentido de corrente, devido a

esta polarização do eletrodo de trabalho, as correntes medidas durante as deposições neste tipo de suspensão são negativas.

4.2.1 Substrato: Aço Inox

Nestas deposições sobre o substrato de aço inox utilizou-se a platina como contra-eletrodo e o suporte do eletrodo de trabalho revestido de silicone. Para estabelecer uma comparação entre os depósitos produzidos, utilizou-se tanto o método de Tensão Pulsada como o de Tensão Fixa nestas deposições.

A Figura 4.11A mostra as curvas de densidade de corrente medidas durante as EPD's sobre o aço inox para diferentes valores de potencial fixo aplicado e mesmo tempo total de deposição. Comparando-se estas curvas (Fig. 4.11A) com as curvas medidas durante as deposições sobre o aço inox em suspensão aquosa (Figura 4.1), observam-se diferenças entre os comportamentos das correntes. Nas deposições em suspensão em acetona, a corrente parte de um valor absoluto elevado e decresce tendendo a saturação em um valor absoluto baixo. Este é um comportamento típico de redução eletroquímica que entra no regime de limite por difusão. Adicionalmente os valores absolutos da ordem de grandeza das correntes medidas durante os experimentos em acetona são muito menores do que os observados em água. Uma explicação seria o elevado potencial de quebra da molécula de acetona que diminui a taxa de eletrólise e a evolução de gases concomitantes às EPD's nesta suspensão. A Figura 4.11B mostra a curva de densidade de corrente medida durante a EPD com tensão de 70V pulsada manualmente. Na Figura 4.11, observa-se que nesse tipo de suspensão em acetona as correntes medidas via tensão pulsada e fixa também apresentam um comportamento similar às suspensões aquosas, ou seja, novamente a corrente medida através da célula durante a EPD com tensão pulsada acompanha os valores medidos durante a EPD com tensão fixa.

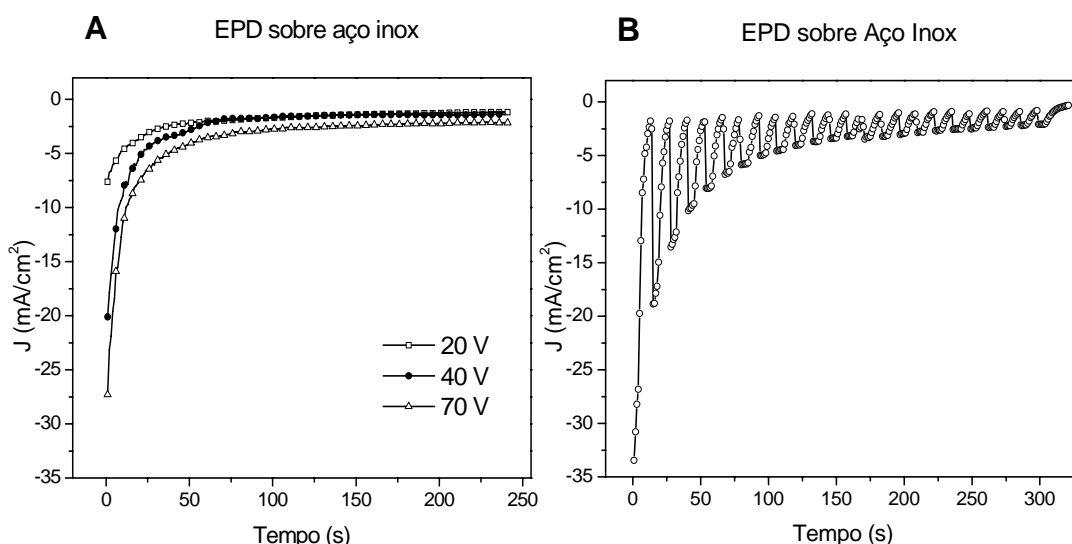


Figura 4.11: Curvas de densidade de corrente medidas durante EPD's em suspensão em acetona do material "as grown" (0,4 mg/ml) com adição de iodo (0,5 mg/ml) utilizando-se como eletrodo de trabalho o aço inox: tempo total de deposição fixo em 240 s para diferentes potenciais (A); utilizando-se uma tensão de 70 V pulsada manualmente (5 s *on*/8 s *off*) em 24 ciclos (B).

A Figura 4.12 mostra fotos macroscópicas dos filmes após a secagem produzidos com esta suspensão, correspondentes às curvas apresentadas na Figura 4.11A. Novamente, mantendo-se o tempo total de deposição fixo, quanto maior é o potencial aplicado, maior é a quantidade de material depositado, ou seja, quanto maior o potencial aplicado, maior é a taxa de deposição. Os depósitos preparados com potencial fixo são quebradiços, com rachaduras e falhas. Durante a secagem é evidente que essas rachaduras e falhas são provenientes da formação de bolhas de gás sobre o substrato durante as EPD's, impedindo que os CNT's se fixem homogeneamente sobre o mesmo. Para o mesmo valor de potencial aplicado e tempo de deposição (com potencial aplicado), o filme obtido com tensão pulsada (Figura 4.12D), não apresenta as falhas que aparecem no filme obtido com a tensão fixa (Figura 4.12C). Isso indica que a tensão pulsada permite que as bolhas formadas saiam da superfície do substrato quando o potencial é desligado (tempo *off*).

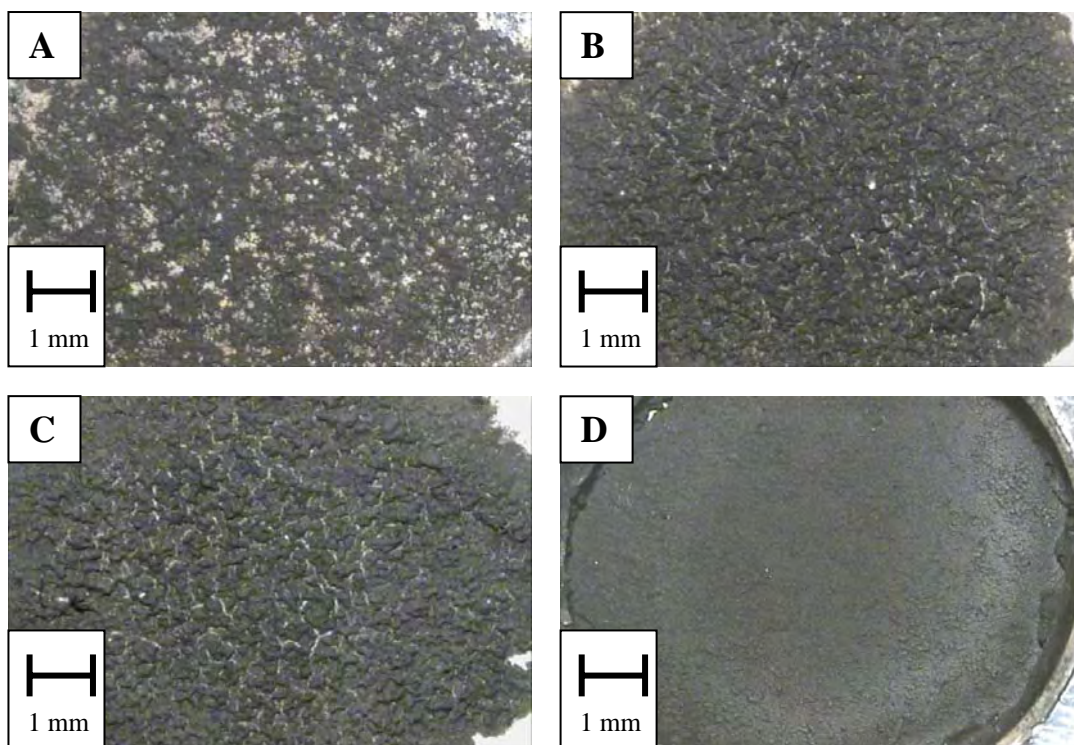


Figura 4.12: Fotos macroscópicas de depósitos sobre o aço inox obtidos via EPD em suspensão em acetona de material “*as grown*” (0,4 mg/ml). Mantendo-se o tempo total de deposição fixo em 240 s para diferentes valores de potencial fixo aplicado: 20 V (A), 40 V (B), 70 V (C). Utilizando-se tensão de 70 V pulsada manualmente com 48 ciclos (5 s *on*/8 s *off*) (D).

