



DESENVOLVIMENTO DE ESTRUTURAS COMPÓSITAS A BASE DE EPÓXI E FIBRA DE CARBONO COM DEPOSIÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO

ELETRODEPOSIÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE ZNO EM NANOTUBOS DE CARBONO

RELATÓRIO FINAL DE PROJETO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA (PIBIC/CNPq/INPE)

Matheus Pianassola (Universidade Federal de São Paulo, Bolsista PIBIC/CNPq) E-mail: matheus.pianassola@unifesp.br

Evaldo José Corat (LAS/CTE/INPE, Orientador) E-mail: corat@las.inpe.br Dra. Erica Freire Antunes (LAS/INPE, Co-orientadora) E-mail: ericafa2009@hotmail.com

COLABORADORES

MSc Eduardo Saito (LAS/INPE) Dr Fernando Henrique Cristóvan (ICT/UNIFESP)

Julho de 2013





DESENVOLVIMENTO DE ESTRUTURAS COMPÓSITAS A BASE DE EPÓXI E FIBRA DE CARBONO COM DEPOSIÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO

ELETRODEPOSIÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE ZNO EM NANOTUBOS DE CARBONO

RELATÓRIO FINAL DE PROJETO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA (PIBIC/CNPq/INPE)

Matheus Pianassola (Universidade Federal de São Paulo, Bolsista PIBIC/CNPq) E-mail: matheus.pianassola@unifesp.br

Evaldo José Corat (LAS/CTE/INPE, Orientador) E-mail: corat@las.inpe.br Dra. Erica Freire Antunes (LAS/INPE, Co-orientadora) E-mail: ericafa2009@hotmail.com

COLABORADORES

MSc Eduardo Saito (LAS/INPE) Dr Fernando Henrique Cristóvan (ICT/UNIFESP)

Julho de 2013

RESUMO

Este documento relata sobre um procedimento para a obtenção de nanopartículas de óxido de zinco por eletrodeposição utilizando uma solução aquosa de nitrato de zinco. O eletrodo de trabalho era feito de filmes de nanotubos de carbono funcionalizados a plasma de oxigênio, verticalmente alinhados crescidos em Ti num reator de plasma de microondas. A morfologia e a estrutura cristalina do material foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura e por difração de raios-X, respectivamente. As amostras apresentaram difratogramas contendo picos relacionados tanto com o óxido de zinco e de hidroxinitrato de zinco. A fase de hidroxinitrato de zinco foi transformada em óxido de zinco apenas por tratamento térmico a temperaturas ligeiramente maior que 200°C. As diferenças na morfologia das nanopartículas (nanofolhas ou esferulitas) foram observadas variando o potencial de eletrodeposição ou usando (ou não) de agitação magnética.

ABSTRACT

This document reports about a procedure for obtaining Zinc Oxide nanoparticles by electrodeposition using an aqueous solution of zinc nitrate. The work electrode was made of oxygen-functionalized vertically-aligned carbon nanotubes films grown on Ti in a microwave plasma reactor. The morphology and the crystalline structure of electrodeposited material were evaluated by scanning electron microscopy and X-ray diffraction, respectively. Thesamples presented difratograms containing peaks related both to zinc oxide and hidrated zinc hydroxinitrate, The hydrated zinc hydroxinitrate phase was transformed in zinc oxide only by thermal annealing at temperatures slightly higher than 200°C. Differences on the nanoparticles morphology (sferulites or nanosheets) were observed varying the electrodeposition potencial or by using (or not) of magnetic stirring.

1 INTRODUÇÃO

O óxido de zinco (ZnO) é um material cerâmico que, em condições ambiente, apresenta estrutura cristalina do tipo *wurtzita*, e atrai a atenção devido à propriedade de produzir o efeito piezoelétrico. Conforme é visto na figura 1, os ânions (Zn^{2+}) e cátions (O^{2-}) estão tetraedricamente coordenados na estrutura *wurtziae* e se uma tensão for aplicada, os centros dos ânions e cátions são deslocados, o que resulta em uma variação de potencial macroscópica devido aos momentos de dipolo gerados pelos íons na rede cristalina (ZHONG, 2012).



