



Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

“Nanotubos de carbono: preparações, desenvolvimentos, estudos e
aplicação em baterias recarregáveis de íons lítio”

Luciano Andrey Montoro

Tese apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências
e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São
Paulo, como parte das exigências para a obtenção
do título de Doutor em Ciências, Área: **Química**

RIBEIRÃO PRETO - SP

2005

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.



Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

“Nanotubos de carbono: preparações, desenvolvimentos, estudos e aplicação em baterias recarregáveis de íons lítio”

Luciano Andrey Montoro

Tese apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, como parte das exigências para a obtenção do título de Doutor em Ciências, Área: **Química**

Orientador: Prof. Dr. José Maurício Rosolen

RIBEIRÃO PRETO - SP

2005

A realização deste trabalho tornou-se possível graças ao apoio financeiro concedido pela FAPESP; processo 01/01581-0





A ciência e a religião são as duas alavancas da inteligência humana; uma revela as leis do mundo material e a outra as leis do mundo moral; mas umas e outras, tendo o mesmo princípio que é Deus, não podem se contradizer; se elas são a negação uma da outra, uma necessariamente é errada e a outra certa, porque Deus não pode querer destruir sua própria obra.

O Evangelho Segundo o Espiritismo, Cap. I, Aliança da Ciência e da Religião



*A Stella,
companheira sempre presente em todos os momentos,
com palavras de carinho, amor, incentivo e paciência.*

*A minha família,
meus pais, Wagner e Rosalina, e meus irmãos,
Wagner, Gláucia e Fabiano, pelo amor, apoio e
incentivo, fundamentais na minha formação ética e
profissional.*

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. José Maurício Rosolen, pela orientação, incentivo, amizade, ensinamentos e oportunidades de aprendizado durante todos estes anos de trabalho conjunto.

Ao Prof. Carlos Alberto Luengo, do Departamento de Física Aplicada / IFGW / UNICAMP, pelas colaborações no desenvolvimento deste trabalho.

Ao pesquisador John G. Huber, pela amizade, ensinamentos, ajuda e colaboração fundamentais no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, pela oportunidade de aprendizado e utilização da sua infra-estrutura, e ao Jefferson Bettini pelo treinamento e ensinamentos.

A Prof^a Vólia Lemos da Universidade Federal do Ceará, Departamento de Física, pela colaboração no estudo por espectroscopia Raman.

A Prof^a Paola Corio, da Universidade de São Paulo / IQ / Departamento de Química Fundamental, pela colaboração no estudo por espectroscopia Raman.

Aos Profs. Enzo Cazzanelli e Gino Mariotto, da Universidade de Trento – Itália / Departamento de Física, pela colaboração no estudo por espectroscopia Raman.

Ao Prof. Nilton Lindolfo Pereira e ao técnico Paulo Sérgio de Carvalho, da FCFRP – USP, pelas medidas de análise térmica.

Aos técnicos do Departamento de Química e Física, Carlão, Virgínia, Vera e Djalma, pela ajuda durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Zé Augusto e ao Valdir da Tornearia Delcaf pelos serviços prestados durante o desenvolvimento deste trabalho.

A todos os colegas de trabalho no laboratório, Stella, Renata, Anderson, Simone, Marcel, Rafael e Júlio, pela amizade e apoio.

A todos os colegas e amigos do departamento de Química e Física; ao Arthur, Dane, Elidia, Andréia, Pablo, Elaine, Luciano, Roberto, Jairo, Fabiano, Lucelena, Márcio, Marcos, Eliana, Fabio Doro, Gláucio e vários outros.

A FAPESP pela bolsa concedida para a realização deste trabalho e pelos demais auxílios concedidos ao grupo.

A todos que alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

E a Deus, acima de tudo e de todos, por todas as oportunidades de crescimento intelectual e espiritual que me foram oferecidas, por todas as condições e fatores que direcionaram minha formação, caráter, valores éticos e morais.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	iv
LISTA DE TABELAS	x
RESUMO	xi
ABSTRACT	xii
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
1.1. Alótropos de carbono	2
1.1.1. Grafite	3
1.1.2. Diamante	4
1.1.3. Fullerenos	5
1.1.4. Carbono vítreo	6
1.1.5. Fibras de carbono	6
1.1.6. Carbono amorfo	7
1.1.7. Nanotubos de carbono	7
1.2. Síntese de nanotubos de carbono	9
1.2.1. Método do arco-elétrico	10
1.2.2. Vaporização a laser	10
1.2.3. Deposição de vapor químico (<i>chemical vapor deposition</i>)	11
1.2.4. Outros métodos	14
1.3. Propriedades dos nanotubos de carbono	14
1.3.1. Propriedades eletrônicas	15
1.3.2. Propriedades químicas	17
1.4. Aplicações de nanotubos de carbono	18
1.4.1. Compósitos	18
1.4.2. Emissão de campo	19
1.4.3. Eletrônica	20
1.4.4. Armazenagem de hidrogênio	21
1.4.5. Capacitores eletroquímicos	21
1.4.6. Células a combustível	22
1.4.7. Baterias recarregáveis	23
1.5. Objetivos	26
1.6. Referências bibliográficas	27
CAPÍTULO 2 – MÉTODOS DE INVESTIGAÇÃO	30
2.1. Microscopia eletrônica	30

2.1.1. Microscopia eletrônica de transmissão (HRTEM)	31
2.1.2. Microscopia eletrônica de varredura (SEM – FEG)	31
2.2. Espectroscopia Raman	32
2.3. Adsorção de nitrogênio	34
2.4. Espectroscopia de infravermelho (FTIR)	34
2.5. Difração de raios-X	35
2.6. Análises térmicas	35
2.7. Técnicas eletroquímicas	35
2.7.1. Voltametria cíclica	36
2.7.2. Curvas de carga/descarga	37
2.7.3. Curvas de capacidade diferencial	38
2.7.4. Técnica de titulação galvanostática intermitente (GITT)	38
2.8. Referências bibliográficas	39
 CAPÍTULO 3 – PREPARAÇÃO DOS NTCPS	 40
3.1. Projeto e construção do reator de arco	41
3.2. Procedimentos para preparação dos NTCPS	45
3.3. Referências bibliográficas	48
 CAPÍTULO 4 – ESTUDO E PURIFICAÇÃO DOS NTCPS	 49
4.1. Preparações e estudos iniciais	49
4.2. Estudo comparativo de catalisadores com lítio	55
4.3. Purificação de NTCPS por floculação em solução de surfactante	64
4.4. purificação e estudo de amostras de NTCPS	67
4.4.1. Extração dos subprodutos solúveis	69
4.4.2. Tratamentos para purificação e caracterização – Parte 1	72
4.4.2.1. Caracterização por adsorção de nitrogênio	76
4.4.2.2. Caracterização por difração de raios-X	85
4.4.3. Tratamentos para purificação e caracterização – Parte 2	89
4.4.3.1. Oxidação química com peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂)	91
4.4.3.2. Remoção das nanopartículas metálicas	93
4.4.3.3. Remoção das impurezas grafíticas	96
4.4.3.4. Análise térmica das amostras purificadas	98
4.4.3.5. Caracterização por adsorção de nitrogênio	100
4.5. Referências bibliográficas	107
 CAPÍTULO 5 – ESTUDO ELETROQUÍMICO DOS NTCPS	 109
5.1. Estudos eletroquímicos iniciais	110

5.2. Estudo de amostras submetidas a purificação – parte 1	118
5.3. Estudo de amostras submetidas a purificação – parte 2	129
5.4. Estudo difusional do lítio em NTCPS	135
5.5. Referências bibliográficas	144
CAPÍTULO 6 – PREPARAÇÃO E ESTUDO DE NTCPM	146
6.1. Preparação de NTCPM pelo método de CVD	146
6.1.1. Caracterização por adsorção de nitrogênio	150
6.1.2. Caracterização eletroquímica	151
6.2. Preparação de NTCPM por decomposição de vapores orgânicos	154
6.2.1. Caracterização por análise termogravimétrica (TGA)	160
6.2.2. Caracterização por espectroscopia Raman	161
6.2.3. Caracterização por adsorção de nitrogênio	163
6.2.4. Considerações finais	166
6.3. Referências bibliográficas	168
CAPÍTULO 7 – REATOR DE ARCO EM ÁGUA	169
7.1. Preparação e estudo dos materiais	170
7.2. Referências bibliográficas	178
CAPÍTULO 8 – FUNCIONALIZAÇÃO DE NANOTUBOS	179
8.1. Funcionalização a partir de peróxidos de diacila	180
8.2. Caracterização da amostra funcionalizada	184
8.3. Referências bibliográficas	187
CAPÍTULO 9 – CONCLUSÕES	188

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Número de artigos encontrados no <i>Web of Science</i> (ISI Web of Knowledge)....	2
Figura 1.2. Representação das diferentes hibridizações do carbono: a) sp, b) sp ² , c) sp ³ ...	3
Figura 1.3. Representação da estrutura cristalina hexagonal da grafite	4
Figura 1.4. Representação da estrutura cristalina do diamante: a) célula unitária cúbica....	5
Figura 1.5. Representação da estrutura de um fulereno (C ₆₀)	6
Figura 1.6. Definições da célula unitária de um nanotubo de carbono	8
Figura 1.7. Exemplos de nanotubos (a) armchair (8,8), (b) zig-zag (8,0), e (c) quirais (10,2)	8
Figura 1.8. Representação de um fragmento de NTCPM com três paredes	9
Figura 1.9. Ilustração representativa de um sistema de produção de nanotubos de carbono pela técnica de vaporização a laser	11
Figura 1.10. Diferentes vetores quirais para NTCPs, e a correspondente condição eletrônica para o nanotubo (n,m)	15
Figura 1.11. Densidade de estados eletrônicos 1D por célula unitária para nanotubos armchair (5,5) e zig-zag (7,0)	16
Figura 1.12. Diagrama representando os ângulos de piramidalização (θ_p) em hibridizações sp ² (trigonal) e sp ³ (tetraédrica) de átomos de carbono	18
Figura 1.13. Diagrama esquemático de um display de emissão de campo do tipo triodo....	20
Figura 1.14. Comparação das densidades de energia gravimétrica e volumétrica de vários tipos de baterias (<i>gráfico de Ragone</i>)	24
Figura 1.15. Esquema simplificado de uma bateria recarregável de íons lítio do tipo “rocking-chair”, utilizando um cátodo de LiCoO ₂ e ânodo de grafite (Li _x C ₆)	26
Figura 2.1. Ilustração da técnica GITT. Uma corrente de polarização é aplicada sucessivamente promovendo uma inserção ou desinserção de pequenas frações de lítio no eletrodo (titulação). Após cada pulso de corrente por um tempo t ₁ , o sistema permanece em circuito aberto em relaxação por um tempo t ₂ . Na figura, t ₁ = tempo de polarização, t ₂ = tempo de relaxação, IR é a queda ôhmica no início do pulso de corrente e no início da relaxação, ΔE _s é a diferença entre o potencial inicial e o potencial após o período de relaxação (a variação real de potencial provocada pela corrente aplicada) e ΔE _t é a diferença de potencial entre o final da relaxação (desconsiderando-se a queda ôhmica IR) e o instante final de polarização.....	39
Figura 3.1. Ilustração representativa do reator construído para a preparação de NTCPs...	43
Figura 3.2. Ilustração representativa das conexões para vácuo e gás, utilizadas na construção do reator de plasma para a preparação de nanotubos de carbono. V1 - válvula da câmara do reator, V2 - válvula do sistema de vedação do eletrodo móvel, V3 - válvula quebra vácuo (válvula agulha), V4 – válvula para injeção de gás inerte (válvula agulha) e V5 - válvula da bomba de vácuo	44
Figura 3.3. Foto do reator de arco construído para a preparação de NTCPs	45
Figura 3.4. Ilustração representativa do interior do reator de arco após o processamento do eletrodo, indicando as regiões de acúmulo do material preparado.....	47

Figura 4.1. Espectros Raman das amostras recolhidas nas regiões da parede e anel, preparadas com as misturas catalisadoras Ni/Co, Ni/Y ₂ O ₃ e NiO/Y ₂ O ₃	50
Figura 4.2. Espectro Raman da amostra obtida com a mistura catalisadora Fe/Ni/Co, recolhida na região da parede do coletor	53
Figura 4.3. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão com alta resolução da amostra preparada com NiO/Y ₂ O ₃ (região do anel)	54
Figura 4.4. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão com alta resolução da amostra preparada com Fe/Ni/Co (região da parede).....	54
Figura 4.5. Fotografias dos depósitos formados na região da (A) parede e (B) anel, durante a preparação de NTPCS no reator de arco de plasma com a mistura catalisadora de Fe/Ni/Co	55
Figura 4.6. Espectros Raman da região tangencial das amostras de NTPCS preparadas com os catalisadores (A) Co/Ni, (B) LiCo _{0,5} Ni _{0,5} O ₂ , (C) CoO/NiO e (D) Li ₂ CO ₃ /CoO/NiO.....	57
Figura 4.7. Espectros Raman da região radial das amostras de NTPCS preparadas com os catalisadores (A) Co/Ni, (B) CoO/NiO, (C) Li ₂ CO ₃ /CoO/NiO e (D) LiCo _{0,5} Ni _{0,5} O ₂	60
Figura 4.8. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão com alta resolução do material preparado com o catalisador de Li ₂ CO ₃ /CoO/NiO	63
Figura 4.9. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão com alta resolução, do material preparado com o catalisador de LiCo _{0,5} Ni _{0,5} O ₂	64
Figura 4.10. Espectros Raman das amostras purificadas pelo procedimento de floculação (SED1, SED2 e SED3) e do material de partida obtido com a mistura catalisadora Ni/Y ₂ O ₃ (parede do coletor)	66
Figura 4.11. (A) Espectros Raman das amostras SED2 e SED3, obtidas na purificação por floculação com SDS, e do material de partida p-Ni/Y ₂ O ₃ , com as intensidades das bandas <i>D</i> normalizadas; (B) razão das intensidades das bandas <i>G</i> e <i>D</i> (I _G /I _D)	67
Figura 4.12. Espectros de infravermelho dos materiais obtidos na extração com tolueno (ExTol) das amostras preparadas com os catalisadores Ni/Co/Fe e Ni/Y ₂ O ₃ , onde (A) comparação com espectros da grafite e C ₆₀ /C ₇₀ e (B) visão ampliada dos espectros das amostras ExTol comparadas a da mistura C ₆₀ /C ₇₀	70
Figura 4.13. Espectros de ressonância magnética nuclear de carbono-13 (RMN - ¹³ C), dos materiais extraídos com tolueno das amostras de nanotubos de carbono preparadas com os catalisadores (A) Ni/Y ₂ O ₃ e (B) Ni/Co/Fe	71
Figura 4.14. Ilustrações das moléculas dos fulerenos C ₆₀ e C ₇₀ , onde a, b, c, d e e, indicam os cinco tipos de carbonos idênticos na molécula de C ₇₀	72
Figura 4.15. Análise termogravimétrica e análise térmica diferencial da amostra <i>NTNiCo</i> em atmosfera de ar sintético e velocidade de aquecimento de 2 °C/min	73
Figura 4.16. Espectros de infravermelho das amostras <i>NTNiCo-HNO₃</i> e <i>NTNiCo-HNO₃TT</i>	75
Figura 4.17. Isotermas de adsorção/desorção de nitrogênio das amostras (A) <i>a-NTNi/Co</i> , (B) <i>NTNi/Co</i> , (C) <i>NTNiCo-HCl</i> , (D) <i>NTNiCo-HCl-TT</i> , (E) <i>NTNiCo-HNO₃</i> e (F) <i>NTNiCo-HNO₃TT</i>	77
Figura 4.18. Tipos de isotermas de fisorção (esquada) e tipos de histereses (direita), segundo a classificação BDDT (<i>Brunauer, Deming, Deming e Teller</i>)	78