Com o objetivo de estabelecer a concentração mínima de iodo necessária para a realização de EPD's, realizou-se deposições em suspensões com diferentes concentrações de iodo mantendo-se os outros parâmetros fixos. A Figura 4.13 mostra as curvas de densidade de corrente durante EPD's e fotos macroscópicas dos depósitos obtidos neste tipo de suspensão utilizando-se tensão fixa com tempo de deposição de apenas 60 s para diferentes concentrações de iodo. Principalmente no início dos experimentos observou-se o aumento do valor da corrente com o aumento da concentração de iodo. Novamente, as correntes decrescem e tendem a saturar em um valor constante. Quanto maior a concentração de iodo, também maior é a intensidade desta corrente de saturação. Esse comportamento demonstra a relação direta da corrente medida durante as EPD's neste tipo de suspensão com a redução de iodo no eletrodo de trabalho. O filme produzido com a concentração mais

baixa de iodo (0,5 mg/ml) não é homogêneo e têm falhas. Os filmes produzidos com as concentrações 1,0 mg/ml e 2,0 mg/ml não apresentam diferenças macroscópicas entre si, sendo os dois igualmente homogêneos, sem falhas e mais lisos que o filme produzido com a concentração baixa de iodo.

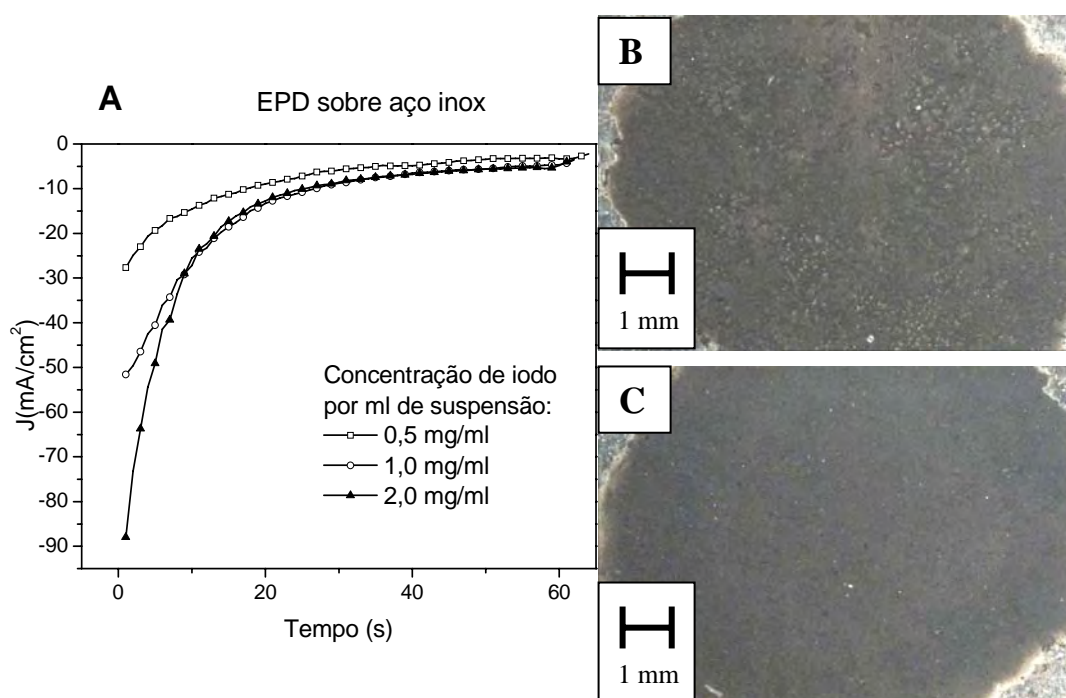


Figura 4.13: Curvas de densidade de corrente medidas durante EPD's em suspensão em acetona do material "as grown" (0,4 mg/ml) utilizando-se como eletrodo de trabalho o aço inox, tensão fixa em 70 V, tempo total de deposição fixo em 60 s para diferentes concentrações de iodo (A). Fotos macroscópicas dos depósitos obtidos com suspensão contendo: 0,5 mg de iodo/ml (B), 1,0 mg de iodo/ml (C).

A posterior caracterização por MEV dos filmes produzidos por EPD em suspensões do tipo 2, mostrou que o material "as grown" utilizado no preparo dessas suspensões era em sua maior parte constituída de impurezas contendo uma porcentagem muito baixa de CNT's. A Figura 4.14 mostra uma imagem típica de MEV de filme produzido por EPD neste tipo de suspensão onde não é possível observar nanotubos de carbono, provavelmente pela baixa porcentagem dos mesmos nesse material.