Figura 1 – Esquema da estrutura cristalina *wurtzite* para o ZnO Fonte: Adaptado de Morkoç e Özgür (2009)

Devido às propriedades de piezoeletricidade, semicondutividade, entre outras, os nanofios de ZnO têm sido muito pesquisados recentemente devido às importantes aplicações em células solares, LED, nanogeradores e em uso biomédico.

Em virtude do efeito piezoelétrico, deseja-se aplicar nanopartículas de ZnO em sensor de deformação que apresente uma resposta voltaica quando for submetido a algum esforço. Assim sendo, nanotubos de carbono podem servir como um reforço mecânico para uma matriz polimérica suporte na qual o filme de ZnO possa ser disposto. Com uma morfologia tubular que pode ser de parede única ou de múltiplas paredes, o nanotubo de carbono é um

composto de folhas de grafeno em forma cilíndrica e exibe boas propriedades mecânicas e altas condutividades térmica e elétrica (ZHONG, 2012).

O crescimento de partículas de ZnO é realizado principalmente pelas técnicas de deposição por banho químico, método hidrotermal, e deposição eletroquímica (MANZANO, 2012). O método de deposição eletroquímica de partículas de ZnO em nanotubos de carbono é, então, viabilizado devido à elevada condutividade elétrica exibida pelos nanotubos de carbono combinada a sua alta razão de aspecto que lhe confere a característica de concentrador de campo elétrico em suas pontas.

No entanto, os nanotubos de carbono são altamente hidrofóbicos o que dificulta uma deposição em solução aquosa. Por isso, é necessária a obtenção de nanotubos de carbono que sejam hidrofílicos para que exista interação com o meio aquoso. É possível obter esse efeito desejado através do tratamento dos nanotubos a plasma de oxigênio (LOBO, 2012); os nanotubos tratados apresentam grupos carboxílicos incorporados à sua estrutura que passa a interagir com a água conforme visto na figura 2.



Figura 2 – Tratamento de nanotubos de carbono a plasma de O₂
a) nanotubos sem tratamento, b) nanotubos tratados
Fonte: Adaptado de Lobo et al (2012)

Trabalhos anteriores reportam crescimento de filmes de ZnO de alta qualidade através do método de eletrodeposição em solução de $Zn(NO_3)_2$ a 80 °C, tendo como substrato Au depositado em Si atuando como eletrodo de trabalho. Foi evidenciada a variabilidade de morfologias que o ZnO nanoparticulado pode assumir em função do potencial elétrico aplicado durante a eletrodeposição e também em relação à escolha do tipo de eletrodeposição constante ou pulsada (MANZANO, 2012).

A faixa de potencial adequada para a realização da eletrodeposição pode ser alterada de acordo com as variáveis envolvidas no processo. Portanto, através da realização de uma voltametria cíclica, é possível identificar a faixa de potencial adequada para a realização da eletrodeposição, que é aquela onde há a ocorrência de picos de corrente elétrica na solução, que indicam o fenômeno de reação química.

2 MATERIAIS E MÉTODO

Para produzir o substrato de crescimento dos nanotubos de carbono, uma placa de titânio (Ti) foi lixada e cortou-se amostras de dimensões 1 cm x 1 cm. O substrato foi recoberto por uma Fe de 10nm, cujas nanopartículas catalisam o crescimento verticalmente alinhado dos nanotubos de carbono de múltiplas paredes em um reator de plasma de microondas, segundo processos desenvolvidos por nosso grupo de trabalho (ANTUNES, 2006). Os nanotubos crescidos foram submetidos ao tratamento a plasma de O₂ para torná-los superhidrofílicos e, assim, possibilitar a eletrodeposição em solução aquosa. Os parâmetros de crescimento de nanotubos e de tratamento a plasma de O₂ foram executados de acordo com Lobo et al (2011).

Utilizou-se o potenciostato modular Autolab/PGSTAT302N e o *software* NOVA para a execução dos procedimentos eletroquímicos. Para a eletrodeposição, utilizou-se Ag/AgCl e Pt como eletrodos de referência e contra-eletrodo, respectivamente; no eletrodo de trabalho, foram acopladas as amostras de nanotubos crescidos em substrato de Ti.