Figura 4.19. Ilustração do processo sugerido para a formação de mesoporos em agregados de partículas e nanotubos de carbono nos materiais analisados	80
Figura 4.20. Curvas obtidas pelo método-t das amostras (A) <i>a-NTNiCo</i> , (B) <i>NTNiCo</i> , (C) <i>NTNiCo-HCl</i> , (D) <i>NTNiCo-HCl-TT</i> , (E) <i>NTNiCo-HNO₃</i> e (F) <i>NTNiCo-HNO₃TT</i>	81
Figura 4.21. Difratogramas das amostras (A) <i>a-NTNiCo</i> , (B) <i>NTNiCo</i> , (C) <i>NTNiCo-HCl-TT</i> , (D) <i>NTNiCo-HNO₃</i> e (E) <i>NTNiCo-HNO₃TT</i> , onde: * – Co e Ni, ♦ – NiO e ● – Co ₃ O ₄	86
Figura 4.22. Picos (002) obtidos a partir dos difratogramas das amostras analisadas (com as intensidades normalizadas)	87
Figura 4.23. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão com alta resolução, da amostra <i>NTA_Sox</i>	90
Figura 4.24. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão com alta resolução, da amostra <i>NTP_Sox</i>	90
Figura 4.25. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão com alta resolução, das amostras (A), (B) <i>NTA_Perox</i> e (C), (D) <i>NTP_Perox</i>	93
Figura 4.26. Micrografias do material purificado por tratamento com H ₂ O ₂ 10% e tratamento A (ver texto) para remoção dos catalisadores metálicos	94
Figura 4.27. Micrografias do material purificado por tratamento oxidante com H ₂ O ₂ 10% e tratamento B (ver texto), para remoção dos catalisadores metálicos, identificada como <i>NTP_HNF</i>	96
Figura 4.28. Micrografias do material obtido a partir da amostra <i>NTP_HNF</i> submetida a dispersões e decantações consecutivas em solução de SDS, identificada como <i>NTP_HNF/SDS</i>	98
Figura 4.29. (A) Curvas de análise termogravimétrica e (B) primeira derivada da análise termogravimétrica, em atmosfera de ar sintético, das amostras <i>NTP</i> (material da parede preparado com o catalisador Fe/Ni/Co), <i>NTP_Sox</i> , <i>NTP_Perox</i> , <i>NTP_HNF</i> e <i>NTP_HNF/SDS</i>	99
Figura 4.30. Isotermas de adsorção/desorção de N ₂ das amostras (A) <i>NTP</i> , (B) <i>NTA</i> , (C) <i>NTP_Sox</i> , (D) <i>NTA_Sox</i> , (E) <i>NTP_Perox</i> e (F) <i>NTA_Perox</i> ; onde –●– adsorção e –○– desorção	101
Figura 4.31. Curvas obtidas pelo método-t das amostras (A) <i>NTP</i> , (B) <i>NTA</i> , (C) <i>NTP_Sox</i> , (D) <i>NTA_Sox</i> , (E) <i>NTP_Perox</i> e (F) <i>NTA_Perox</i>	103
Figura 4.32. Isotermas de adsorção de nitrogênio em baixa pressão das amostras <i>NTP_Sox</i> , <i>NTP_Perox</i> e <i>NTP_HNF</i> (esta última submetida a tratamento térmico)	106
Figura 5.1. Curvas iniciais de descarga/carga obtidas para o eletrodo de <i>NTP_Sox</i> , sob uma densidade de corrente de 30 mA.g ⁻¹ , na faixa de potencial 0 – 3,3 V, com os eletrólitos EC/DMC – 1.0 mol.L ⁻¹ de LiClO ₄ e EC/DMC – 1.0 mol.L ⁻¹ de LiPF ₆	111
Figura 5.2. Curvas da variação das capacidades específicas de descarga e carga em função do número de ciclos para os eletrodos de <i>NTP_Sox</i> em (A) EC/DMC – 1.0 mol.L ⁻¹ de LiClO ₄ e (B) EC/DMC – 1.0 mol.L ⁻¹ de LiPF ₆	112
Figura 5.3. Voltamograma cíclico obtido para o eletrodo de <i>NTP_Sox</i> em EC/DMC – 1,0 mol.L ⁻¹ de LiPF ₆ , numa velocidade de varredura de 100 μV.s ⁻¹ de 0 – 3,3 V	114
Figura 5.4. Curvas de descarga/carga iniciais obtidas para o eletrodo <i>NTP_Sox</i> , sob uma densidade de corrente de 30 mA.g ⁻¹ , na faixa de potencial 0 – 3,3 V, com o eletrólito EC/DMC – 1.0 mol.L ⁻¹ de LiPF ₆	115

Figura 5.5. Curvas de descarga/carga iniciais obtidas com uma densidade de corrente de 30 mA.g ⁻¹ , na faixa de potencial 0 – 3,3 V, com o eletrólito EC/DMC – 1,0 mol.L ⁻¹ de LiPF ₆ , para o material <i>NTP_Sox</i> , com e sem tratamento com gelatina	117
Figura 5.6. Curvas da variação das capacidades específicas de descarga e carga em função do número de ciclos em EC/DMC – 1,0 mol.L ⁻¹ de LiPF ₆ , para o eletrodo de <i>NTP_Sox</i> submetido ao tratamento com gelatina	118
Figura 5.7. Curvas de descarga/carga iniciais obtidas com uma densidade de corrente de 30 mA.g ⁻¹ , na faixa de potencial 0 – 3,2 V, para as amostras, (A) <i>NTNiCo</i> , (B) <i>NTNiCo-HCl</i> , (C) <i>NTNiCo-HCl-TT</i> e (D) <i>NTNiCo-HNO₃</i>	119
Figura 5.8. Curvas de descarga/carga iniciais obtidas com uma densidade de corrente de 30 mA.g ⁻¹ , na faixa de potencial 0 – 3,2 V, para as amostras, (A) <i>NTNiCo-Gel</i> , (B) <i>NTNiCo-HClGel</i> , (C) <i>NTNiCo-HCl-TTGel</i> e (D) <i>NTNiCo-HNO₃Gel</i>	120
Figura 5.9. Curvas dos valores de capacidade de descarga e carga em função do número de ciclos realizados, para as amostras, (A) <i>NTNiCo</i> , (B) <i>NTNiCo-HCl</i> , (C) <i>NTNiCo-HCl-TT</i> e (D) <i>NTNiCo-HNO₃</i>	121
Figura 5.10. Curvas dos valores de capacidade de descarga e carga em função do número de ciclos realizados, para as amostras, (A) <i>NTNiCo-Gel</i> , (B) <i>NTNiCo-HClGel</i> , (C) <i>NTNiCo-HCl-TTGel</i> e (D) <i>NTNiCo-HNO₃Gel</i>	122
Figura 5.11. Voltamogramas cíclicos da amostra <i>NTNiCo-HCl-TT</i> numa velocidade de varredura de 200 μV.s ⁻¹ , coletados na faixa de potencial de (A) 0 – 3,2 V e (B) 0 – 1,5V.....	125
Figura 5.12. Curvas de descarga/carga obtidas para a amostra <i>NTNiCo-HCl-TT</i> com uma densidade de corrente de 30 mA.g ⁻¹ , na faixa de potencial (A) 0 – 3,2 V e (B) 0 – 1,5 V.....	127
Figura 5.13. Curvas dos valores de capacidade de descarga e carga em função do número de ciclos realizados, para a amostra <i>NTNiCo-HCl-TT</i> , na região de potencial de (A) 0 – 3,2V e (B) 0 – 1,5 V	128
Figura 5.14. Voltamogramas cíclicos obtidos com os eletrodo das amostras (A) <i>NTP_Sox</i> e (B) <i>NTP_HNF/SDS</i> , em EC/DMC – 1,0 mol.L ⁻¹ de LiPF ₆ , numa velocidade de varredura de 100 μV.s ⁻¹ na faixa de potencial de 0 – 3,2 V. A Figura inserida corresponde a uma visão ampliada dos 2° e 3° ciclos na região de 0,5 – 3,5 V	129
Figura 5.15. Curvas de descarga/carga das amostras (A) <i>NTP_Sox</i> , (B) <i>NTP_Per</i> , (C) <i>NTP_HNF</i> e (D) <i>NTP_HNF/SDS</i> em EC/DMC – 1,0 mol.L ⁻¹ de LiPF ₆ , numa densidade de corrente de 30 mA.g ⁻¹ , de 0 – 3,2 V	130
Figura 5.16. Ilustração representativa das interações Li – C, nos NTCPS	132
Figura 5.16. Valores das capacidades de descarga/carga das amostras (A) <i>NTP_Sox</i> , (B) <i>NTP_Per</i> , (C) <i>NTP_HNF</i> e (D) <i>NTP_HNF/SDS</i> em função do número de ciclos, obtidos em EC/DMC – 1,0 mol.L ⁻¹ de LiPF ₆ , numa densidade de corrente de 30 mA.g ⁻¹ , de 0 – 3,2V	133
Figura 5.17. (A) Curva de capacidade diferencial, (B) Coeficientes de difusão química (\bar{D}_{Li^+}), (C) Fatores termodinâmicos (Φ) e (D) Coeficientes de autodifusão (D_{Li^+}), para a extração de lítio em eletrodos de NTCPS.....	139
Figura 6.1. Ilustração representativa do reator construído para a preparação dos nanotubos de carbono com paredes múltiplas (NTCPM), pelo método de deposição de vapor químico (CVD); onde F1, F2 e F3, são fluxômetros para gases e V1, V2, V3, V4 e V5 são válvulas para admissão dos gases no interior do tubo de quartzo inserido no forno tubular.....	147

Figura 6.2. Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da amostra de nanotubos de paredes múltiplas (NTPM) preparada pelo método de CVD a partir de etileno e mistura catalisadora de zeólita/Co/Mn	149
Figura 6.3. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão com alta resolução (HRTEM) da amostra de nanotubos de paredes múltiplas (NTCPM) preparada pelo método de CVD a partir de etileno e mistura catalisadora de zeólita/Co/Mn.....	150
Figura 6.4. (A) Isotherma de adsorção/desorção de N ₂ e (B) curva obtida pelo método- <i>t</i> da amostras de NTCPM preparada pelo método de CVD com etileno	151
Figura 6.5. Voltamograma cíclico obtido para o eletrodo de NTCPM obtido por CVD com etileno, em EC/DMC – 1,0 mol.L ⁻¹ de LiPF ₆ , numa velocidade de varredura de 200 μV.s ⁻¹ ..	152
Figura 6.6. (A) Curvas iniciais de descarga/carga e (B) curvas da variação das capacidades específicas de descarga e carga em função do número de ciclos, obtidas para o eletrodo de NTCPM, sob uma densidade de corrente de 30 mA.g ⁻¹ , com EC/DMC – LiPF ₆	153
Figura 6.7. Ilustração representativa do reator construído para a preparação dos nanotubos de carbono com paredes múltiplas (NTCPM) pelo método de deposição de vapor químico (CVD) a partir de vapores de solventes; onde F1 e V1 são, respectivamente, um fluxômetro e válvula para admissão do gás de arraste	154
Figura 6.8. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (SEM) das amostras, (A) <i>NT_EtOH</i> , (B) <i>NT_Acet</i> , (C) <i>NT_isoOH</i> e (D) <i>NT_But</i>	156
Figura 6.9. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão com alta resolução (HRTEM), da amostra <i>NT_EtOH</i>	158
Figura 6.10. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão com alta resolução (HRTEM), da amostra <i>NT_Acet</i>	158
Figura 6.11. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão com alta resolução (HRTEM), da amostra <i>NT_isoOH</i>	159
Figura 6.12. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão com alta resolução (HRTEM), da amostra <i>NT_But</i>	159
Figura 6.13. Primeira derivada das curvas de análise termogravimétrica das amostras obtidas no reator de CVD após tratamentos de purificação	160
Figura 6.14. Espectros Raman das amostras de NTCPM obtidas pelo método de CVD após tratamento para purificação	162
Figura 6.15. Isothermas de adsorção/desorção de N ₂ das amostras (A) <i>NT_EtOH</i> , (B) <i>NT_Acet</i> , (C) <i>NT_isoOH</i> e (D) <i>NT_But</i>	163
Figura 6.16. Curvas obtidas pelo método- <i>t</i> das amostras (A) <i>NT_EtOH</i> , (B) <i>NT_Acet</i> , (C) <i>NT_isoOH</i> e (D) <i>NT_But</i>	164
Figura 7.1. Ilustração representativa do reator de arco em água	171
Figura 7.2. Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura, do material preparado em água desionizada e grafite pura, no reator de arco em água	172
Figura 7.3. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão com alta resolução, do material preparado em água desionizada e grafite pura	173
Figura 7.4. Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura, do material preparado no reator de arco em água com grafite pura e solução de ácido metavanadático	174

Figura 7.5. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão com alta resolução, do material preparado no reator de arco em água com grafite pura e solução de ácido metavanadático	175
Figura 7.6. Ilustração representativa do modelo proposto para a formação de nanoestruturas de carbono pelo método de arco de plasma em ambiente aquoso	177
Figura 8.1. Espectro de infravermelho (FTIR) do ácido succínico utilizado na preparação do anidrido succínico	181
Figura 8.2. Espectro de infravermelho (FTIR) do anidrido succínico utilizado na preparação do peróxido de succinoíla	181
Figura 8.3. Espectro de infravermelho (FTIR) do peróxido de succinoíla	182
Figura 8.4. Espectro de infravermelho (FTIR) obtido com acessório de reflexão total atenuada (ATR) da amostra de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTPM) submetida a reação de funcionalização com peróxido de succinoíla	184
Figura 8.5. Resultados de (A) análise termogravimétrica (TGA) e (B) análise térmica diferencial (DTA) da amostra de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPM) submetida a reação de funcionalização com peróxido de succinoíla	185
Figura 8.6. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão com alta resolução (HRTEM) de uma amostra pura de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (A) e da amostra submetida a reação de funcionalização com peróxido de succinoíla (B)...	186

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1. Parâmetros dos picos utilizados no ajuste dos modos tangenciais dos espectros Raman das amostras de NTCPS obtidas com os catalisadores de Co/Ni, CoO/NiO, LiCo _{0,5} Ni _{0,5} O ₂ e Li ₂ CO ₃ /CoO/NiO.....	58
Tabela 4.2. Parâmetros dos picos utilizados no ajuste dos modos radiais dos espectros Raman das amostras de NTCPS obtidas com os catalisadores de Co/Ni, CoO/NiO, LiCo _{0,5} Ni _{0,5} O ₂ e Li ₂ CO ₃ /CoO/NiO.....	61
Tabela 4.3. Valores de área superficial específica (ASE), área superficial externa (AS _{ext}), área superficial dos microporos (AS _{μp}) e volume dos microporos (V _{μp}), das amostras caracterizadas por adsorção de nitrogênio.....	84
Tabela 4.4. Valores dos parâmetros L _c (comprimento de coerência) e d ₀₀₂ , calculados a partir dos picos (002), grafítico e NTPS, observados nos difratogramas das amostras analisadas.....	89
Tabela 4.5. Valores de área superficial específica (ASE), área superficial externa (AS _{ext}), área superficial dos microporos (AS _{μp}) e volume dos microporos (V _{μp}), das amostras caracterizadas por adsorção de nitrogênio.....	105
Tabela 5.1. Valores de capacidade irreversível (C _{irrev} / mA.h.g ⁻¹), capacidade reversível (C _{rev} / mA.h.g ⁻¹) e Δ _{irrev} (variação na C _{irrev} em decorrência do tratamento com gelatina).....	124
Tabela 6.1. Entalpias de formação e pontos de ebulição dos precursores de carbono utilizados na síntese de nanotubos pelo método CVD.....	166
Tabela 6.2. Entalpias médias de ligação de alguns tipos de ligações químicas.....	166

RESUMO

Este trabalho descreve os resultados e conclusões obtidas na preparação, purificação e estudo de amostras contendo nanotubos de carbono. Para preparação de nanotubos de carbono de paredes simples (NTCPS) foi projetado e construído um reator de arco de plasma que se mostrou bastante eficiente na obtenção destes materiais, a partir de misturas catalisadoras adequadas como a de Fe/Ni/Co. Diferentes amostras foram preparadas e caracterizadas a partir de diversas misturas catalisadoras, obtendo assim informações sobre suas influências no rendimento e propriedades estruturais dos NTCPS. Foram desenvolvidas metodologias para purificação das amostras de NTCPS baseadas em tratamentos com múltiplos passos, para a remoção de impurezas de carbono amorfo, nanopartículas metálicas e nanopartículas grafiticas. O método proposto permitiu a obtenção de amostras de NTCPS de alta pureza e excelente qualidade.