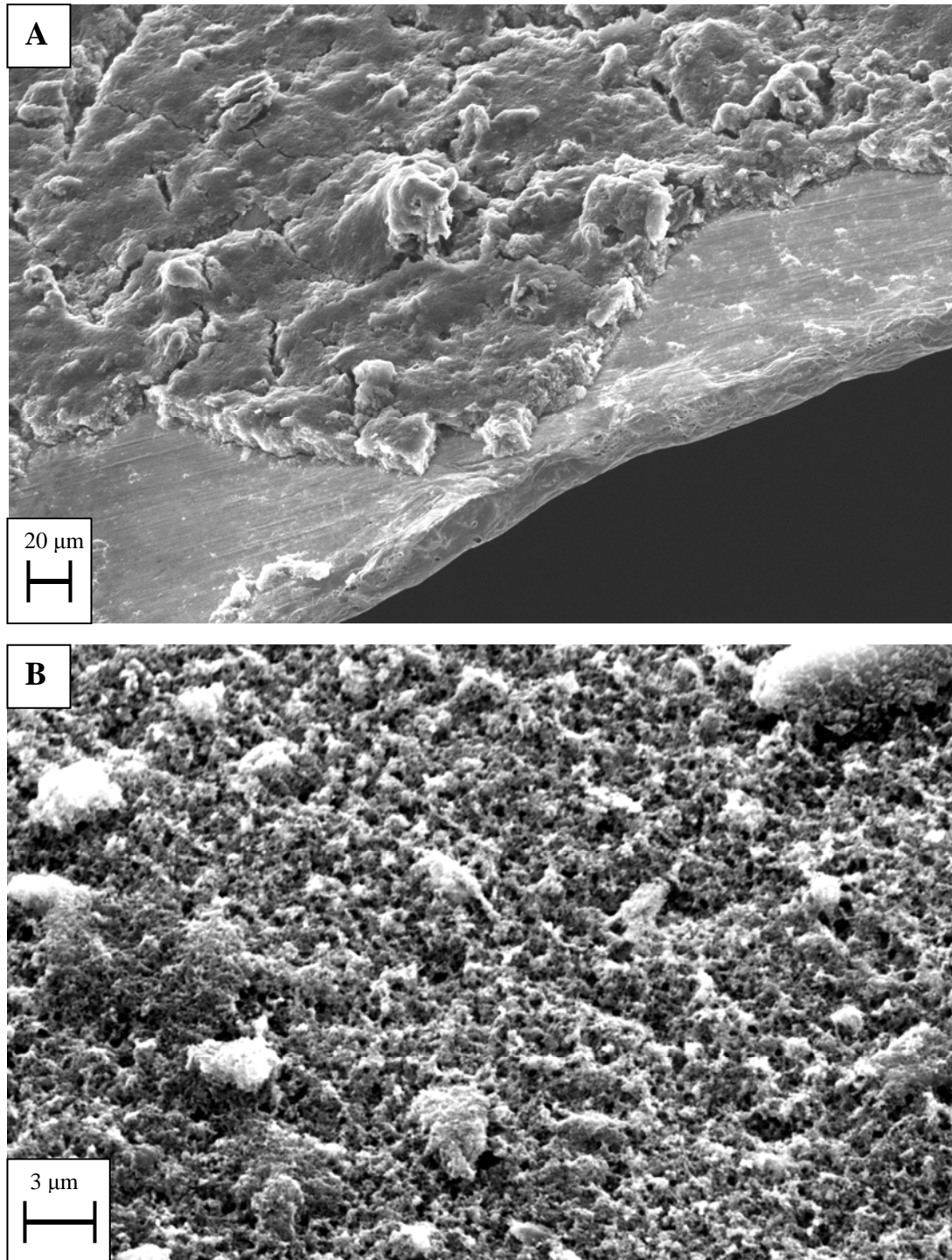


Figura 4.14: MEV de filme de material “*as grown*” sobre aço inox produzido por EPD em suspensão de acetona para uma tensão de 40 V pulsada manualmente com 48 ciclos (5 s *on*/8 s *off*).

Contudo, através deste experimento foi estudada e aprimorada a técnica de tensão pulsada, que permite o escape das bolhas sobre o substrato, possibilitando a produção de filmes mais homogêneos em relação aos produzidos com tensão fixa. Através

desse tipo de suspensão também foi estabelecida a concentração mínima de iodo necessária para formação de um filme homogêneo e sem falhas.

Além disso, a polarização dos eletrodos para EPD's em suspensões deste tipo, onde os CNT's têm cargas positivas, abriu o leque de opções de materiais que podem ser utilizados como substrato de depósito. Como neste tipo de suspensão o eletrodo de trabalho funciona como o pólo negativo, pode-se utilizar substratos de silício ou alumínio, por exemplo. Adicionalmente, devido a esta polarização elimina-se o risco de contaminação da suspensão por oxidação do eletrodo de trabalho.

4.3 Suspensão 3 (DMF + CNT não Func.)

Adquiriu-se uma nova leva de CNT's não-funcionalizados tendo-se garantia prévia da qualidade e pureza do material. Esta nova leva não se dispersou em acetona, porém conseguiu-se uma boa dispersão destes CNT's em DMF após a adição de PVA. Analogamente aos ensaios anteriores, adicionou-se iodo à suspensão para conferir cargas positivas aos CNT's. Logo, utilizou-se o eletrodo de trabalho como pólo negativo e o contra-eletrodo como pólo positivo nas EPD's com esse tipo de suspensão. Utilizou-se o método de tensão pulsada para estas deposições, pois através deste método obtiveram-se filmes mais homogêneos. Assim como em todas as deposições anteriores, formaram-se bolhas de gás durante as EPD's neste tipo de suspensão. Utilizaram-se três substratos para EPD's neste tipo de suspensão: o aço inox, o alumínio e o silício. Em todas estas deposições utilizou-se a grafite como contra-eletrodo e o suporte do eletrodo de trabalho revestido de fita adesiva de *Teflon*[®].

A Figura 4.15 mostra as curvas de densidade de corrente durante EPD's em suspensões em DMF de CNT's não-funcionalizados

sobre o aço inox, alumínio e o silício, utilizando-se o mesmo número de ciclos para diferentes valores de potencial. O tempo on, intervalo de potencial aplicado, é cerca de quatro vezes menor do que o utilizado nos pulsos nas outras suspensões. As curvas de densidade de corrente obtidas com esta suspensão apresentam comportamento similar às medidas durante a EPD em acetona do material “*as grown*” (Figura 4.11B), onde a corrente parte de um valor absoluto elevado e decresce tendendo a saturação. Contudo, para o potencial aplicado de 70 V com a mesma concentração de iodo (1,0 mg/ml), os valores absolutos da corrente inicial e de saturação são mais elevados para a EPD em DMF (Aço: ~ 250 mA e ~ 150 mA/ alumínio: ~ 120 mA e ~ 90 mA /silício: ~ 375 mA e ~ 200 mA) do que para a EPD em acetona (~ 50 mA e ~ 10 mA). Uma explicação para este fato seria a quantidade maior de água dissolvida no DMF em relação à acetona. Isso também explica a maior taxa de formação de bolhas durante a EPD na suspensão em DMF do que em acetona. A diferença de intensidade de corrente para cada tipo de substrato também é um fato intrigante, que demonstra a diferença de reatividade eletroquímica desses substratos nesta suspensão.