Em uma solução aquosa de 0,1 M de nitrato de zinco $(Zn(NO_3)_2)$, realizou-se uma voltametria cíclica a uma temperatura por volta de 60 °C. De acordo com o resultado da voltametria cíclica, as amostras foram submetidas à eletrodeposição também por volta de 60 °C durante 480 s, com o potencial constante entre - 0,9 V e - 1,7 V, sendo que a variação do potencial aplicado entre as amostras foi de 0,1 V. Algumas eletrodeposições com potencial constante de -1,1 V foram realizadas em agitação com o auxílio de um agitador magnético na solução de nitrato de zinco.

As amostras foram caracterizadas através da difração de raios X e o equipamento utilizado foi da marca PANalytical e modelo X Pert Powder. Os parâmetros de análise foram: passo de 0,02°, 20 variando entre 10° e 90°, e tempo por passo de 10 segundos. Os difratogramas obtidos foram analisados com ajuda do *software* HighScore da PANalytical para identificação dos picos relativos às fases cristalinas detectadas.

Foram feitas imagens por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com um equipamento JEOL JMS 53. Os parâmetros utilizados para a aquisição de imagens foram: energia do feixe 20 kV, distância de trabalho aproximadamente 20 mm e as magnificações utilizadas foram 35x, 200x, 1.500x, 5.000x, 7.500x e 10.000x.

Após uma primeira caracterização, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico a uma temperatura de ~200 °C durante 10 minutos seguindo uma nova caracterização por difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O resultado da voltametria cíclica realizada na solução de $Zn(NO_3)_2$ designou qual era o intervalo de potencial no qual deveria estar contida a voltagem aplicada entre os eletrodos. Esse resultado é visto no voltamograma da figura 3, do qual se conclui que entre os potenciais -1,1 V e -1,7 V ocorre um aumento da corrente elétrica entre os eletrodos, indicando a evidência de uma reação química em solução que possivelmente seja a reação de formação do óxido de zinco.



Voltametria cíclica

Figura 3 – Voltamograma resultante da voltametria cíclica realizada na solução de $Zn(NO_3)_2$ para os eletrodos utilizados

O aspecto visual do material depositado foi crescente em heterogeneidade conforme o aumento no potencial aplicado. A figura 4 explicita o caráter heterogêneo do depositado mostrando imagens geradas por MEV das amostras de potencial -1,4 V, -1,5 V e -1,6 V.



Figura 4 – MEV: a) -1,4 V 35x; b) -1,5 V 35x; c) -1,6 V 200x constante, sem agitação da solução

Utilizando uma magnificação de ampliação de 1500x e 7500x, visualizou-se uma morfologia bem definida pra amostra de potencial -1,5 V, como é visto na figura 5. Foram visualizadas microplacas de espessura nanométrica, geralmente referidas no idioma inglês como *nanosheets* ou *nanoplatelets*.



Figura 5 – MEV da amostra de potencial -1,5 V: a) 1.500x ; b) 7.500x

As figuras 6 e 7 mostram os difratogramas das amostras feitas sem agitação e com potencial constante de -1,1 V e -1,5 V, respectivamente. Foram detectados picos correspondentes à fase cristalina do óxido de zinco, como desejado. Além disso, o substrato de Ti e um terceiro componente cristalino também foram detectados pelo Highscore. Esse terceiro componente foi identificado pelo *software* como sendo hidroxinitrato de zinco $(Zn_5(OH)_8(NO_3)_2.2H_2O)$. Observou-se esse padrão de DRX vistos nas figuras 4 e 5 para todas as amostras.



Figura 6 – Difratograma: amostra com deposição a -1,3 V constante, sem agitação da solução



Figura 7 – Difratograma: amostra com deposição a -1,5 V constante, sem agitação da solução

Os difratogramas das amostras de maior potencial aplicado na deposição apresentaram picos mais intensos e característicos do hidroxinitrato. Sendo assim, o difratograma da amostra cujo potencial fora de -1,1 V constante (figura 8) apresentou picos de maior intensidade para o óxido de zinco ainda em coexistência com a fase cristalina identificada como o hidroxinitrato de zinco.