Caracterizações eletroquímicas das amostras de NTCPS em reações de eletro-inserção de íons lítio, indicaram uma elevada capacidade irreversível (C_{irrev}) que tende a diminuir em amostras de alta pureza, mas ainda assim para valores bastante elevados. Capacidades reversíveis adequadas só foram obtidas em amostras de alta pureza. Tratamentos da amostra realizados com um polieletrólito, foram utilizados na tentativa de diminuir esta C_{irrev} , mas os resultados foram pouco significativos. Estes fatos, aliados ao custo elevado para obtenção de NTCPS de elevada pureza, praticamente impossibilitam o uso destes materiais de forma prática em baterias de lítio recarregáveis, mas sugerem outras possibilidades de aplicação como capacitores eletroquímicos e dispositivos de emissão de campo.

Foi construído ainda um sistema de arco em meio aquoso para estudos de preparação de nanoestruturas. Com este sistema conseguiu-se pela primeira vez a preparação de NTCPS com arco em meio aquoso, a partir de eletrodos de grafite sem catalisadores e solução aquosa de ácido poli(metavanadático).

Estudos para preparação de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPM) permitiram obter resultados interessantes sobre a influência de vapores orgânicos como fonte de carbono na síntese por CVD. Conseguiu-se a preparação de NTCPM de excelente qualidade e a um baixo custo a partir de vapores de acetona.

ABSTRACT

This thesis presents the results and conclusions gotten in the study of carbon nanotubes samples. Initially was projected and constructed an arc discharge reactor for synthesis of the single-wall carbon nanotubes (SWNT) samples, from graphite electrodes and catalysers as Fe/Ni/Co. Different samples had been prepared and characterized from many catalytic mixtures thus getting information on its influences in the income and structural properties of the SWNT. SWNT purification methodologies had been developed based on multi-steps treatments, for the removal of impurities of amorphous carbon, metallic nanoparticles and graphitic nanoparticles. High purity and high quality SWNT samples had been gotten.

Electrochemical characterizations of the SWNT samples by lithium electroinsertion reactions had indicated a high irreversible capacity (C_{irrev}) that it tends to diminish in samples of high purity, but still a high C_{irrev} . A good reversible capacity was gotten only in high purity samples. To try to diminish the irreversible capacity, a polyelectrolyte treatment was carried out with the samples, but the results had been not so good. These facts, allied to the expensive process for preparation of high purity SWNT samples, practically disable the use of these materials of practical form in rechargeable lithium batteries.

An arc-water reactor was constructed for preparation of carbon nanostructures. With this arc-water reactor the SWNT was obtained for the first time, from graphite electrodes without catalysers in an poly(metavanadatic acid) aqueous solution.

In studies for preparation of multi-wall carbon nanotubes (MWNT), had been gotten interesting results on the use of organic vapors as carbon source in the CVD synthesis. It was obtained MWNT of excellent quality by an inexpensive process using acetone vapor.

“Ó , vós que entraís, abandonai toda a esperança ... “

A Divina Comédia, Dante Alighieri

1

Introdução e objetivos

Nas últimas décadas, diversas descobertas têm estimulado consideravelmente a pesquisa científica na área de carbonos. Desde a identificação da estrutura da grafite em 1924, o posterior desenvolvimento de ligas de carbono na década de 40 e das fibras de carbono na década de 50, tem havido uma expansão contínua no desenvolvimento e aplicações destes novos materiais em diversas áreas. A grande versatilidade destes materiais se deve principalmente as propriedades de hibridização do átomo de carbono que pode se ligar de diferentes maneiras resultando em materiais com propriedades e estruturas bastante diferenciadas. No entanto, uma das descobertas mais significativas foi a identificação de uma nova estrutura denominada fullereno ou Buckminsterfullereno (C_{60}), por *Kroto*, *Curl* e *Smalley*, em 1985.^[1] Descobertas posteriores, e igualmente importantes, foram a observação dos nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPM) por *Iijima* ^[2] em 1991 e dos nanotubos de carbono de paredes simples (NTCPS); descobertos independentemente por *Iijima* ^[3] e *Bethune et al.* ^[4] em 1993. Entretanto, um artigo que especula sobre a descoberta dos nanotubos, sugere que eles possam ter sido preparados no final do século XIX por químicos estudando o metano.^[5] Em 1979, *Wiles et. al.*,^[6] descreve a obtenção de “feixes de pequenas fibras” quando uma descarga elétrica foi passada entre dois eletrodos de grafite. Em outro artigo, *Gibson*,^[7] sugere que *Davis* foi o primeiro a descrever a observação de nanotubos de carbono em 1953.^[8] Neste trabalho, *Davis* descreve a observação de estruturas

semelhantes a fios obtidas a partir da reação de monóxido de carbono (CO) e Fe_3O_4 a $450\text{ }^\circ\text{C}$ na superfície de tijolos refratários que possuíam partículas de ferro (“iron spots”). Os diversos pesquisadores que investigaram o processo de crescimento de fibras de carbono podem também ter obtido nanotubos devido a utilizarem o mesmo procedimento empregado atualmente para a produção de nanotubos.^[9]

O estudo de nanotubos de carbono tem se intensificado significativamente nos últimos anos, crescendo progressivamente, como se pode observar na distribuição estatística representada na Figura 1.1.

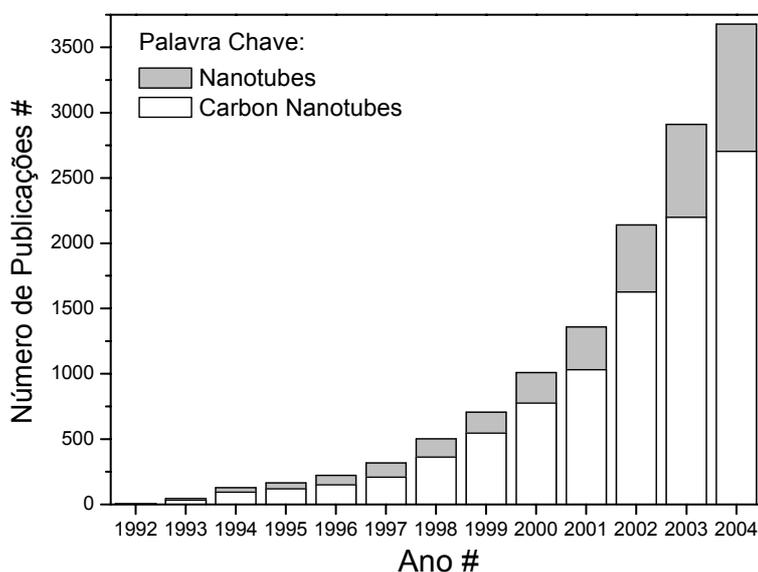


Figura 1.1. Número de artigos encontrados no *Web of Science (ISI Web of Knowledge)*.

1.1. ALÓTROPOS DE CARBONO

O elemento químico carbono pode se combinar com ele mesmo e com outros elementos em três tipos diferentes de hibridização. Este fato permite a formação de diferentes formas estruturais de carbono sólido e é fundamentalmente a base da química orgânica e da vida.

O carbono tem uma configuração eletrônica no estado fundamental $1s^2 2s^2 2p^2$, e pode formar ligações híbridas do tipo sp^3 , sp^2 e sp . Na hibridização do tipo sp^3 , quatro orbitais híbridos $2sp^3$ equivalentes são tetraedricamente orientados ao redor do átomo (Figura 1.2), formando quatro ligações σ equivalentes através de uma sobreposição com os orbitais de outros átomos. Um exemplo é a molécula do etano

(C_2H_6) onde uma ligação σ Csp^3-Csp^3 (ou C–C) é formada entre dois átomos de carbono pela sobreposição dos orbitais sp^3 , além de três ligações σ Csp^3-H1s , formadas em cada átomo de carbono.

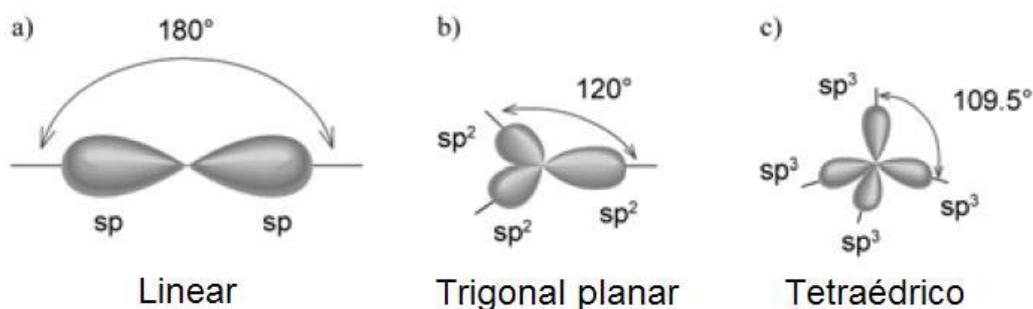


Figura 1.2. Representação das diferentes hibridizações do carbono: a) sp , b) sp^2 , c) sp^3 .

Na hibridização sp^2 , três orbitais equivalentes $2sp^2$ são formados e um orbital $2p$ não-hibridizado é mantido. Eles são co-planares e orientados a 120° entre si, formando ligações σ pela sobreposição com orbitais dos átomos vizinhos, como por exemplo, no eteno (C_2H_4). O orbital p remanescente em cada átomo de carbono forma uma ligação π pela sobreposição com o orbital π do átomo de carbono vizinho. As ligações formadas entre os dois átomos de carbono podem ser representadas como $Csp^2=Csp^2$ (ou $C=C$).

Na hibridização sp , são formados dois orbitais $2sp$ lineares permanecendo dois orbitais $2p$. As ligações σ lineares são formadas pela sobreposição dos orbitais híbridos $2sp$ de átomos vizinhos, como no etino (C_2H_2). Duas ligações π são formadas pela sobreposição dos orbitais π não-hibridizados dos átomos de carbono. Estas ligações podem ser representadas como $Csp\equiv Csp$ (ou $C\equiv C$).

Por meio destas diferentes hibridizações, os átomos de carbono podem se ligar entre si formando diferentes compostos com propriedades bastante distintas.

1.1.1. Grafite

Na grafite os átomos de carbono estão arranjados em camadas, onde as camadas são formadas por uma rede de hexágonos do tipo colméia. Nas camadas os átomos estão ligados por ligações σ (sp^2) e π deslocalizadas. As camadas

interagem entre si por ligações fracas do tipo Van der Waals, com uma pequena sobreposição dos orbitais π de camadas adjacentes. A grafite apresenta duas formas cristalinas, a hexagonal e a romboédrica. Na hexagonal, a mais comum, as camadas estão empilhadas em uma seqüência ABAB, (Figura 1.3). No plano, a distância C–C é de 1,421 Å e as constantes de rede da célula unitária hexagonal são $a = 2,461$ Å e $c = 6,708$ Å, com uma distância interplanar $c/2$. Na grafite romboédrica, as camadas de grafeno estão empilhadas na seqüência ABCABC, onde as constantes de rede são $a = 2,456$ Å e $c = 10,044$ Å. O empilhamento do tipo AB é o mais estável, sendo assim mais abundante que o ABC, apresentando ambas uma densidade $2,26 \text{ g.cm}^{-3}$.

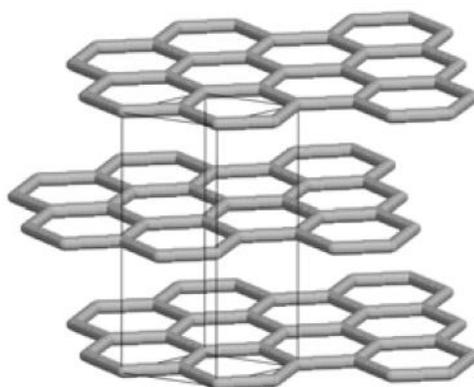


Figura 1.3. Representação da estrutura cristalina hexagonal da grafite.

1.1.2. Diamante

O diamante apresenta uma estrutura cristalina do tipo cúbica, onde cada átomo de carbono está ligado a quatro outros átomos por quatro ligações σ com hibridização sp^3 , em um arranjo tetraédrico com um comprimento de ligação C–C de 1,544 Å (Figura 1.4). Este comprimento é aproximadamente 10% maior que na grafite e a densidade atômica do diamante é 56% maior ($1,77 \cdot 10^{23} \text{ cm}^{-3}$). A estrutura cristalina é do tipo esfalerita (ZnS), ou cúbica de face centrada (FCC), com uma constante de rede de célula unitária $a = 3,567$ Å (Figura 1.4).

As propriedades físicas do diamante têm origem na sua estrutura, sendo ele um isolante de gap largo (5,47 eV); é o material mais duro na natureza, apresentado a dureza 10 na escala de Mohs e tem a mais alta densidade atômica. O diamante

apresenta também a mais alta condutividade térmica ($\sim 25 \text{ W.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$) e o mais alto ponto de fusão (4500 K).

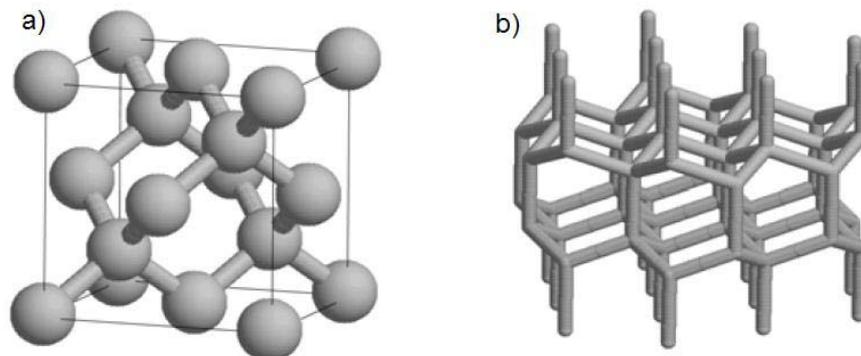


Figura 1.4. Representações da estrutura cristalina do diamante.