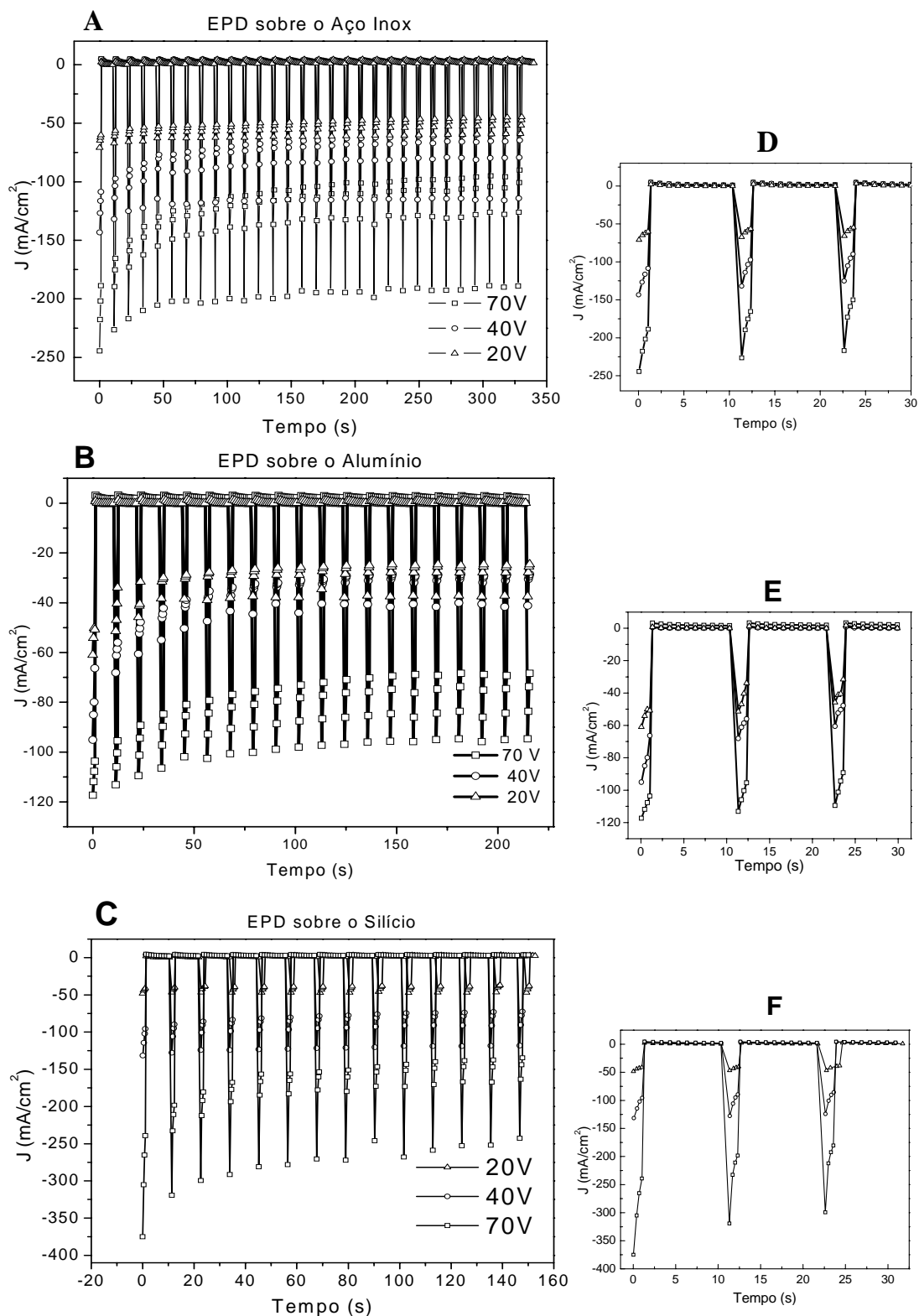


Figura 4.15: Curvas de densidade de correntes medidas durante EPD's em DMF (0,4 mg/ml) com adição de iodo (1,0 mg/ml) de CNT's não-funcionalizados utilizando-se como eletrodo de trabalho o aço inox (30 ciclos de 0,5 s *on*/10 s *off*) (A), o alumínio (20 ciclos de 0,5 s *on*/10 s *off*) (B) e o silício (14 ciclos de 0,5 s *on*/10 s *off*) (C) e para diferentes valores de potencial aplicado. Ao lado uma ampliação dos primeiros pulsos (D, E e F).

A Figura 4.16 mostra as fotos macroscópicas dos filmes de CNT's obtidos após a completa secagem, correspondentes às estas curvas de correntes. Para todos os substratos, os filmes produzidos com o potencial de 20 V (Fig. 4.16A.1, 4.16B.1 e 4.16C.1) apresentam falhas. Para o substrato de aço os filmes produzidos com os potenciais acima de 20 V (40 V – Fig. 4.16A.2 e 70 V – Fig. 4.16A.3) são igualmente homogêneos e sem falhas. Para o substrato de alumínio o filme produzido com a tensão de 70 V é mais homogêneo e apresenta menos falhas que o filme produzido com o potencial de 40 V. Para o substrato de silício o filme produzido com o potencial de 40 V é mais homogêneo do que o filme produzido com o potencial de 70 V. Não se observou diferenças significativas ao se utilizar o silício oxidado ou o passivado com HF.

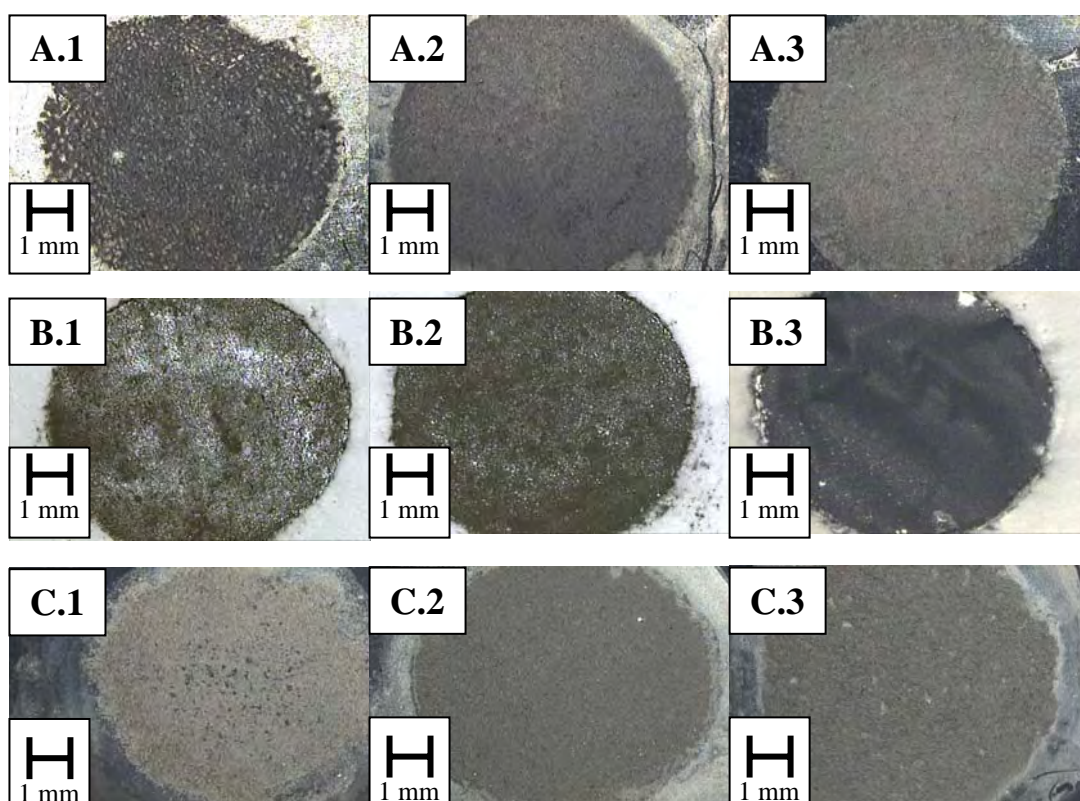


Figura 4.16: Fotos macroscópicas de filmes de CNT's sobre aço (A), alumínio (B) e silício (C) obtidos via EPD's de nanotubos de carbono não-funcionalizados em DMF para diferentes valores de potencial fixo aplicado: 20 V (1), 40 V (2), 70 V (3).

As Figuras 4.17, 4.18 e 4.19 mostram fotos de MEV de filmes de CNT's produzido por EPD em suspensão de CNT's

não-funcionalizados em DMF sobre aço inox, alumínio e silício respectivamente, utilizando-se tensão de 40 V. Todas as imagens são do corte transversal e da superfície superior do substrato (com depósito). Esses filmes de nanotubos de carbono são uniformes e homogêneos, assim como os filmes anteriores, porém, menos compactos que os filmes produzidos com os nanotubos funcionalizados. Além disso, observa-se nos filmes produzidos com suspensão de DMF a presença de algumas impurezas. Fica evidente nas imagens que os CNT's não-funcionalizados são muito mais longos e espessos do que os anteriores (funcionalizados), podendo atingir cerca de 60 μm de comprimento (Fig. 4.17C). Essas diferenças são explicadas pelo fato desses nanotubos de carbono não terem sofrido os ataques químicos utilizados para a purificação e funcionalização dos CNT's.