Figura 8 – Difratograma: amostra com deposição a -1,1 V constante, sem agitação da solução

Esse resultado obtido em eletrodeposição em solução aquosa de $Zn(NO_3)_2$ foi anteriormente estudado e relatou-se a ocorrência de reações concorrentes para a formação de ZnO e $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2.2H_2O$ (HOU, 2012). As reações concorrentes propostas nesse estudo são

> Reação de formação de óxido de zinco $NO_3^- + H_2O + 2e^- \rightarrow NO_2^- + 2OH^ Zn^{2+} + 2OH^- \rightarrow Zn(OH)_2 \rightarrow ZnO$

Reação de formação de hidroxinitrato de zinco $Zn^{2+} + OH^- + H_2O + NO_3^- \rightarrow Zn_5(OH)_8(NO_3)_2.2H_2O$ A partir desse resultado, foram reproduzidas deposições na condição de potencial constante igual a -1,1 V, sendo que algumas das amostras foram eletrodepositadas sob agitação magnético da solução. A olho nu, observou-se que com agitação da solução, o material era depositado com maior homogeneidade em relação às amostras produzidas sem agitação da solução.

As figuras 9 e 10 mostram os difratogramas característicos dessas novas amostras, sendo a figura 9 relativa a uma amostra produzida sem agitação e a figura 10, com agitação. O padrão de picos de maior intensidade para ZnO em detrimento dos picos do hidroxinitrato de zinco se manteve para as amostras sem agitação (figura 9). No entanto, para as amostras geradas com o uso do agitador magnético, os picos do Zn₅(OH)₈(NO₃)₂.2H₂O se mostraram muito mais pronunciados como pode ser visto na figura 10.



Figura 9 - Difratograma: potencial -1,1 V sem agitação



Figura 10 - Difratograma: potencial -1,1 V com agitação

Em seguida, aplicou-se o tratamento térmico de aproximadamente 200 °C durante 10 minutos com a intenção de estudar uma possível decomposição térmica do hidroxinitrato de zinco verificada em estudo anterior (HOU, 2012). A reação química proposta e observada para a decomposição térmica do $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2.2H_2O$ e formação de ZnO nesse estudo é a seguinte:

Decomposição térmica do hidroxinitrato de zinco 140-170 °C: $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \rightarrow 3ZnO + 2HNO_3$

Após o tratamento térmico, foi realizada uma nova difração de raios X cujos difratogramas podem ser vistos para as condições sem agitação e com agitação nas figuras 11 e 12, respectivamente. Para ambos os casos, foram totalmente suprimidos os picos relativos à detecção da fase cristalina do hidroxinitrato de zinco. Portanto, o hidroxinitrato que estava em coexistência com o óxido de zinco no material depositado, pode ser eliminado através do tratamento térmico ao qual foram submetidas as amostras.



Figura 11 - Difratograma: potencial -1,1V sem agitação, após tratamento térmico



Figura 12 – Difratograma: potencial -1,1V com agitação, após tratamento térmico

Nos difratogramas da amostra produzida em solução agitada, observou-se que, após o tratamento térmico, o pico do ZnO correspondente à direção cristalina (101) tornou-se mais intenso que os demais. Esse resultado ainda deve ser melhor analisado, mas os gráficos sugerem que houve uma direção preferencial de cristalização durante a decomposição do hidroxinitrato em nitrato de zinco.

Mesmo sofrendo o tratamento térmico, o perfil da morfologia do material depositado permaneceu muito semelhante. As morfologias para o material depositado sem agitação e com agitação diferiram entre si; como pode ser visto na figura 13, sem agitação, o material depositado apresentou uma morfologia esferulítica, enquanto o material eletrodepositado com agitação da solução apresentou uma morfologia espiculada vista na figura 14.