1.1.3. Fullerenos

Trabalhos experimentais e teóricos têm mostrado que a forma mais estável para *clusters* de carbono é a *cadeia linear* (clusters com aproximadamente 10 átomos).^[10] Para *clusters* com cerca de 10 a 30 átomos de carbono, o *anel* é a forma mais estável.^[11] A formação de *clusters* de 30 a 40 átomos é extremamente desfavorável; já *clusters* com mais de 40 átomos devem formar estruturas fechadas, como uma gaiola (“*cage*”). Entre estas estruturas, o C_{60} é especialmente estável (Figura 1.5), e foi identificado pela primeira vez por *Kroto et al.* em 1985, sendo batizado de fulereno ou buckminsterfulereno (em homenagem ao engenheiro e arquiteto *Buckminster Fuller* que criou estruturas arquitetônicas geodésicas semelhantes a da molécula de C_{60}). Nos fullerenos, os átomos de carbono estão localizados nos 60 vértices de um icosaedro que apresenta 90 bordas e 32 faces, sendo formado por 12 pentágonos e 20 hexágonos; uma estrutura consistente com o teorema de *Euler* para poliedros:

$$f + v = e + 2 \quad (1.1)$$

onde f , v e e são respectivamente o número de faces, vértices e bordas do poliedro.

O comprimento médio da ligação C–C é de 1,44 Å, um valor próximo ao da grafite. Cada átomo de carbono está ligado a três outros átomos de carbono em uma configuração sp^2 modificada e coordenação trigonal. A curvatura na estrutura trigonal

do C_{60} leva a uma certa mistura de caráter sp^2 / sp^3 .^[12] Outros fulerenos bastante estáveis estruturalmente são o C_{70} , C_{78} , C_{80} , entre outros.

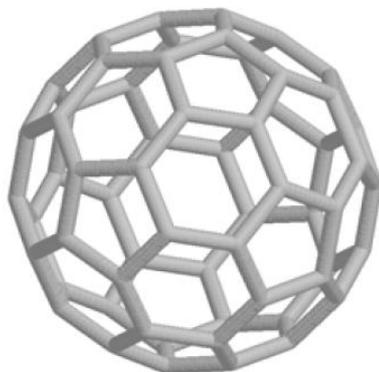


Figura 1.5. Representação da estrutura de um fullereno (C_{60}).

1.1.4. Carbono vítreo

Uma outra forma comum de carbono é conhecida como carbono vítreo, o qual é produzido pela degradação de polímeros em temperaturas da ordem de 900 a 1000 °C.^[13] O carbono vítreo pode ser considerado uma família de carbonos desordenados na forma de fitas de grafeno, onde os átomos de carbono estão ordenados numa estrutura planar do tipo colméia, mas com desordem tridimensional. As fitas formam uma estrutura denominada turbostrática, onde as camadas de grafeno estão arranjadas de forma bastante desordenada, com rotações aleatórias e translações paralelas.

1.1.5. Fibras de carbono

As fibras de carbono podem ser classificadas em duas classes. A primeira são as fibras baseadas em polímeros, consistindo essencialmente de poliácridonitrila. A segunda classe são as fibras crescidas em vapor (*vapor grown carbon fibers* – VGCF). Fibras baseadas em polímeros são preparadas pela estabilização da fibra do precursor polimérico a 200 – 350 °C e pelo aquecimento a ~1000 °C para carbonizar os filamentos pela remoção de impurezas como H, O, N, ... Tratamentos posteriores em temperaturas de 1300 a 3000 °C são usados para modificar as propriedades mecânicas das fibras. As VGCF são sintetizadas pela decomposição de

hidrocarbonetos a temperaturas entre 700 e 2500 °C, preferencialmente em uma atmosfera de hidrogênio.

1.1.6. Carbono amorfo

O carbono amorfo (α -C) é formado por uma rede de átomos de carbono altamente desordenada, com uma predominância de ligações sp^2 , cerca de 10% de ligações sp^3 e ausência de ligações sp . Os carbonos amorfos não apresentam ordenamento macroscópico, mas apenas uma pequena ordem em cristalitos de aproximadamente 10 Å, cuja dimensão depende dos tipos de ligação (sp^2 / sp^3) e do conteúdo de hidrogênio. Estes cristalitos se encontram com uma grande desordem turbostrática. Os carbonos desordenados são geralmente classificados em dois tipos: (i) os carbonos grafitizáveis (“*soft-carbons*”), cuja desordem turbostrática pode ser facilmente removida pelo aquecimento próximo a 2300°C e (ii) os carbonos não-grafitizáveis (“*hard-carbons*”), cuja desordem turbostrática é difícil de ser removida a qualquer temperatura.

1.1.7. Nanotubos de carbono

Um nanotubo de carbono de parede simples (NTCPS) pode ser descrito como uma folha de grafeno enrolada e fechada em cada extremidade por metade de um fulereno. As propriedades do NTCPS são bastante dependentes de dois parâmetros estruturais: o seu diâmetro e a forma como a folha de grafeno é enrolada. Sendo assim o nanotubo de carbono é caracterizado pelo seu diâmetro d_t e pelo chamado ângulo quiral θ ($0 \leq |\theta| \leq 30^\circ$), conforme indicado na Figura 1.6. O vetor quiral C_h é definido a partir de dois parâmetros (n,m) e dos vetores base da folha de grafeno.^[14]

$$C_h = na_1 + ma_2 \equiv (n, m) \quad (1.2)$$

O ângulo quiral é o ângulo entre o vetor quiral C_h e a chamada direção “zig-zag” $(n,0)$. Os parâmetros (n,m) determinam d_t e θ .

$$d_t = a \frac{1}{\pi} \sqrt{n^2 + m^2 + nm}, \quad \text{sen} \theta = \frac{m\sqrt{3}}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}} \quad (1.3)$$

A folha de grafeno é então enrolada na direção do vetor quiral C_h gerando o nanotubo (n,m) . Dois tipos especiais de nanotubos são os chamados nanotubos “armchair” (n,n) e os nanotubos “zig-zag” $(n,0)$. Todos os outros nanotubos são chamados de “quirais” (n,m) com $n \neq m$ e $m \neq 0$ (Figura 1.7).

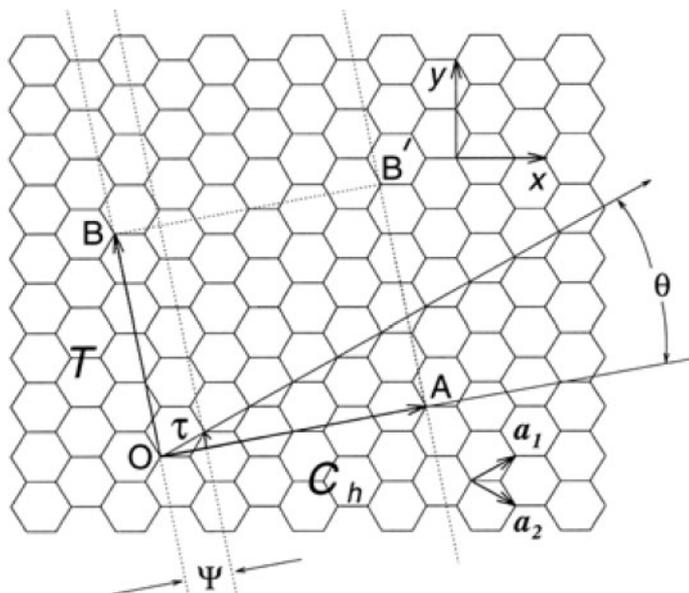


Figura 1.6. Definições da célula unitária de um nanotubo de carbono. ^[14]

Considerando-se que os nanotubos mais finos seriam aqueles fechados por metades de fullerenos (C_{60}), espera-se um diâmetro mínimo d_t de 6,78 Å. No entanto, já foram observados nanotubos mais finos, com um diâmetro de 4 Å. ^[15]

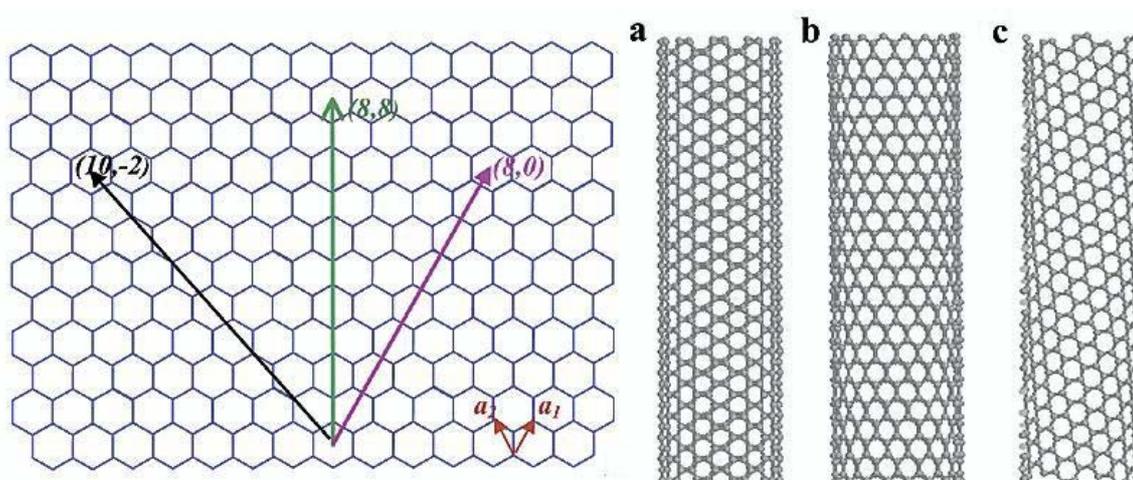


Figura 1.7. Exemplos de nanotubos (a) armchair (8,8), (b) zig-zag (8,0), e (c) quiral (10,2).

Os NTCPS são freqüentemente encontrados na forma de feixes agrupados, e não na forma de tubos isolados. Devido a estrutura do nanotubos, semelhante a da grafite, eles interagem entre si por forças do tipo Van der Waals, de maneira semelhante a existente entre as camadas de grafeno na grafite.

Já os nanotubos de paredes múltiplas (NTCPM) são nanotubos formados por mais de um tubo (cilindro de grafeno), onde os tubos apresentam diferentes diâmetros e estão arranjados de maneira concêntrica, como se vê na Figura 1.8.

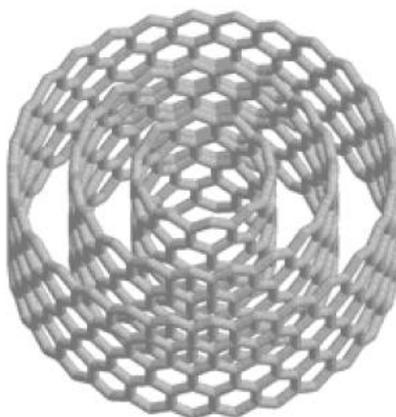


Figura 1.8. Representação de um fragmento de NTCPM com três paredes.

Nos NTCPM, devido ao raio de curvatura, não se observa os arranjos AB ou ABC, como na grafite. Sendo assim os NTCPM são turboestráticos. Cálculos teóricos têm demonstrado que a distância entre as duas camadas é da ordem de 3,39 Å, ligeiramente superior a da grafite cristalina. Baseado em imagens de microscopia de transmissão, observou-se que a separação é de 3,4 Å.^[16]

1.2. SÍNTESE DE NANOTUBOS DE CARBONO

As primeiras técnicas utilizadas para a preparação de nanotubos de carbono, envolviam o uso de altas temperaturas, necessárias para a evaporação de um eletrodo ou bloco de grafite. Esta grafite após evaporação e posterior condensação leva a formação das nanoestruturas. Posteriormente outras metodologias de preparação em baixas temperaturas foram desenvolvidas. Abaixo são descritas algumas das técnicas mais importantes de preparação de nanotubos, tanto de parede simples (NTCPS) como paredes múltiplas (NTCPM).

1.2.1. Método do arco-elétrico

O método do arco-elétrico foi a primeira técnica utilizada para a preparação e estudo de nanotubos de carbono. O seu uso teve origem a partir do método de *Krättschmer-Huffman*,^[17] desenvolvido para a síntese de fulerenos. Esta técnica fornece as altas temperaturas necessárias (> 3000 °C) através da formação de um plasma entre dois eletrodos de grafite, em uma câmara com atmosfera inerte. Nesta técnica podem ser preparados tanto NTCPM quanto NTCPs, além de fulerenos, fuligem de carbono amorfo, nanopartículas de grafite, etc. O tipo de produto a ser formado é determinado por diversos parâmetros do sistema, como o tipo e a pressão do gás inerte e do uso de catalisadores. Para a síntese de NTCPM não é necessário o uso de catalisadores, já para NTCPs utilizam-se catalisadores metálicos como Co, Fe, Ni, Y e Gd, além de misturas Fe/Ni, Co/Ni e Co/Pt. Neste método pode-se obter uma grande quantidade de nanotubos de excelente qualidade, com um alto grau de grafitação. No entanto, eles se formam misturados a grande quantidade de impurezas que devem ser removidas após a preparação.

Devido a possibilidade de preparação de NTCPs em grande quantidade e de boa qualidade este método foi escolhido inicialmente para a preparação das amostras necessárias ao desenvolvimento deste trabalho. Sendo assim esta técnica será abordada posteriormente de maneira mais detalhada.

1.2.2. Vaporização a laser

No método de vaporização a laser, um laser de alta potência (normalmente Nd:YAG ou CO₂) vaporiza um alvo de grafite colocado no interior de um forno aquecido a 1200 °C, conforme ilustrado na Figura 1.9. Um fluxo de gás inerte (geralmente argônio) numa pressão de ~500 torr arrasta o material produzido na região de alta temperatura para a região externa do forno onde um coletor de cobre, refrigerado a água, recolhe o material.

De maneira semelhante ao método de arco, quando se utiliza um alvo de grafite pura, sem catalisador, são produzidos apenas NTCPM.^[18] Utilizando-se um alvo de grafite contendo catalisadores metálicos (p.e. 1,2% em massa de Co/Ni), são obtidos NTCPs.^[19] Já foram descritos altos rendimentos na conversão de grafite em

NTCPS por este método, da ordem de 70 – 90% em massa. O material produzido é formado por feixes de NTCPS com um diâmetro entre 10 e 20 nm e cerca de 100 μm de comprimento. O diâmetro médio dos nanotubos e a distribuição de diâmetros dependente de parâmetros de síntese, como a temperatura do forno e dos catalisadores utilizados.^[20] Com este método é possível obter amostras de boa qualidade; todavia, os nanotubos podem ser preparados apenas em pequenas quantidades, além de ser uma técnica relativamente cara.

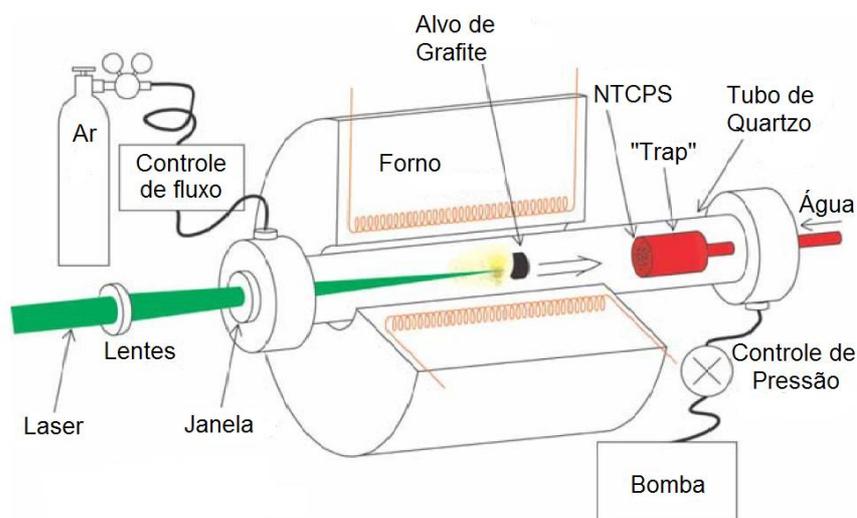


Figura 1.9. Ilustração representativa de um sistema de produção de nanotubos de carbono pela técnica de vaporização a laser.