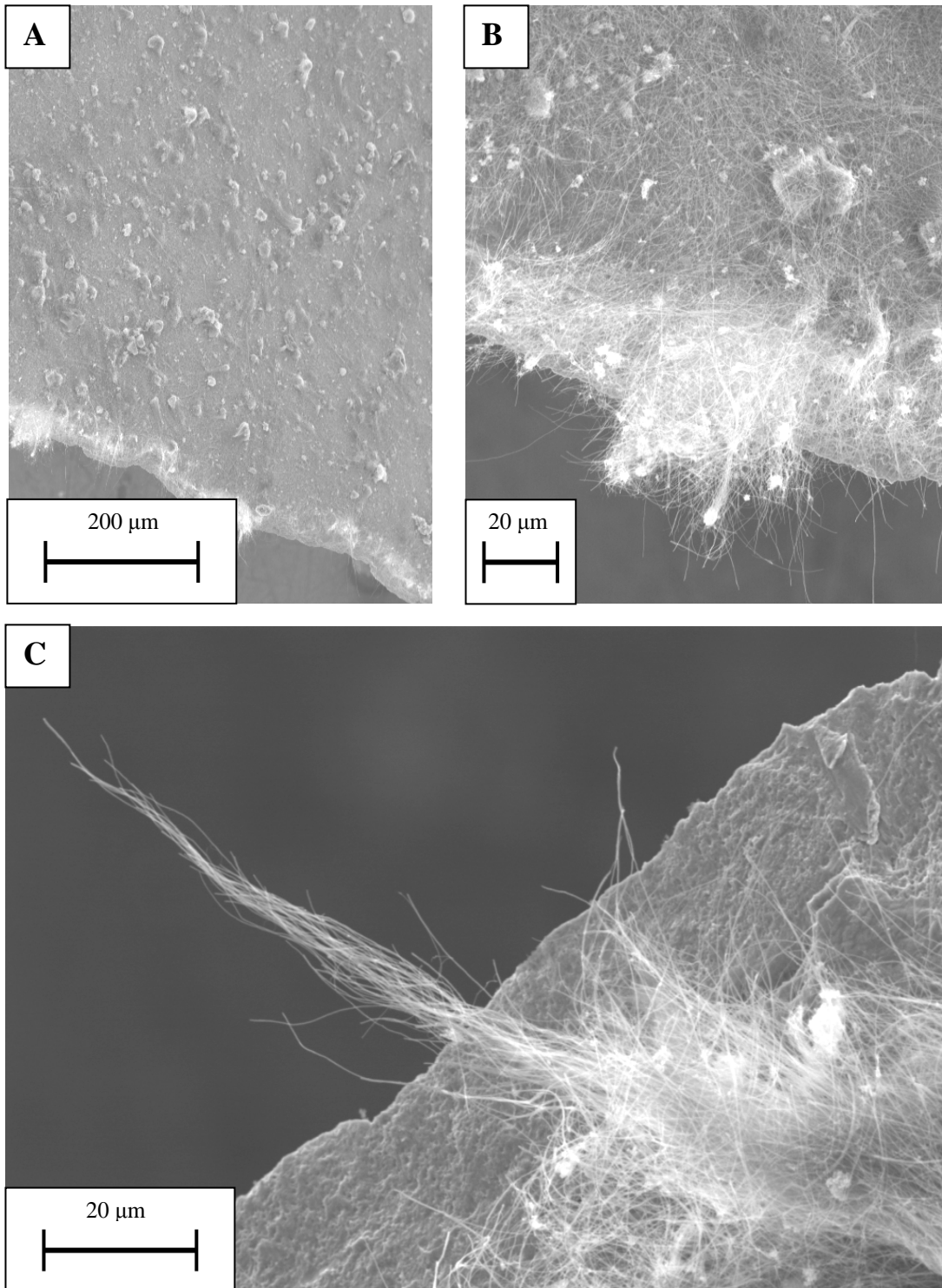


Figura 4.17: MEV de filme de CNT produzido via EPD de suspensão de CNT's não-funcionalizados em DMF (4,0 mg/ml) com adição de iodo (1,0 mg/ml) sobre aço inox, utilizando tensão pulsada de 40V (100 ciclos – 0,5 *on*/10s *off*).

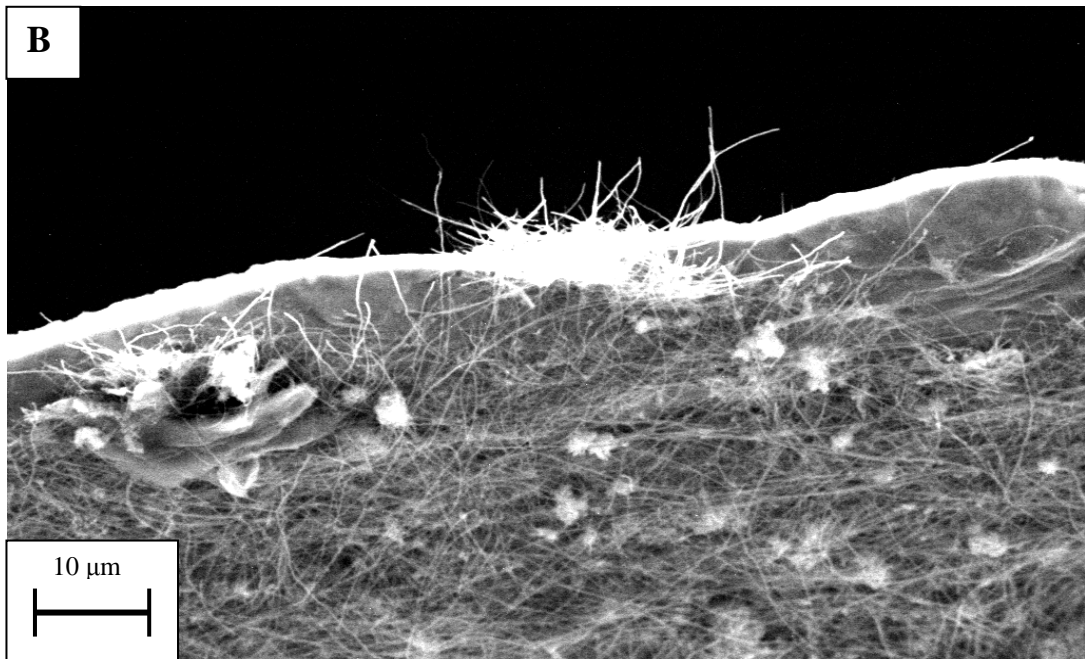
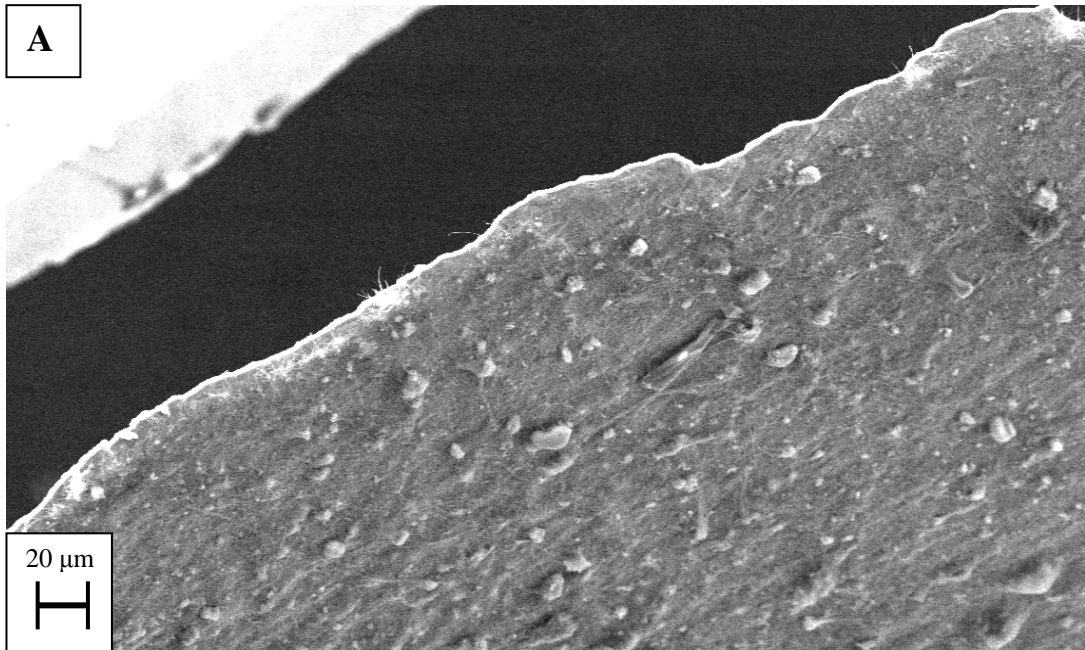