Figura 13 – MEV: amostra de potencial -1,1 V sem agitação a) 1.500x; b)5.000x; c)10.000x



Figura 14 – MEV: amostra de potencial -1,1 V com agitação a) 1.500x; b)5.000x; c)10.000x

3 CONCLUSÃO E TRABALHOS FUTUROS

A eletrodeposição realizada em solução aquosa de $Zn(NO_3)_2$ sobre o substrato de nanotubos de carbono verticalmente alinhados, produziu um material depositado cujas fases cristalinas foram identificadas por difração de raios X como sendo características de ZnO e de $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2.2H_2O$. As duas substâncias cristalinas identificadas foram formadas por reações químicas concorrentes na solução e as amostras cujos difratogramas indicaram maior proporção de ZnO em relação ao $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2.2H_2O$ foram aquelas submetidas ao processo de deposição a -1,1V.

A eletrodeposição realizada na presença de um agitador magnético em solução produziu amostras com depositado mais homogêneo e em maior quantidade do que as amostras obtidas sem agitação. A morfologia obtida sem agitação diferiu daquela gerada com agitação, sendo que sem agitação obteve-se uma morfologia esferulítica e com agitação a morfogia foi predominantemente tipo nanofolhas

Um tratamento térmico a temperaturas um pouco maiores que 200 °C promoveu a decomposição do hidroxinitrato de zinco (foi realizada numa placa aquecedora, por isso não havia um bom controle). No entanto não houve modificação na morfologia do material depositado, observado por microscopia eletrônica de varredura.

Futuramente, pretende-se variar a concentração da solução para uma análise da possível influência na morfologia e na proporção entre as fases cristalinas do óxido de zinco e do hidrozinitrato de zinco. De maneira conjunta a essa análise, é importante que se estude se há alguma tendência de depósito de ZnO ou de $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2.2H_2O$ em função do uso de uma mesma solução em deposições anteriores.

A densidade dos nanotubos de carbono deverá também ser alterada através do controle da espessura do filme de Fe depositado na placa de titânio, para avaliar as possíveis diferenciações do material depositado em relação à morfologia e também à proporção das fases cristalinas.

Deseja-se também iniciar os testes de piezoeletricidade com as amostras produzidas através da produção de um protótipo de nanogerador. Esse protótipo deverá ser produzido com a deposição de um filme fino de ouro sobre material depositado. A amostra deverá ser recoberta com um polímero de engenharia (a ser escolhido, visando resistência mecânica) sobre o qual serão aplicadas pequenas cargas. O desempenho do nanogerador será avaliado de acordo com os resultados de voltagem e corrente elétrica obtidos quando a amostra for submetida à compressão.

4 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANTUNES, E. F.. Estudo de nanotubos de carbono como fonte de elétron na geração de plasmas. 2006. 193 f. (Doutorado) - INPE, São José Dos Campos, 2006.

HOU, Q. et al. Growth of flower-like porous ZnO nanosheets by electrodeposition with $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2.2H_2O$ as precursor. Electrochimica Acta, Beijing, v. 78, p.55-64, 2012.

LOBO, A. O. et al. *Fast functionalization of vertically aligned multiwalled carbon nanotubes using oxigen plasma*. Materials Letters, n. 70, p.89-93, 2011.

MANZANO, C. V. et al. *ZnO Morphology control by pulsed electrodeposition*. The Journal Of Physical Chemistry, Madrid, v. 117, p.1502-1508, 2012.

MORKOÇ, H. et al. Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology, Weinheim, 2009.

WANG, Z. L. From nanogenerators to piezotronics: A decade-long study of ZnO nanostructures. Mrs Bulletin, Warrendale, v. 37, p.814-827, 2012.

APÊNDICE A - PARTICIPAÇÃO EM EVENTO CIENTÍFICO

O projeto de iniciação científica de título "Eletrodeposição de Nanopartículas de ZnO em nanotubos de carbono", abordado no presente relatório, foi apresentado de forma oral e com pôster no "XXI Congresso de Iniciação Científica –PIBIC" da Universidade Federal de São Paulo (UNIFESP) que aconteceu nos dias 11 e 12 de junho de 2013. O pôster utilizado é visto na figura 15 a seguir.



Figura 15 - Pôster apresentado no "XXI Congresso de Iniciação Científica - PIBIC"