1.2.3. Deposição de vapor químico (*chemical vapor deposition*)

O método de deposição de vapor químico ou CVD (*chemical vapor deposition*) consiste na decomposição de diferentes precursores contendo carbono, como o acetileno (C_2H_2), etileno (C_2H_4), metano (CH_4), benzeno (C_6H_6), pentano (C_5H_{12}), etc, em temperaturas entre 500 e 1200 $^\circ\text{C}$. Esta decomposição é realizada com o uso de catalisadores a base de metais como Co, Fe, Ni e Mo.

Esta decomposição dos precursores orgânicos leva a formação de carbono atômico que em contato com o catalisador da origem as nanoestruturas. Este método é usado a muito tempo para a preparação de fibras de carbono, mas não havia indicação de que ele poderia ser usado para obter nanotubos de carbono, até que

Yacamán et al. apresentaram pela primeira vez a preparação de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPM) por esta técnica.^[21]

Uma perfeita distinção entre as fibras de carbono e os NTCPM, não é sempre evidente. As fibras de carbono são freqüentemente mais grossas, em torno de 100 nm até algumas centenas de micrometros. Elas apresentam um baixo grau de grafitação e com freqüência se encontram em uma estrutura diferente da tubular dos nanotubos, sendo observadas estruturas formadas por cones ou placas, chamadas de “fish-bone” ou “platelet”.^[22,23] A medida que o diâmetro das fibras decresce, e a estrutura se torna mais grafitada, as características das fibras se tornam mais próximas as dos NTCPM.

NTCPS foram produzidos pela primeira vez pela técnica de CVD por *Dai et al.*,^[24] a partir de uma reação de desproporcionamento do monóxido de carbono (CO) a 1200 °C, catalisado por partículas de molibdênio. Posteriormente, NTCPS foram também obtidos a partir de benzeno,^[25] acetileno,^[26] etileno^[27] e metano,^[28] utilizando-se diferentes tipos de catalisadores.

Diferentes variações do método de CVD já foram desenvolvidas, utilizando-se diversas formas para aquecimento e dispersão dos catalisadores.

A) Método de CVD clássico: Utiliza-se um tubo de quartzo adaptado a um forno tubular, onde são injetados fluxos controlados do gás precursor (fonte de carbono) e de um gás inerte, numa mistura 1:9, por um período de tempo pré-determinado (normalmente 15 – 30 min). O catalisador é colocado no interior do tubo permitindo a formação dos nanotubos na superfície. Como catalisadores utilizam-se geralmente misturas de sais metálicos em zeólita, ou substratos planos (silício, alumina, grafite...) recobertos com o catalisador, que pode ser tanto um sal metálico,^[29] um filme evaporado,^[30] ou nanopartículas depositadas.^[31]

Este método é utilizado normalmente para NTCPM, mas um controle adequado do catalisador e da pressão interna no tubo, permite o crescimento de NTCPS.

B) Método de CVD em fase gasosa: No método em fase gasosa não se utiliza substrato, e o catalisador é introduzido na forma de vapor juntamente com um fluxo gasoso contendo o precursor de carbono. *Tibbetts et al.*, utilizaram uma mistura de

metano ou hexano com compostos organometálicos como o ferro pentacarbonil, $\text{Fe}(\text{CO})_5$,^[32] e o ferroceno,^[33] $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, para a produção de nanotubos. *Zhu et al.*, conseguiram produzir longos feixes de NTCPS pela decomposição catalítica do n-hexano.^[34] NTCPS também tem sido produzidos pela decomposição de hidrocarbonetos^[35] ou monóxido de carbono,^[36] na presença de metalocenos ou $\text{Fe}(\text{CO})_5$. No caso da decomposição catalítica do CO, *Smalley et al.*, desenvolveram um método conhecido como HiPCO, onde monóxido de carbono é decomposto a altas pressões e altas temperaturas na presença de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ formando NTCPS com elevada pureza e alto rendimento. Por este processo consegue-se a produção de NTCPS com um diâmetro médio de 1,1 nm, em um rendimento de 70%, numa velocidade de aproximadamente 450 mg/h.^[37]

C) Método de CVD por plasma: No método de CVD por plasma os nanotubos são também depositados em um substrato plano recoberto pelo catalisador metálico. Para o crescimento o substrato é posicionado próximo a um plasma obtido por rádio frequência (RF), microondas (MW) ou corrente DC. Frequentemente uma mistura de metano (CH_4) e hidrogênio (H_2) numa proporção 1:99 ($\text{CH}_4:\text{H}_2$) é utilizada numa pressão total entre 1 e 40 mbar, em temperaturas de aproximadamente 900 °C.^[38] Esta técnica permite obter nanotubos mais finos que os obtidos por outros métodos de CVD, além de se conseguir um alinhamento perpendicular ao substrato.

D) Método de CVD por filamento quente: Os nanotubos são preparados de maneira similar ao método de plasma, todavia, o aquecimento do substrato é realizado através de um filamento de tungstênio percorrido por uma corrente elétrica adequada.

E) Método de CVD em leito fluido: Este método consiste no uso de um tubo vertical com aquecimento controlado, dotado de uma placa porosa de quartzo no seu interior. Na parte superior desta placa é colocada a mistura catalisadora (pó de elevada área superficial) preparada a partir de sais de metais de transição suportados em Al_2O_3 ou MgO . Pela parte inferior do sistema é injetada uma mistura gasosa num fluxo contínuo. O gás precursor pode ser tanto CO, C_2H_2 , CH_4 , ou vapores de compostos orgânicos, como o iso-pentano. Este método permite a obtenção tanto de NTCPS ou NTCPM, de acordo com o catalisador ou fonte de

carbono utilizada, e pode ser utilizado em uma produção contínua de nanotubos. Uma variação importante deste método é a técnica conhecida como CoMoCat[®], que apresenta um bom rendimento na produção de NTCPS, através do desproporcionamento do CO a 700 – 950 °C em uma mistura catalisadora preparada a partir de cobalto e molibdênio.

1.2.4. Outros métodos

Alguns outros métodos pouco expressivos para a síntese de nanotubos de carbono podem ser citados. Entre eles destacam-se principalmente os de síntese em chama, o método de produção solar e a síntese eletrolítica. O método de síntese em chama consiste na produção de nanotubos no ambiente de uma chama controlada onde se utiliza como combustível um hidrocarboneto que se decompõe na presença de um aerosol contendo os catalisadores.^[39,40] Os nanotubos crescem a partir de partículas dos catalisadores de modo semelhante ao método de arco ou laser.

O método de produção solar consiste no uso de um forno solar formado basicamente por um espelho parabólico que concentra os raios solares em um pequeno cadinho de grafite contendo uma mistura pulverizada de grafite e catalisadores metálicos.^[41]

Na síntese eletrolítica, realiza-se uma reação de eletrólise utilizando-se um cadinho de grafite contendo um sal fundido (LiCl ou LiBr – 600 °C) onde é imerso um eletrodo de grafite. Através da passagem de uma corrente de aproximadamente 30 A por cerca de 1 minuto observa-se a formação de nanotubos de carbono e outras nanoestruturas na superfície do cátodo.^[42] É um método pouco eficiente e com baixo rendimento.

1.3. PROPRIEDADES DOS NANOTUBOS DE CARBONO

Serão apresentadas aqui algumas informações sobre propriedades eletrônicas e químicas dos nanotubos de carbono. Estas informações serão necessárias posteriormente para a discussão de preparações e caracterizações de alguns resultados obtidos.

1.3.1. Propriedades eletrônicas

Conhecendo-se a estrutura dos nanotubos de carbono, a sua estrutura eletrônica pode ser calculada a partir de modelos teóricos utilizando-se condições de contorno periódicas com aproximações para a estrutura eletrônica das bandas π e π^* de uma camada de grafeno (grafite bidimensional). Cálculos realizados têm demonstrado que a estrutura eletrônica dos NTCPS está relacionada ao vetor quiral C_h e conseqüentemente aos parâmetros (n,m) . Demonstrou-se que os NTCPS podem se encontrar em um estado de condução metálica ou na forma de um semicondutor, sendo esta propriedade dependente da quiralidade. Uma simples relação matemática permite determinar o estado eletrônico de um nanotubo (n,m) . Observou-se que sempre que a diferença $n-m$ for um múltiplo de 3, o nanotubo terá caráter metálico; caso contrário ele será um semicondutor. Deste modo, os nanotubos do tipo *armchair* (n,n) serão sempre metálicos, e os nanotubos *zig-zag* $(n,0)$ serão metálicos quando n for um múltiplo de 3.

A Figura 1.10 resume as características de vários NTCPS, indicando seu caráter metálico ou semicondutor.

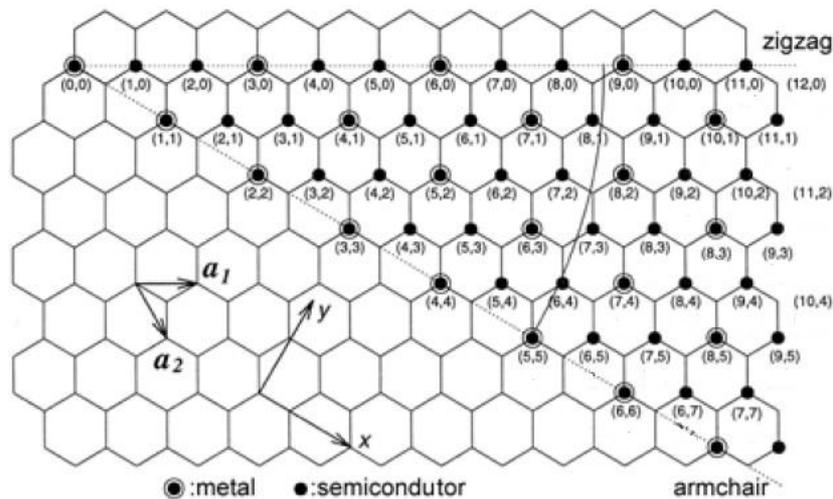


Figura 1.10. Diferentes vetores quirais para NTCPS, e a correspondente condição eletrônica para o nanotubo (n,m) .

A partir desta relação observa-se que aproximadamente $1/3$ dos nanotubos de carbono são metálicos e os outros $2/3$ são semicondutores.

Na Figura 1.11 são mostrados os diagramas calculados de densidade de estados de dois nanotubos de carbono: um *armchair* (5,5) metálico, e um *zig-zig* (7,0) semicondutor.

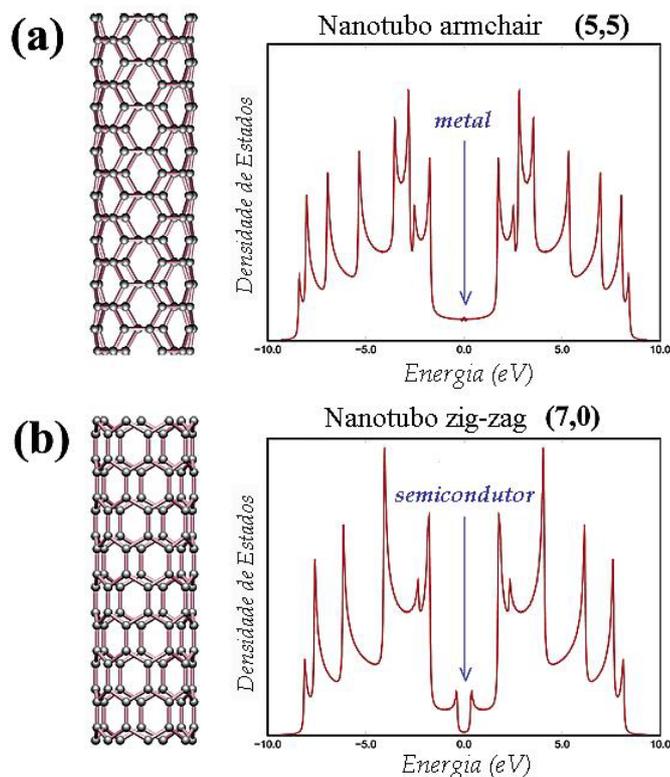


Figura 1.11. Densidade de estados eletrônicos 1D por célula unitária para nanotubos *armchair* (5,5) e *zig-zag* (7,0).

Observa-se que a densidade de estados próxima ao nível de Fermi ($E = 0$) é diferente de zero para tubos metálicos, e aproximadamente zero para tubos semicondutores. Particularmente interessantes são os picos estreitos no diagrama de densidade de estados, conhecidos como singularidades de *van Hove*, que são bastante característicos da natureza fortemente uni-dimensional de condução nos nanotubos. Estas singularidades apresentam uma grande importância pois permitem o uso da chamada espectroscopia Raman ressonante.

Medidas de densidade de estados realizadas por espectroscopia de varredura por tunelamento, têm confirmado o fato de que cerca de $1/3$ dos nanotubos são metálicos e $2/3$ são semicondutores; confirmando também que o *band-gap* dos

nanotubos é independente da quiralidade e proporcional a $1/d_t$, conforme previsão teórica, representada pela equação 1.4.^[20]

$$E_g = \frac{|\gamma_0| a_{C-C}}{d_t} \quad (1.4)$$

onde E_g é a energia do *band-gap*, a_{C-C} é a distância C–C e γ_0 é um parâmetro teórico relacionado a energia de sobreposição das bandas rígidas na ligação C–C (“*nearest-neighbour C–C tight-binding energy*”).

1.3.2. Propriedades químicas

A reatividade química dos nanotubos pode ser inicialmente analisada a partir da reatividade dos fulerenos. Como já abordado, o NTCPS é constituído por um tubo, formado por uma folha de grafeno enrolada, fechado nas extremidades por semiesferas de fulerenos. A reatividade dos fulerenos é primariamente determinada pela enorme tensão formada devido a geometria esférica. Esta geometria esférica leva os átomos de carbono em hibridização sp^2 (trigonal planar) a uma distorção que modifica o chamado ângulo de piramidalização (θ_p).^[43] O ângulo de piramidalização pode ser definido como o ângulo no qual as ligações C–C se deslocam em relação ao plano. Para uma hibridização do tipo sp^2 a forma planar é a mais estável, sendo fortemente preferível, e isso implica em um ângulo de piramidalização $\theta_p = 0^\circ$. Já uma hibridização sp^3 (tetraédrica) leva a um ângulo de piramidalização $\theta_p = 19,5^\circ$, como se pode observar na Figura 1.12.^[44] Todos os átomos de carbono no fulereno (C_{60}) apresentam $\theta_p = 11,6^\circ$, indicando que eles estão em uma geometria mais apropriada a uma hibridização tetraédrica sp^3 , do que a trigonal sp^2 . Deste modo a conversão química de qualquer átomo de carbono trivalente (sp^2) no C_{60} para um átomo de carbono tetravalente sp^3 provoca um alívio na tensão existente na estrutura. Deste modo a tensão existente na estrutura dos fulerenos favorecem reações de adição que ocasionam a mudança na hibridização de sp^2 para sp^3 .^[45]

De maneira semelhante aos fulerenos, os nanotubos de carbono devido a estrutura cilíndrica, também apresentam uma curvatura. A piramidalização induzida pela curvatura, juntamente com um desalinhamento dos orbitais π dos átomos de

carbono leva a uma tensão local.^[46] Esta tensão na estrutura torna os nanotubos mais reativos que a folha plana de grafeno.