Figura 4.18: MEV de filme de CNT produzido via EPD de suspensão de CNT's não-funcionalizados em DMF (4,0 mg/ml) com adição de iodo (1,0 mg/ml) sobre alumínio, utilizando tensão pulsada de 40 V (100 ciclos – 0,5 on/10 s off).

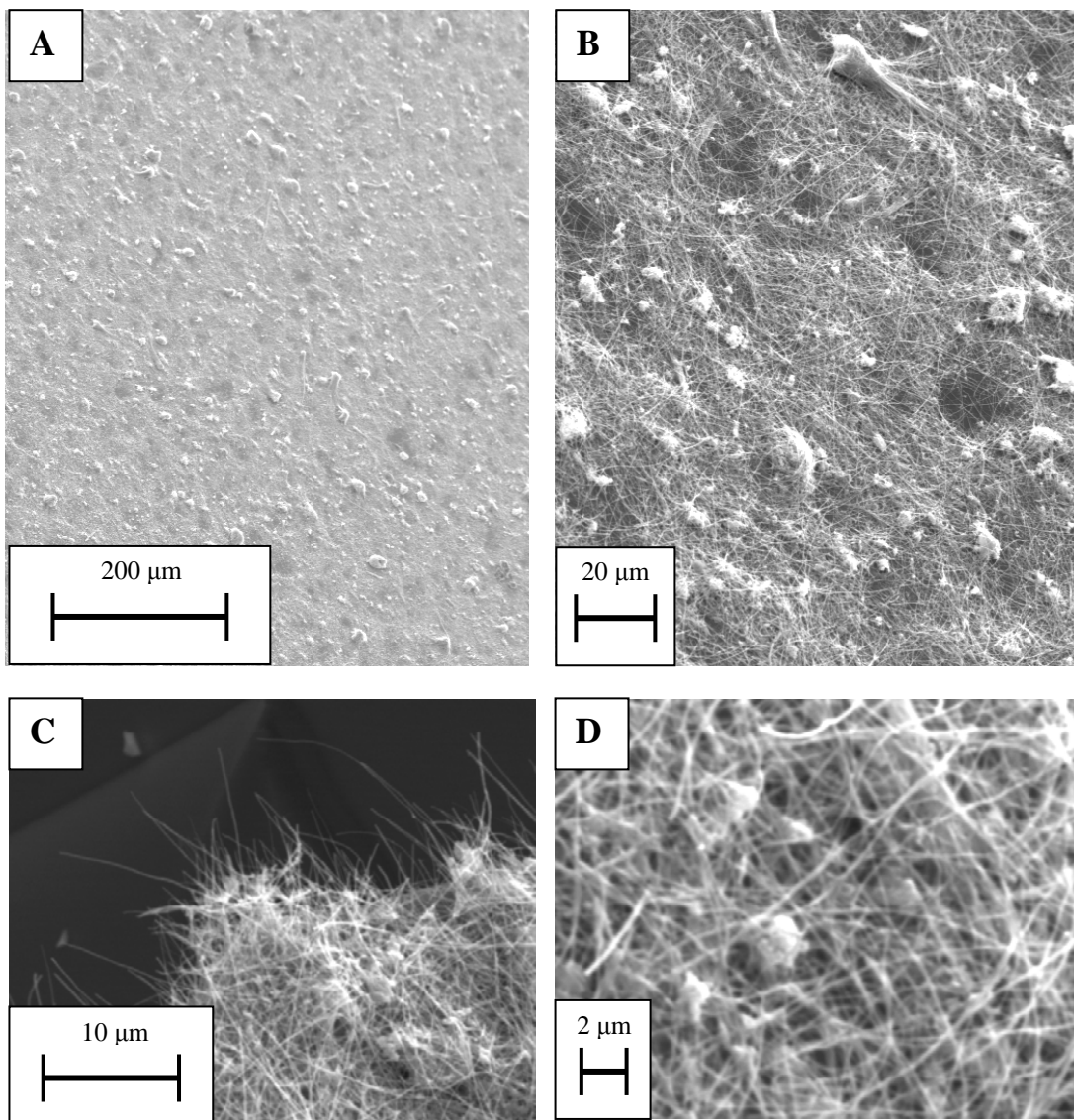


Figura 4.19: MEV de filme de CNT produzido via EPD de suspensão de CNT's não-funcionalizados em DMF (4,0 mg/ml) com adição de iodo (1,0 mg/ml) sobre silício, utilizando tensão pulsada de em 40 V (100 ciclos – 0,5 s *on*/10 s *off*).

Realizaram-se alguns ensaios brancos com o solvente DMF utilizando-se como eletrodo de trabalho o aço inox e o silício. Primeiramente realizaram-se os ensaios com o DMF puro, depois se realizou o mesmo ensaio com adição de iodo. Para cada um desses ensaios utilizou-se três estados para cada substratos: o primeiro utilizando-se o aço sem nenhum CNT depositado, o segundo com o substrato com um “pouco” de CNT depositado (EPD: 40 V; 10 ciclos – 0,5 s *on*/10s *off*), e o terceiro o substrato com “muito” CNT depositado (EPD: 40 V; 100 ciclos – 0,5 s *on*/10 s *off*). Os depósitos

estavam secos antes da realização dos ensaios brancos. As curvas de densidade de corrente estão apresentadas na Figuras 4.20 e 4.21. Analogamente aos ensaios brancos realizados com CNT's funcionalizados em água (Figura 4.1), a corrente através da célula tem intensidade maior quando o eletrodo possui “pouco” CNT depositado sobre o substrato. Para o substrato com “muito” depósito a intensidade da corrente é menor em relação ao com “pouco” depósito. As correntes dos ensaios com iodo são mais intensas que as dos ensaios sem iodo, mas apresentam o mesmo comportamento geral em relação ao estado do substrato.