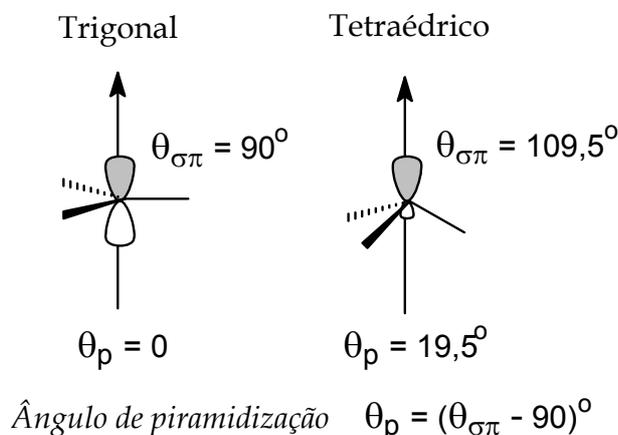


Figura 1.12. Diagrama representando os ângulos de piramidalização (θ_p) em hibridizações sp^2 (trigonal) e sp^3 (tetraédrica) de átomos de carbono.

Para um estudo da reatividade dos nanotubos é conveniente dividi-los em duas regiões: (i) as extremidades ou pontas, e (ii) as paredes laterais. As pontas dos nanotubos são formadas por semiesferas de fulerenos, e no caso do C_{60} , apresenta um ângulo de piramidalização $\theta_p = 19,5^\circ$, correspondendo a um nanotubo (5,5). No entanto, dependendo do diâmetro do nanotubo, diferentes fulerenos poderão formar as extremidades levando a um ângulo de piramidalização de até $9,7^\circ$.^[47] O diâmetro do nanotubo também influencia o ângulo de piramidalização dos átomos das paredes laterais, que serão, todavia, sempre menores que o dos átomos da extremidade. Por exemplo, para um nanotubo (5,5), fechado por meia esfera de C_{60} , observa-se na extremidade $\theta_p \approx 11,6^\circ$ e na parede lateral $\theta_p \approx 6,0^\circ$.^[48] Este fato leva as extremidades dos nanotubos a apresentarem uma maior reatividade que as paredes laterais.

1.4. APLICAÇÕES DE NANOTUBOS DE CARBONO

Os nanotubos de carbono, devido a sua morfologia, estrutura, propriedades eletrônicas, químicas e mecânicas, despertaram interesse para aplicações em diversas áreas, fazendo uso de suas fascinantes propriedades. Entre estas aplicações, as mais relevantes serão aqui resumidamente descritas.

1.4.1. Compósitos

A elevada razão dimensional (comprimento/raio) e a alta condutividade eletrônica fazem dos nanotubos de carbono um excelente material para uso em compósitos poliméricos condutores. Os compósitos condutores normalmente utilizados são preparados pela mistura de negro de acetileno (*carbon black*) em polímeros; necessitando de 16% de carbono para condutividades adequadas. Pelo uso de NTCPM como aditivo de condutividade em compósitos obteve-se a mesma condutividade com a adição de cerca de 0,01% de nanotubos. Este tipo de compósito já tem sido utilizado em pinturas eletrostáticas de peças de automóveis, apresentando um melhor desempenho e acabamento final.^[49] Outra aplicação é como blindagem antiestática em aviões, e futuramente como blindagem contra interferência eletromagnética. Esta última aplicação necessita de compósitos com uma condutividade de 1 S.cm, o que só deverá ser conseguido com o uso de NTCPs.

Outra importância dos nanotubos em compósitos é a sua enorme resistência mecânica, apresentando o mais elevado módulo de Young: 1 TPa.^[50] Este fato tem atraído a atenção para o desenvolvimento de compósitos reforçados, em substituição às fibras de carbono. No entanto, os resultados obtidos até o momento são relativamente desanimadores, como resultado da dificuldade de dispersão e ligação dos NTCPs na matriz polimérica. Todavia, alguns trabalhos têm sugerido soluções a este problema e esta aplicação se mantém promissora.^[51]

1.4.2. Emissão de campo

A razão dimensional, a condutividade elétrica e a possibilidade de modificar a sua função trabalho, tornam os nanotubos materiais ideais para emissão de campo. A emissão de campo é a emissão de elétrons a partir de um sólido sobre um campo elétrico intenso. O procedimento mais simples para criar um emissor é utilizar uma ponta estreita, normalmente construída a partir de Si ou Mo, utilizando-se procedimentos conhecidos como deposição ou desgaste anisotrópico. Os nanotubos apresentam algumas vantagens em relação ao Si e Mo, como a sua resistência

mecânica, é quimicamente inerte e pode transportar altas densidades de corrente ($\sim 10^9 \text{ A.cm}^2$).^[52]

Deste modo, os nanotubos de carbono podem ser aplicados como emissores de campo no canhão de elétrons para novas gerações de microscópios eletrônicos de varredura (SEM) e transmissão (TEM).^[53] Outras aplicações são como emissor em amplificadores de microondas de alta potência, como os klystrons^[52] e em fontes miniatura de raios-X.^[54]

Uma outra aplicação, e provavelmente a mais importante em emissão é o uso dos nanotubos em displays mostradores, conhecidos como displays de emissão de campo. Esta tecnologia surge como forte candidata a construção de mostradores de grande área, uma alternativa a outras tecnologias como os displays de cristal líquido, telas de plasma e os emissores de luz poliméricos. Os displays de emissão de campo são baseados no uso de um emissor de elétrons para cada ponto de imagem na tela mostradora (pixel). Uma representação deste sistema é mostrada na Figura 1.13, onde está ilustrado um funcionamento do tipo triodo, com cátodo, ânodo e *gate*, que ativa a emissão de elétrons levando a fluorescência da camada foto-sensível.

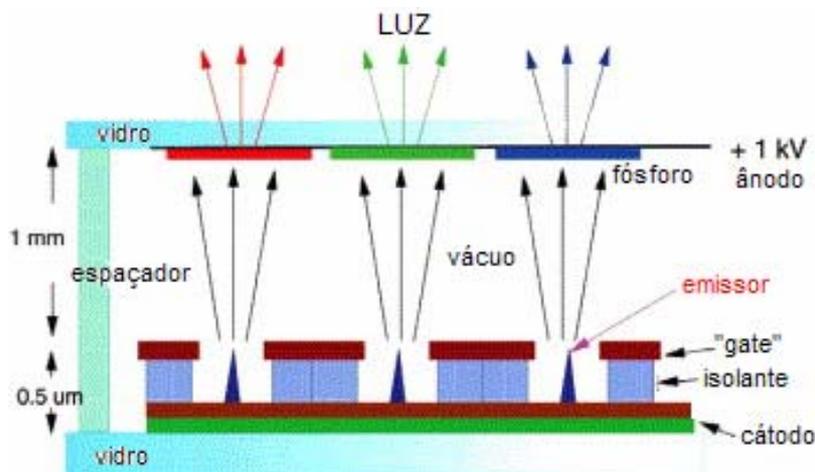


Figura 1.13. Diagrama esquemático de um display de emissão de campo do tipo triodo.

1.4.3. Eletrônica

Os nanotubos de carbono podem transportar mais corrente que qualquer metal ($10^9 - 10^{10} \text{ A.cm}^{-2}$), cerca de 1000 vezes maior que o cobre. Por este fato, tem se sugerido o uso de nanotubos como conectores em circuitos integrados.^[55]

Os nanotubos tem sido também utilizados na construção de transistores de efeito de campo, fazendo de suas propriedades eletrônicas semicondutoras. Todavia, os resultados obtidos envolvem apenas protótipos experimentais, ainda distantes de uma aplicação efetiva. Um problema que dificulta ainda este tipo de aplicação é o fato das propriedades eletrônicas e *band-gap* dos nanotubos dependerem da sua quiralidade e diâmetro. Nos processos de síntese desenvolvidos os nanotubos são obtidos numa mistura com diversos tipos de quiralidade, e conseqüentemente, características eletrônicas. Esta é uma grande desvantagem em eletrônica, pois seria necessário o crescimento extremamente seletivo de um único tipo de tubo (quiralidade e diâmetro), de maneira orientada e com rendimento próximo a 100%; um fato ainda distante da realidade.

1.4.4. Armazenagem de hidrogênio

A armazenagem de hidrogênio em nanotubos de carbono foi reportada pela primeira vez por *Dillon et al.* em 1997,^[56] mostrando evidências de que o hidrogênio se condensava em NTCPs, permitindo uma armazenagem de cerca de 5 – 10 % em massa de H₂ a temperatura ambiente. Eles sugeriram que compostos baseados em nanotubos poderiam ser efetivos na armazenagem de hidrogênio para uso em células a combustível, onde o H₂ seria armazenado no interior dos tubos.^[57] No entanto, diversos estudos posteriores demonstraram que esta capacidade de armazenamento determinada inicialmente era bastante otimista. Mais recentemente, *Kajiura et al.*,^[58] encontraram que apenas 0,43% em massa de H₂ para NTCPs purificados, e <0,04% para NTCPM.

Estes resultados bastante diferentes são atribuídos ao fato de que alguns grupos utilizaram tratamentos ultra-sônicos em equipamentos com ponta de titânio nos procedimentos de purificação. Estes tratamentos levaram a contaminação das amostras com partículas de titânio que possui a capacidade de se ligar ao hidrogênio.

As propriedades de armazenagem de H₂ em nanotubos são ainda debatidas e discutidas, mas os resultados são atualmente desanimadores.

1.4.5. Capacitores eletroquímicos

Os capacitores eletroquímicos de dupla camada ou capacitores EDC são dispositivos formados por um par de eletrodos polarizáveis, um separador e um eletrólito. A sua tensão de trabalho pode variar de 1 a 4 V dependendo do tipo de eletrólito. A capacidade é da ordem de $5 - 10 \text{ Wh.kg}^{-1}$, e a densidade de potência é de $1 - 10 \text{ kW.kg}^{-1}$.^[59] Do ponto de vista energético, os capacitores EDC podem ser caracterizados como dispositivos intermediários às baterias (alta densidade de energia) e capacitores convencionais (alta densidade de potência).

O funcionamento destes dispositivos é baseado na formação da dupla camada elétrica em eletrodos polarizados, que age como um capacitor se a diferença de potencial entre os eletrodos é menor que a necessária para decompor o eletrólito. A capacitância deste sistema é dada por $C = \epsilon A/d$, onde ϵ é a constante dielétrica, A é área superficial e d é a espessura da dupla camada elétrica. Com o uso de carbonos porosos como eletrodos, é possível obter capacitâncias muito elevadas devido a grande área superficial destes materiais e um pequeno d .

O uso de carbonos ativados em capacitores permite a construção dos chamados supercapacitores.^[60] Os nanotubos de carbono, devido a sua grande área superficial, alta condutividade, e por serem eletroquimicamente inertes, tem atraído a atenção para aplicação neste tipo de dispositivo. Utilizando-se eletrólitos aquosos a voltagem dos supercapacitores é limitada a 1,23 V, mas voltagens mais altas podem ser obtidas com o uso de eletrólitos não-aquosos, como o fluoroborato de tetraetilamônio em carbonato de propileno, obtendo supercapacitores com capacitâncias tão altas como 1000 F.

1.4.6. Células a combustível

As células a combustível tem sido nos últimos anos anunciada como a chave para a produção e economia de energia no futuro. De maneira simplificada as células a combustível podem ser vistas como dispositivos eletroquímicos para conversão de combustíveis químicos em eletricidade; essencialmente uma bateria com uma fonte externa de combustível. Estes dispositivos podem apresentar uma eficiência de

conversão de energia bastante elevada, e tem como grande vantagem o fato de não produzir quantidades significantes de poluentes.

Todas as células a combustível consistem essencialmente de quatro componentes: o eletrólito, o eletrodo de ar, o eletrodo de combustível e o separador. Duas das mais avançadas células a combustível de baixas temperaturas, são a célula de membrana de troca protônica e a célula de metanol; ambas trabalham com separadores de membrana de Nafion[®], que operam em temperaturas que raramente excedem 80 e 130 °C, respectivamente. Nestes dispositivos é necessário o uso de um eletrodo contendo um eletrocatalisador necessário para permitir uma reação eficiente de conversão a partir do combustível (normalmente hidrogênio ou metanol) e do oxidante (ar ou oxigênio). Estes eletrodos são normalmente preparados a partir de platina suportada em um carbono de elevada área superficial.

Diversos problemas estão associados ao desenvolvimento de dispositivos cada vez mais eficientes e versáteis. Uma das abordagens na solução de alguns problemas é o desenvolvimento de catalisadores, mas acredita-se que não apenas as propriedades do metal ou das ligas utilizadas exercem influência nesse processo, mas também a interação entre o suporte (carbono) e o catalisador. Nesta abordagem, o uso de diferentes suportes tem sido realizado,^[61,62] e os nanotubos de carbono aparecem como uma possibilidade a ser explorada, pois apresentam características adequadas como a condutividade eletrônica e elevada área superficial. Alguns resultados já obtidos por diversos autores revelam que o uso de nanotubos de carbono, tanto NTCPs quanto NTCPM, leva a um melhor desempenho tanto na preparação do catalisador quanto na performance da célula eletroquímica.^[63,64,65]

1.4.7. Baterias recarregáveis

Uma bateria é um dispositivo no qual é possível produzir energia elétrica a partir de reações químicas, ou seja, a energia liberada em reações químicas é diretamente convertida em eletricidade. Entre as baterias recarregáveis destacam-se as clássicas, chumbo-ácido (Pb/ácido) e níquel-cádmio (Ni/Cd), e as mais modernas, níquel-hidreto metálico (Ni/MH) e de lítio. As baterias de lítio apresentam diversas

vantagens sobre outros dispositivos utilizados atualmente; isso pode ser mais facilmente visualizado através do chamado “*gráfico de Ragone*” (Figura 1.14), que permite uma comparação entre as densidades de energia gravimétrica e volumétrica de baterias.^[66] As baterias de lítio apresentam uma performance superior às demais baterias, como uma elevada reversibilidade e ciclabilidade, um alto potencial de célula (~ 4 V), além de uma grande versatilidade permitindo o desenvolvimento de diversos tipos de dispositivos em diferentes configurações.

As baterias recarregáveis de lítio funcionam a partir de reações no estado sólido por um processo reversível de intercalação de íons lítio na estrutura dos materiais eletródicos. O eletrólito nestes dispositivos é apenas um meio para a difusão iônica, e não participa das reações de descarga/carga.