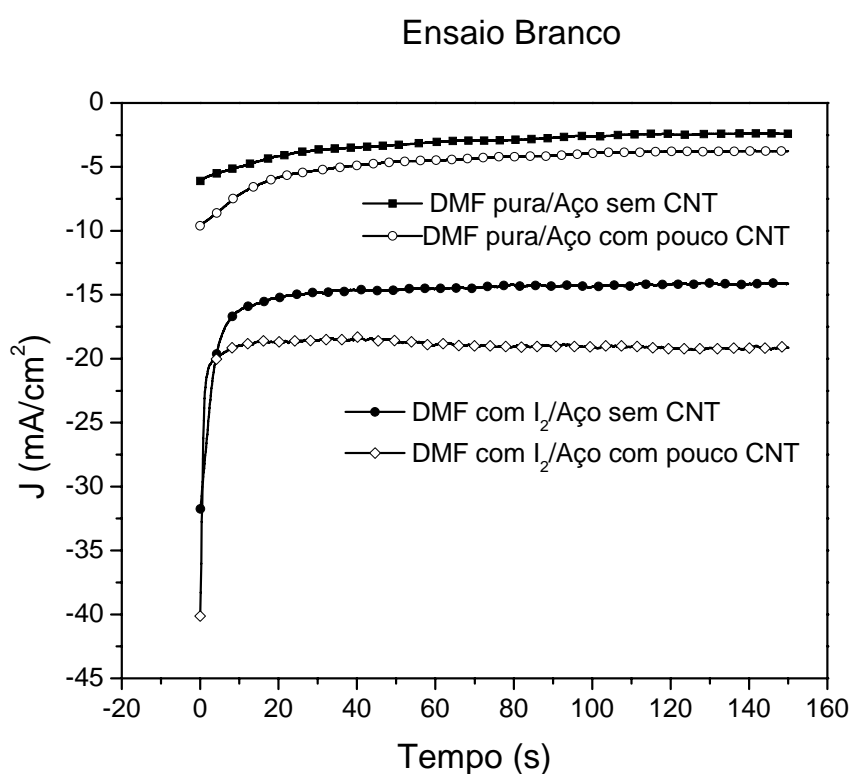


Figura 4.20: Curvas de densidade corrente de ensaios brancos em DMF utilizando-se o substrato aço inox e potencial fixo de 40 V. Primeira curva: substrato sem CNT's e segunda curva: substrato com um “pouco” de CNT depositado (EPD: 40 V; 10 ciclos – 0,5 s *on*/10 s *off*).

Ensaio Branco

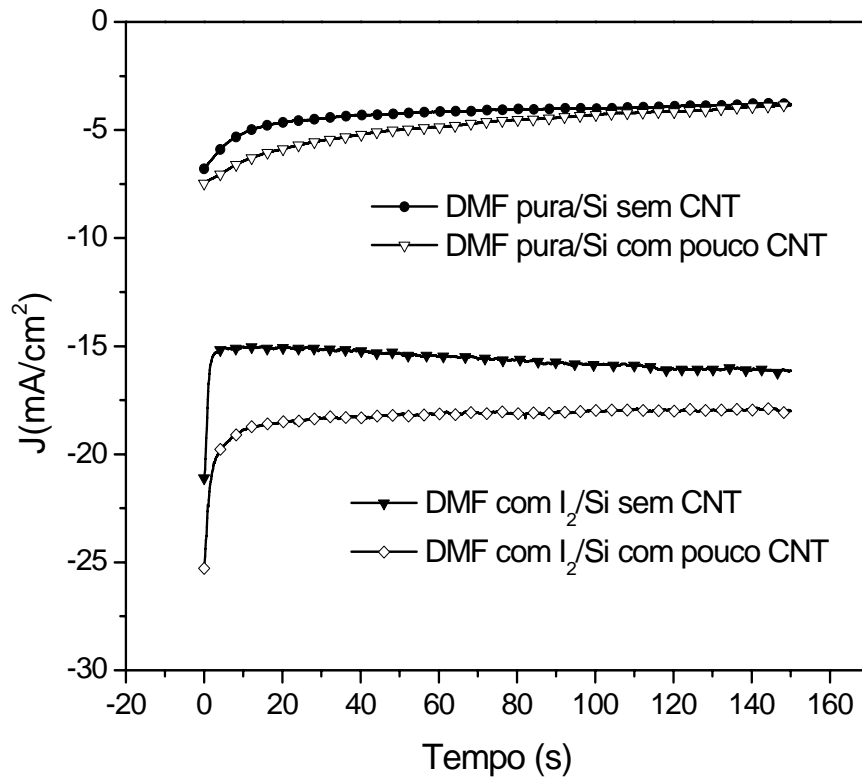


Figura 4.21: Curvas de densidade corrente de ensaios brancos em DMF utilizando-se o substrato de silício e potencial fixo de 40 V. Primeira curva: substrato sem CNT's e segunda curva: substrato com um "pouco" de CNT depositado (EPD: 40 V; 10 ciclos – 0,5 s *on*/10 s *off*).

Conclusão

Neste trabalho, foram preparados filmes de nanotubos de Carbono (CNT's) sobre substratos de aço inox, alumínio, *Nafion*[®] e silício utilizando a técnica de Deposição Eletroforética (EPD). Os filmes produzidos foram caracterizados através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

O primeiro passo deste trabalho foi fabricar uma célula eletroforética e suportes para eletrodos adequados aos diferentes solventes utilizados nas EPD's.

Nos experimentos utilizaram-se diferentes nanotubos de carbono: CNT's purificados e funcionalizados; o material "*as grown*", que é o produto final da síntese de nanotubos de Carbono e CNT's não purificados. Na preparação das suspensões também foram adicionados álcool polivinílico (PVA) e iodo para, respectivamente, melhorar a dispersão dos nanotubos de carbono e conferir cargas aos CNT's.

Três tipos de suspensão foram empregadas neste trabalho: CNT's funcionalizados dispersos em água; material "*as grown*" disperso em acetona, com adição de iodo e CNT's não-funcionalizados dispersos em DMF, com adição de PVA e iodo.

Para realizar os ensaios de Deposição Eletroforética utilizaram-se dois métodos: Tensão Fixa e Tensão Pulsada. No método de Tensão Fixa a voltagem foi aplicada ininterruptamente entre os eletrodos durante o tempo de deposição, já no método de Tensão Pulsada a voltagem foi aplicada em pulsos (ora ligada, ora desligada). Em todas as deposições realizadas, quanto maior o potencial aplicado, maior a taxa de deposição. Concomitante as EPD's ocorreu a eletrólise do solvente, gerando uma corrente significativa através da célula e bolhas de gás sobre as superfícies dos eletrodos. Quanto maior o potencial aplicado, maior a taxa de eletrólise do solvente, portanto há maior formação de bolhas de gás e a densidade de corrente aumenta.

Fixando-se o tempo total de deposição com potencial aplicado, o depósito obtido por Tensão Pulsada não apresenta rachaduras que aparecem no depósito obtido com a Tensão Fixa. Isso decorre do fato da Tensão Pulsada permitir que as bolhas formadas saiam da superfície do substrato quando o potencial está desligado. Só foi possível deposições com potenciais acima de 20 V.

Com o objetivo de avaliar e eventualmente isolar a influência da presença de CNT's em suspensão na corrente medida através da célula durante a deposição eletroforética, realizaram-se ensaios empregando-se somente solvente puro (sem CNT's dispersos). Em tais "ensaios brancos" os valores da densidade de corrente foram sempre mais elevados para o eletrodo de trabalho com nanotubos de carbono do que sem CNT depositados. Provavelmente os nanotubos depositados sobre o substrato aumentam sua área efetiva, e conseqüentemente, aumentam a corrente. Este é um resultado importante e relevante no que diz respeito à aplicação futura de tais estruturas, pois demonstra que a adição de CNT à superfície aumenta substancialmente a reatividade efetiva de tais eletrodos.