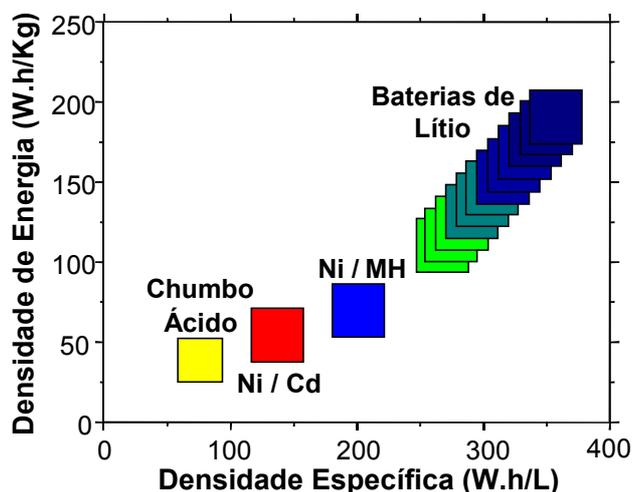


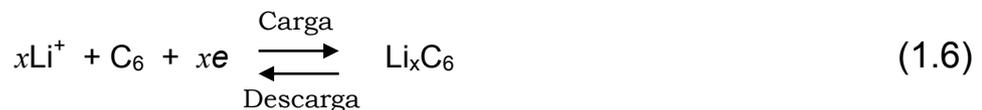
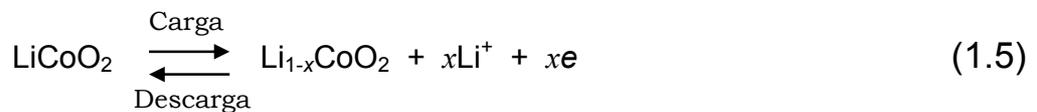
Figura 1.14. Comparação das densidades de energia gravimétrica e volumétrica de vários tipos de baterias (*gráfico de Ragone*).

Entre os materiais que podem funcionar como cátodos (eletrodos positivos) em baterias de lítio encontram-se, principalmente, os óxidos de metais de transição como o LiCoO_2 , LiNiO_2 , óxidos mistos $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$, LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , V_2O_5 , V_6O_{13} e os sulfetos metálicos como o TiS_2 , TiS_3 , MoS_2 , NbS_2 , NbSe_3 e FeS_2 .^[19] Como ânodo (eletrodo negativo), os materiais mais utilizados são as grafites, e além delas uma série de materiais carbonáceos cristalinos ou amorfos como o coque e os carbonos decorrentes de pirólise de compostos orgânicos como resinas, polímeros e diferentes

formas de biomassa. Estes materiais são baseados em estruturas de intercalação uni, bi e tri-dimensionais.

Estas baterias utilizam eletrólitos não aquosos de elevada estabilidade termodinâmica e cinética. Os eletrólitos mais utilizados são os carbonatos cíclicos como o etileno carbonato (EC) e o propileno carbonato (PC) e uma série de outros solventes orgânicos como o 1,2-dimetoxietano (DME), dimetil carbonato (DMC) e dietil carbonato (DEC).^[67] Os principais sais utilizados são LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , LiPF_6 e o LiAsF_6 ($1,0 \text{ mol.L}^{-1}$). Podem ser utilizados ainda eletrólitos sólidos ou em forma de gel, ambos materiais com elevados coeficientes de difusão de íons lítio.^[68] A maioria destes eletrólitos tem estabilidade cinética na faixa de 4.5 a 5.0 V.

Baterias de lítio comerciais utilizam como cátodo, óxidos litiados como o LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ e LiMn_2O_4 e um ânodo de grafite. Estes dispositivos onde ambos os eletrodos são formados por compostos de intercalação são conhecidos como *rocking-chair*. Um esquema simplificado do funcionamento de uma bateria de lítio é mostrado na Figura 1.15, onde as reações de carga/descarga são representadas nas equações abaixo:



O processo de carga corresponde a extração de lítio do LiCoO_2 (formando a fase $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$) e sua inserção na grafite (formando a fase Li_xC_6). A descarga é o processo inverso com a extração de lítio da grafite e reinserção no $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$.

Além de reações de intercalação (o processo mais comum observado em compostos lamelares como a grafite), a carga/descarga pode ser acompanhada por processos de formação de ligas ou compostos intermetálicos (como em ligas do tipo SnFe , SnSb e Cu_6Sn_5),⁶⁹ além de processos de “absorção” de lítio em diferentes regiões da estrutura (como em carbonos amorfos como o coque).

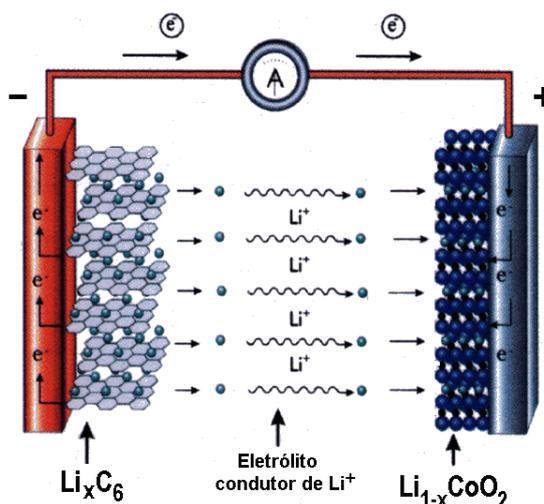


Figura 1.15. Esquema simplificado de uma bateria recarregável de íons lítio do tipo “rocking-chair”, utilizando um cátodo de LiCoO_2 e ânodo de grafite (Li_xC_6).

Como visto anteriormente os nanotubos de carbono, devido a interações do tipo van der Waals, se agrupam na forma de feixes permitindo a inserção de espécies químicas de maneira semelhante a grafite. Em um trabalho de *Che et al.*,^[70] demonstrou-se pela primeira vez a possibilidade do uso de NTCPs na armazenagem de energia em baterias de lítio. Deste então diversos trabalhos têm analisado esta possibilidade de aplicação.

1.5. OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho são constituídos essencialmente do projeto e da construção de um reator de arco de plasma para a produção de nanotubos de carbono de paredes simples (NTCPs). Do desenvolvimento de metodologias de purificação destes materiais obtidos a partir de catalisadores estudados e otimizados para obter materiais de boa qualidade. As diversas amostras de NTCPs preparadas deverão enfim ser estudadas e caracterizadas em reações eletroquímicas de inserção de íon lítio, com a finalidade de avaliar o desempenho destes materiais como possíveis candidatos a aplicação como eletrodos em baterias recarregáveis de íons lítio. Pretende-se ainda desenvolver metodologias para a obtenção de nanotubos de carbono, tanto de paredes simples (NTCPs) quanto de paredes múltiplas (NTCPM).

1.6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, *Nature* **318** (1985) 162.
- [2] S. Iijima, *Nature* **354** (1991) 56.
- [3] S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature* **363** (1993) 603.
- [4] D.S. Bethune, C.H. Kiang, M.S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, R. Beyers, *Nature* **363** (1993) 605.
- [5] Ph. Ball, *Nature* **414** (2001) 142.
- [6] P.G. Wiles, J. Abrahamson, *Carbon* **16** (1978) 341.
- [7] J.A.E. Gibson, *Nature* **359** (1992) 369.
- [8] W.R. Davis, R.J. Slawson, G.R. Rigby, *Nature* **171** (1953) 756.
- [9] R.T.K. Baker, M.A. Barber, P.S. Harris, F.S. Feates, R.J. Waite, *J. Catal.* **26** (1972) 51.
- [10] E.A. Rohlfing, D.M. Cox, A. Kaldor, *J. Chem. Phys.* **81** (1984) 3322.
- [11] H.S. Carman Jr., R.N. Compton, *J. Chem. Phys.* **98** (1993) 2473.
- [12] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press (San Diego, Boston, New York, London, Sydney, Tokyo, Toronto) 1996, Chapter XIX.
- [13] T.W. Ebbesen, *Carbon Nanotubes*, Edited by T.W. Ebbesen, CRC Press (Boca Raton, New York, London, Tokyo) 1997, Chapter I.
- [14] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, *Carbon* **33** (1995) 883.
- [15] L.F. Sun, S.S. Xie, W. Liu, W.Y. Zhou, Z.Q. Liu, D.S. Tang, G. Wang, L.X. Qian, *Nature* **403** (2000) 384.
- [16] S. Iijima, *Mater. Sci. Eng. B* **19** (1993) 172.
- [17] W. Krätschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman, *Nature* **34** (1996) 354.
- [18] T. Guo, P. Nikolaev, A.G. Rinzler, D. Tomanek, D.T. Colbert, R.E. Smalley, *J. Phys. Chem.* **99** (1995) 10694.
- [19] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y.H. Lee, S.G. Kim, A.G. Rinzler, D.T. Colbert, G.E. Scuseria, D. Tomanek, J.E. Fischer, R.E. Smalley, *Science* **273** (1996) 483.
- [20] R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, *Physical properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press (London) 1998.
- [21] M. José-Yacamán, M. Miki-Yoshida, L. Rendón, J.G. Santiesteban. *Appl. Phys. Lett.* **62** (1993) 657.

- [22] A. Chambers, C. Park, R.T.K. Baker, N.M. Rodriguez, *J. Phys. Chem. B* **102** (1998) 4253.
- [23] N.M. Rodriguez, *J. Mater. Res.* **8** (1993) 3233.
- [24] H. Dai, et al. *Chem. Phys. Lett.* **260** (1996) 471.
- [25] H.M. Cheng, et al., *Chem. Phys. Lett.* **289** (1998) 602.
- [26] B.C. Satishkumar, et al., *Chem. Phys. Lett.* **293** (1998) 47.
- [27] J.H. Hafner, et al., *Chem. Phys. Lett.* **296** (1998) 195.
- [28] J. Kong, et al., *Chem. Phys. Lett.* **292** (1998) 567.
- [29] Ph. Mauron, Ch. Emmenegger, A. Züttel, Ch. Nützenadel, P. Sudan, L. Schlapbach, *Carbon* **40** (2002) 1339.
- [30] M. Yudasaka, R. Kikuchi, Y. Ohki, E. Ota, S. Yoshimura, *Appl. Phys. Lett.* **70** (1997) 1817.
- [31] H. Ago, T. Komatsu, S. Ohshima, Y. Kuriki, M. Yumura, *App. Phys. Lett.* **77** (2000) 79.
- [32] G.G. Tibbetts, C.A. Bernardo, D.W. Gorkiewicz, R.L. Alig, *Carbon* **32** (1994) 569.
- [33] G.G. Tibbetts, D.W. Gorkiewicz, R.L. Alig, *Carbon* **31** (1993) 809.
- [34] H.W. Zhu, C.L. Xu, D.H. Wu, B.Q. Wei, R. Vajtai, P.M. Ajayan, *Science* **296** (2002) 884.
- [35] B.C. Satishkumar, A. Govindaraj, R. Sen, C.N.R. Rao, *Chem. Phys. Lett.* **293** (1998) 47.
- [36] P. Nikolaev, M.J. Bronikowski, R.K. Bradley, F. Rohmund, D.T. Colbert, K.A. Smith, R.E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **313** (1999) 91.
- [37] M.J. Bronikowski, P.A. Willis, A. Peter, D.T. Colbert, K.A. Smith, R.E. Smalley, *J. Vac. Sci. & Tech. A* **19** (2001).
- [38] O.M. Kuttel, O. Groening, C. Emmenegger, L. Schlapbach, *Appl. Phys. Lett.* **73** (1998) 2113.
- [39] M.D. Diener, N. Nicholson, J.M. Alford, *J. Phys. Chem. B* **104** (2000) 9615.
- [40] W. Vander, L. Randall, L.J. Hall, G.M. Berger, *J. Phys. Chem. B*, **106** (2002) 51.
- [41] T. Guillard, S. Cetout, G. Flamant, D. Laplaze, *J. Mat. Sci.* **35** (2000) 419.
- [42] W.K. Hsu, *Nature* **377** (1995) 687.
- [43] R.C. Haddon, *Science* **261** (1993) 1545.
- [44] S. Niyogi, M.A. Hamon, H. Hu, B. Zhao, P. Bhowmik, R. Sen, M.E. Itkis, R.C. Haddon, *Acc. Chem. Res.* **35** (2002) 1105.
- [45] R. Taylor, D.M.R. Walton, *Nature* **363** (1993) 685.
- [46] D. Srivastava, D.W. Brenner, J.D. Schall, K.D. Ausman, M. Yu, M.S. Ruoff, *J. Phys. Chem. B* **103** (1999) 4330.

- [47] R.C. Haddon, G.E. Scuseria, R.E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **272** (1997) 38.
- [48] M.A. Hamon, M.E. Itkis, S. Niyogi, R.C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.* **123** (2001) 11293.
- [49] R. H. Baughman, et al., *Science* **297** (2002) 787.
- [50] M.F. Yu, et al., *Phys. Rev. Lett.* **84** (2000) 5552.
- [51] M. Cadek, et al., *Nano Lett.* **4** (2004) 353.
- [52] W.I. Milne, et al., *J. Mater. Chem.* **14** (2004) 933.
- [53] N. de Jonge, et al., *Nature* **420** (2002) 393.
- [54] G.Z. Yue, et al., *Appl. Phys. Lett.* **81** (2000) 355.
- [55] A. P. Graham, et al., *Diamond Relat. Mater.* **13** (2004) 1296.
- [56] A. Dillon, K.M. Jones, T. Bekkedahl, C. Kiang, D. Bethune, and M. Heben, *Nature* **386** (1997) 377.
- [57] M. Heben, A. Dillon, *Science* **287** (2000) 593.
- [58] H. Kajjura, S. Tsutsui, K. Kadono, M. Kakuta, M. Ata, and Y. Murakami, *Appl. Phys. Lett.* **82** (2003) 1105.
- [59] G. Pistoia (editor), *Lithium Batteries: New Materials, Developments and Perspectives*, Industrial Chemistry Library – vol. 5, Elsevier Science B.V., Amsterdam, 1994.
- [60] Ch. Emmenegger, et al., *J. Power Sources* **124** (2003) 321.
- [61] S.H. Joo, S.J. Choi, I. Oh, J. Kwak, Z. Liu, O. Terasaki, et al., *Nature* **412** (2001) 169.
- [62] C.A. Bessel, K. Laubernds, N.M. Rodriguez, *J. Phys. Chem. B* **105** (2001) 1115.
- [63] W.Z. Li, C.H. Liang, J.S. Qiu, W.J. Zhou, H.M. Han, et al., *Carbon* **40** (2002) 791.
- [64] W.Z. Li, C.H. Liang, W.J. Zhou, J.S. Qiu, Z.H. Zhou, G.Q. Sun, et al., *J. Phys. Chem. B* **107** (2003) 6292.
- [65] M. do Carmo, V.A. Paganin, J.M. Rosolen, E.R. Gonzalez, *J. Power Sources* **142** (2005) 169.
- [66] B. Scrosati, *La Chimica e l'Industria* **79** (1997) 463.
- [67] J.J. Lagowski, *The Chemistry of Nonaqueous Solvents*, Academic Press, New York, 1976.
- [68] M. Armand, J.Y. Sanches e M Gauthier, *Polymeric Materials for Lithium Batteries*, em *Electrochemistry of Novel Materials*, ed. J. Lipkowski e P.N. Ross, VCH Publishers, NY, 1994.
- [69] R. Benedek, M.M. Thackeray, *J. Power Sources* **110** (2002) 406.
- [70] G.L. Che, B.B. Lakshmi, E.R. Fisher, C.R. Martin, *Nature* **393** (1998) 346.

“Nada é tão maravilhoso para ser verdade se está consistente com as leis da natureza.”

Michael Faraday (1791 – 1867)

2

Métodos de investigação

Serão apresentadas aqui as técnicas e métodos de investigação utilizadas na análise e caracterização dos materiais preparados, assim como, quando conveniente, as condições empregadas nas caracterizações. Será feito ainda um breve comentário sobre as técnicas de maior importância e sua aplicação no estudo de nanotubos de carbono.