Contudo, as correntes dos ensaios brancos são muito menores que as medidas durante as deposições eletroforéticas. Essa discrepância pode ser explicada pela parcela de CNT's que realmente

está ativa em cada situação. No caso da deposição eletroforética todos os CNT's próximos a ambos eletrodos colaboram para ampliar a superfície ativa destes, e todos eles se encontram molhados. Essa parcela de CNT's ativos diminui significativamente nos ensaios brancos. Pois, além de só existir apenas um eletrodo com nanotubos nestes experimentos, os CNT's quando secos compactam-se e provavelmente não voltam a ficar completamente molhados.

Nas suspensões de CNT's funcionalizados em água, os mesmos ficam negativamente carregados, logo, neste tipo de suspensão, utilizou-se o eletrodo de trabalho como pólo positivo. Utilizando-se o substrato de aço, observou-se a degradação deste tipo de suspensão, provavelmente devido à oxidação do substrato. Quanto maior o potencial aplicado, mais rápida foi esta degradação. As imagens de MEV mostram que os filmes de CNT's produzidos por EPD's nestas suspensões são uniformes, homogêneos e compactos e os CNT's depositados são longos, podendo atingir cerca de 5 μm de comprimento.

Nas suspensões preparadas com material "*as grown*" com adição de iodo, o material suspenso adquire carga superficial positiva, portanto, nesse tipo de suspensão, utilizou-se o eletrodo de trabalho como pólo negativo.

As correntes medidas através da célula durante as deposições eletroforética, para diferentes concentrações de iodo, neste tipo de suspensão, crescem com o aumento da concentração de iodo.

A posterior caracterização dos depósitos, revelou que o material "*as grown*" utilizado no preparo das suspensões em acetona era em sua maior parte composto por impurezas, contendo uma porcentagem muito baixa de CNT's. Contudo esses experimentos foram válidos, para aprimorar a técnica de Tensão Pulsada e estabelecer a concentração mínima de iodo necessária para formação de filmes homogêneos. Quando a concentração de iodo foi igual ou inferior a 0,5 mg/ml o depósito produzido não foi fechado. Depósitos

produzidos com concentrações iguais ou superiores a 1,0 mg/ml não apresentaram diferenças macroscópicas entre si.

Nas EPD's em suspensão de CNT's não-funcionalizado dispersos em DMF utilizou-se como substrato o aço inox, alumínio e silício. Os valores absolutos da corrente inicial e de saturação nesta suspensão são mais elevados do que o observado nos ensaios em acetona. Uma explicação para este fato seria a diferença de quantidade de água dissolvida nos dois solventes.

A caracterização via MEV mostrou que os filmes de nanotubos de carbono produzidos via EPD neste tipo de suspensão em DMF são igualmente uniformes e homogêneos, porém, menos compactos que os filmes produzidos com os nanotubos funcionalizados. Porém, observou-se a presença de algumas impurezas nestes filmes. Os CNT's não-funcionalizados são muito mais longos que os funcionalizados, podendo atingir cerca de 60 μm de comprimento, o que pode dificultar a compactação do filme. Provavelmente, esses nanotubos de carbono são mais longos porque não sofreram ataques químicos utilizados no processo de purificação e funcionalização.

Para dominar completamente a técnica de Deposição Eletroforética de filmes de Nanotubos de Carbono são necessários experimentos e estudos complementares. Algumas das perspectivas diretas desse trabalho são:

- Estudar a influência dos parâmetros de deposição: a distância entre os eletrodos, solvente e aditivos, etc.
- Determinar quantitativamente as taxas de deposição;
- Realizar medidas elétricas e magnéticas, tanto dos filmes de CNT quanto das diferentes interfaces CNT/substratos obtidas;
- Funcionalizar os CNT's no filme.

Como perspectivas futuras desse trabalho podemos citar a manipulação superficial desses filmes produzidos, como inserir moléculas ou nanopartículas específicas na superfície dos mesmos para que eles possam executar alguma função química bem definida, catalítica, por exemplo. Tais filmes finos de nanotubos de carbono sobre diferentes substratos se adequam a uma variedade aplicações: suportes para catalisadores, formação de estruturas compostas de dispositivos microeletrônicos, bem como eletrodos com grande área superficial para células combustíveis, capacitores e sensores de gás.

Referências Bibliográficas

[1] Oberlin A, Endo M, Koyama T. Filamentous grown of carbon through benzene decomposition. *J. Cryst. Growth* 1976; 32(3):335.

[2] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* 1991; 354:56–8.

[3] Hamada, N.; Sawada, S.; Oshiyama, S.. *Phys. Rev. Lett.* 1992; 68: 1579.

[4] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. C. Ecklund. *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*. Academic Press, San Diego 1996;

[5] Krishnan A, Dujardin E, Ebbesen TW, Yianilos PN, Treacy MMJ. Young's modulus of single-walled nanotubes. *Phys. Rev. B* 1998;58(20):14013–9.

[6] Berber S, Kwon YK, Tomanek D. Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* 2000;84(20):4613–6.

- [7] M. Meyyappan, Carbon Nanotubes: Science and Applications, CCR Press, Boca Raton (2005).
- [8] A. Loiseau, P. Launois, P. Petit, S. Roche e J.P. Salvetat, Understanding Carbon Nanotubes: From Basics to Applications, Springer, Berlin (2006).
- [9] Cassell, AM; Raymakers, JA; Kong, J; Dai, H. Large Scale CVD Synthesis of Single-Walled Carbon. J. Phys. Chem. B 1999; 103: 6484-92.
- [10] Maschmann, MR; Amama, PB; Goyal, A; Iqbal, Z; Gat R; Fisher, TS. Parametric Study of Synthesis Conditions in Plasma-Enhanced CVD of High Quality Single-Walled Carbon Nanotubes. Carbon 2006; 44 (1):10-8.
- [11] Li XH, Niu JL, Zhang J, Li HL, Liu ZF. Labeling the defects of single-walled carbon nanotubes using titanium dioxide nanoparticles. J. Phys. Chem. B 2003;107(11):2453-8.
- [12] Shaffer MS, Fan X, Windle AH. Dispersion and packing of carbon nanotubes. Carbon 1998;36(11):1603-12.
- [13] Thomas BJC; Boccaccini AR; Shaffer MSP. Multi-walled carbon nanotube coatings using electrophoretic deposition (EPD). J. Am. Ceram. Soc. 2005;88(4):980-2.
- [14] Besra L, Liu M. A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD). Progress in Materials Science 2007; 52: 1-61.

- [15] Mathews T, Rabu N, Sellar JR, Muddle BC. Fabrication of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-(x+y)/2}$ thin films by electrophoretic deposition and its conductivity measurement. *Solid State Ionics* 2000; 128: 111–5.
- [16] Ishihara T, Sato K, Takita Y. Electrophoretic deposition of Y_2O_3 stabilised ZrO_2 electrolyte films in solid oxide fuel cells. *J. Am. Ceram. Soc.* 1996;79(4):913–9.
- [17] Fukada Y, Nagarajan N, Mekky W, Bao Y, Kim HS, Nicholson PS. Electrophoretic Deposition – mechanisms, myths and materials. *Journal of Materials Science* 2004; 39: 787– 801.
- [18] Boccaccini, AR; Cho, J; Roether, JA; Thomas, BJC; Minay, EJ; Shaffer, MSP. Electrophoretic deposition of carbon nanotubes. *Carbon Review* 2006; 44: 3149–60.
- [19] Besra, L; Liu, M. A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD). *Progress in Materials Science* 2007; 52:1-61.
- [20] Thomas BJC, Boccaccini AR, Shaffer MSP. Multi-walled carbon nanotube coatings using electrophoretic deposition (EPD). *J. Am. Ceram. Soc.* 2005; 88 (4): 980 –2.