2.1. MICROSCOPIA ELETRÔNICA

As técnicas de microscopia eletrônica são essencialmente uma das mais importantes ferramentas para o estudo e caracterização dos nanotubos de carbono (juntamente com a espectroscopia Raman). A microscopia eletrônica é uma ferramenta conclusiva para o estudo da pureza de uma amostra e das características dos nanotubos, como o seu comprimento, diâmetro, integridade estrutural, organização e distribuição. Nenhuma outra técnica permite um estudo tão abrangente e conclusivo sobre as propriedades e características estruturais dos nanotubos de carbono.

Para o estudo dos materiais preparados neste trabalho, utilizou-se a infraestrutura disponível no Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME) do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) localizado em Campinas / SP. O LME é um laboratório aberto que permite ao usuário, após treinamento adequado fornecido pela instituição, o uso de toda a infra-estrutura de preparação e observação de amostras.

Esta infra-estrutura foi assim de enorme importância e essencial ao desenvolvimento deste trabalho.

2.1.1. Microscopia eletrônica de transmissão (HRTEM)

Utilizou-se neste estudo um Microscópio Eletrônico de Transmissão de alta resolução (HRTEM), JEOL – mod. JEM 3010 URP, operando em 300 KV com resolução pontual de 0,17 nm e equipado com um detector de raios-X para nano-análises (EDS). A caracterização das amostras por HRTEM (*High Resolution Transmission Electron Microscopy*) foi realizada utilizando-se grades de cobre (300 mesh) recobertas com filme de carbono do tipo *lacey-carbon* e Formvar (*Pelco International Inc.*). A preparação consistiu em dispersar uma pequena quantidade de amostra em isopropanol por 20 minutos em agitação ultra-sônica. Após este processo uma pequena alíquota foi recolhida da fração sobrenadante e uma gota foi depositada sobre a grade.

A técnica de HRTEM é uma das mais importantes ferramentas de caracterização dos nanotubos de carbono, e fornece as principais evidências para a estrutura tubular destes materiais, uma vez que é possível observar os nanotubos de carbono na forma de linhas paralelas formadas devido a passagem do feixe de elétrons pelos nanotubos. Os nanotubos são observados de maneira semelhante a um corte longitudinal das nanoestruturas.

A observação dos nanotubos, principalmente os NTCPS, por HRTEM é um procedimento relativamente difícil uma vez que eles são bastante susceptíveis a danos estruturais causados pelo feixe de elétrons de 300 kV. No entanto, com um certo domínio da técnica e alguma prática é possível a obtenção de imagens de NTCPS com alta resolução.

2.1.2. Microscopia eletrônica de varredura (SEM – FEG)

Utilizou-se neste estudo um Microscópio Eletrônico de Varredura de alta resolução do tipo “*Field Emission Gun*” (SEM – FEG), JEOL – mod. JSM 6330F, operando entre 0,1 KV a 25 KV.

As amostras foram preparadas em substratos cilíndricos de alumínio utilizando-se cola de prata para fixação do material na superfície.

2.2. ESPECTROSCOPIA RAMAN

A espectroscopia Raman é uma técnica poderosa para identificar e determinar o grau de pureza de amostras com nanotubos de carbono, assim se obter estimativas sobre o diâmetro dos NTCPS. Bandas intensas e bastantes características dos diferentes compostos de carbono sp^2 permitem identificar a presença dos NTCPS e impurezas como partículas de grafite e carbonos amorfos.^[1,2,3] Um outro fato que contribui na caracterização dos NTCPS por Raman é a estrutura eletrônica bastante característica destes materiais que leva a um comportamento ressonante das transições eletrônicas com a energia do laser de excitação utilizado.^[4,5] Este fato permite que a natureza semicondutora ou metálica dos nanotubos possa ser distinguida, devido as suas condições ressonantes serem significativamente diferentes. Uma outra ferramenta utilizada é o uso da radiação de laser polarizado, que provoca uma variação nas intensidades relativas e polarização dos modos, permitindo se estimar a orientação dos tubos na amostra. Desta maneira as propriedades mecânicas dos NTCPS podem também ser investigadas. A técnica de espectroscopia Raman é assim uma poderosa ferramenta para o estudo, principalmente, de NTCPS; sendo que para os NTCPM menos informações podem ser obtidas sobre as características dos materiais. Pelo perfil de excitação Raman para algumas bandas ressonantes consegue-se uma fácil indicação da presença de NTCPS na amostra estudada além do grau de pureza do material.

O espectro Raman característico de amostras de NTCPS é formado pelas bandas atribuídas aos modos radiais de respiração, a banda-*D*, a banda tangencial de primeira-ordem e pelas bandas de segunda-ordem que envolve os modos de combinação e “*overtones*”.

Os modos de respiração se localizam na região de $150 - 200 \text{ cm}^{-1}$, e fornecem informações sobre o diâmetro dos NTPS devido a sua frequência ser inversamente proporcional ao diâmetro.

Na região entre $1280 - 1330 \text{ cm}^{-1}$ encontra-se a chamada banda-*D* que é geralmente atribuída a presença de carbonos desordenados ou pequenos cristaltos de carbono sp^2 presentes na amostra. Esta banda pode também ser observada em amostras formadas por nanotubos de carbono ricos em defeitos ou com forte

desordem molecular. Resultados teóricos e experimentais têm demonstrado que os NTPS tem uma contribuição extremamente pequena nesta região, e deste modo a banda-*D* pode ser utilizada para estimar a pureza da amostra.

A banda tangencial se localiza na região entre 1500 – 1600 cm^{-1} e é chamada de banda-*G*; em analogia com as bandas observadas na grafite. Esta banda se origina a partir do desdobramento do modo vibracional E_{2g} da grafite, como consequência das alterações nas ligações C–C devido a existência da curvatura na camada grafítica. A banda-*G* é característica do espalhamento Raman em NTCPS, e é fracamente dependente do diâmetro e da helicidade destas estruturas.

A razão das intensidades das bandas *G* e *D*, ou seja I_G/I_D , tem sido utilizada como uma indicação do conteúdo de NTPS na amostra; pois este valor aumenta com o aumento do conteúdo de nanotubos.

Observa-se também uma banda na região entre 2540 – 2620 cm^{-1} , que é chamada de banda-*G'*. Esta banda é um “*overtone*” da banda-*D*, e sua presença em carbonos sp^2 tem sido explicada a partir de um forte acoplamento entre elétrons e fônons. A banda-*G'* é normalmente encontrada numa frequência duas vezes maior que a banda-*D* e é observada tanto em sistemas grafíticos quanto em NTCPS, mas com diferenças consideráveis. Por exemplo, em amostras de NTCPS submetidas a uma excitação de 1,96 eV a banda-*G'* ocorre entre 2600 – 2620 cm^{-1} , com uma largura de banda de aproximadamente 80 cm^{-1} . Já em sistemas grafíticos desordenados a banda-*G'* ocorre em frequências mais altas, 2650 – 2660 cm^{-1} , e com uma maior largura de banda ($> 100 \text{ cm}^{-1}$). Algumas outras bandas de pequena intensidade, vizinhas a banda-*G'*, podem ser mais um indicativo da presença de NTCPS. Próximo a 2445 cm^{-1} ocorre uma banda bastante evidente em amostras com NTCPS, mas dificilmente observada na grafite nanocristalina. Uma outra banda em aproximadamente 2890 cm^{-1} é geralmente observada na grafite nanocristalina e não em amostras de NTCPS.

As bandas de combinação são também características de NTCPS e ocorrem em aproximadamente 1740 cm^{-1} e na região entre 1860 – 1925 cm^{-1} . Em particular, a banda de segunda-ordem próxima a 1740 cm^{-1} é atribuída a combinação entre a banda de 1540 cm^{-1} e ao modo em 190 cm^{-1} .

A caracterização das amostras pela técnica de espectroscopia Raman foram realizadas em dois equipamentos diferentes. Um deles é um sistema *Microprobe, ISA – Jobin Yvon - mod. Labram*, equipado com um detector CCD. Os espectros foram coletados utilizando-se um laser He-Ne com emissão em 632,8 nm (1,96 eV) e potência nominal de 20 mW. Outro sistema é o equipamento *Jobin-Yvon T64000* equipado com microscópio *Olympus*, onde se utilizou uma excitação de 514.5 nm (2,41 eV) com uma potência média de 30 mW e referências de Si (521.25 cm^{-1}) e Hg (1122.57 cm^{-1}).

2.3. ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO

As análises dos materiais utilizando adsorção de nitrogênio foram realizadas em um equipamento NOVA 1200 da *Quantachrome Corporation*. Utilizou-se nitrogênio de alta pureza como adsorbato e nitrogênio líquido como banho refrigerante. As amostras analisadas foram previamente submetidas a aquecimento ($150 \text{ }^\circ\text{C}$) sob vácuo por 3 horas. O tratamento dos dados obtidos foi feito utilizando-se o software, *NOVA Gás Sorption Analyser - versão 5.01*. Os resultados de adsorção de nitrogênio obtidos foram analisados a partir das isotermas de adsorção, pelo método BET, e pelo método $-t$ (t - plot).

2.4. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (FTIR)

Os espectros de infravermelho obtidos a partir das amostras preparadas neste trabalho foram realizados no modo de transmissão utilizando-se um espectrômetro *Nicolet 5ZDX*, com 64 varreduras em resolução de 2 cm^{-1} , abrangendo a faixa de comprimento de onda de $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ (*beam-splitter* de KBr). Os espectros coletados utilizando-se duas metodologias diferentes, estabelecidas em função das características da amostra. Utilizou-se o método das pastilhas de KBr, onde uma pequena quantidade da amostra misturada a brometo de potássio (KBr) é triturada utilizando-se um almofariz de ágata. Pastilhas desta mistura foram obtidas utilizando-se um pastilhador com 12.0 mm de diâmetro e uma pressão de 10^7 Pa . As análises foram padronizadas utilizando-se sempre a mesma proporção amostra/KBr e a mesma massa de mistura no pastilhador. Outras análises foram realizadas

utilizando-se o método de reflexão total atenuada (FTIR – ATR), onde foi utilizado um acessório ATR (*Attenuated Total Reflectance*) da *Janos Technology Inc.*, com um cristal de KRS-5 (Bromo-Iodeto de tálio).

2.5. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Os espectros de difração de raios-x apresentados neste trabalho foram obtidos em um Difratorômetro de Raios-X - Siemens D-5005, com monocromador de grafite e radiação CuK_α . Os espectros foram coletados um passo de 0.02° com 5.0 segundos de integração. Os valores de 2Θ utilizados na varredura foram de 10° – 90° . As amostras foram preparadas, para a obtenção dos espectros, em substratos de vidro.

2.6. ANÁLISES TÉRMICAS

Na caracterização por análise térmica dos materiais utilizaram-se as técnicas de análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DTA). Estas análises foram realizadas em atmosfera de ar sintético com uma velocidade de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Foram utilizados neste estudo os equipamentos Shimadzu TG-50 (análise termogravimétrica) e DTA-50 (análise térmica diferencial).

2.7. TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS

As caracterizações eletroquímicas foram realizadas utilizando-se celas eletroquímicas de três eletrodos, sendo eles o eletrodo de trabalho, contra eletrodo ou auxiliar (lítio metálico) e eletrodo de referência (lítio metálico). Os experimentos foram realizados em celas eletroquímicas construídas em PVC ou teflon e aço inoxidável, sendo completamente selada, após o fechamento, através do uso de anéis O-rings de viton[®]. A montagem da cela eletroquímica para os experimentos envolve ainda a utilização de separadores do tipo Celgard[®] 2400 (*Hoescht Group – Celgard*). Estes separadores são membranas microporosas de polipropileno com características hidrofóbicas, que tem como finalidade servir de isolante elétrico entre

os eletrodos, e permitir, devido a sua estrutura microporosa, a penetração do eletrólito e a difusão iônica.

Devido a utilização de eletrodos de lítio metálico a montagem das células e realização dos experimentos eletroquímicos são realizados dentro de câmaras secas (*Glove Box – Mbraun, Lab Master 100*) com atmosfera de argônio e concentração de água menor que 3 ppm.

O eletrólito utilizado neste trabalho foi a mistura EC/DMC (carbonato de etileno / carbonato de dimetileno) na proporção 1:1 em massa, adicionada de LiPF_6 ou LiClO_4 na concentração de $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ (*Merck – Selectipur[®], battery electrolyte*).

Para a caracterização eletroquímica dos eletrodos foram empregadas as técnicas: voltametrias cíclicas, curvas de carga / descarga (cronopotenciometria), curvas de capacidade diferencial e a técnica da titulação galvanostática intermitente (GITT).

2.7.1. Voltametria cíclica

A voltametria cíclica é uma das técnicas mais convencionais de caracterização eletroquímica, sendo a mais versátil técnica eletroanalítica para estudo de espécies eletroativas. Utilizada na eletroquímica de estado sólido, a voltametria cíclica permite a observação dos processos de oxidação e redução que ocorrem nos sítios localizados na estrutura do material eletroquimicamente ativo do eletrodo. Nas reações de eletrointercalação, os processos de oxidação e redução correspondem respectivamente, às reações de extração e inserção de íons lítio na estrutura dos materiais utilizados na preparação dos eletrodos.

A difusão e migração iônica no interior da estrutura do eletrodo são processos mais lentos que os normalmente encontrados em líquidos. Por esta razão as voltametrias são realizadas preferencialmente em velocidades de varredura relativamente baixas. Os experimentos de voltametria cíclica foram realizados utilizando-se um potenciostato/galvanostato *PAR - EG&G Instruments*, modelo 362, com varreduras de potencial de $100 \mu\text{V.s}^{-1}$ a 1.0 mV.s^{-1} .

2.7.2. Curvas de carga/descarga

Esta técnica é bastante utilizada na caracterização eletroquímica de protótipos de baterias recarregáveis, sendo ela importante para a determinação das capacidades energéticas e reversibilidade do sistema. Esta técnica é realizada em condições cronopotenciométricas, ou seja, utilizando uma corrente constante. O método consiste em se aplicar na célula eletroquímica uma corrente constante, registrando-se o potencial dentro de limites pré-estabelecidos. Deste modo, realiza-se um processo cíclico de oxidação e redução dos eletrodos (inserção e extração de íons lítio). Controlando-se a faixa de potencial durante os ciclos, controla-se a quantidade de lítio inserido e extraído no eletrodo.

A curva obtida na forma de Potencial vs. Tempo, é então convertida para a curva de capacidade específica, dada em mA.h.g⁻¹, através do produto entre o tempo (em horas) e a corrente aplicada ao sistema (em mA), e da razão com a massa de material eletroquimicamente ativa no eletrodo (em gramas). Esta curva fornece a capacidade específica do eletrodo durante vários ciclos, onde a bateria de lítio é carregada e descarregada repetidas vezes.

Esta curva de carga/descarga pode ainda ser convertida para uma curva da quantidade lítio nominal inserido/extraído no eletrodo em função do potencial aplicado ao sistema. Este cálculo é baseado nas leis de Faraday e pode ser realizado sabendo-se a relação entre o número de moles de lítio reduzido ou oxidado e a carga aplicada ao sistema. A determinação desta quantidade de lítio no eletrodo pode ser realizada através da equação 2.1:

$$\delta = \frac{i_{(A)} \cdot t_{(s)} \cdot M}{m_{(g)} \cdot F} \quad (2.1)$$

onde, δ é a quantidade de lítio inserido ou desinserido no eletrodo, i é a corrente aplicada ao sistema em ampéres, t é o tempo gasto no processo de inserção ou desinserção em segundos, M é a massa molecular do material eletroquimicamente ativo, F é a constante de Faraday (96487 C) e m é a massa de material eletroquimicamente ativo no eletrodo em gramas.

Utilizou-se nestas análises um equipamento multicanal *MacPile II* da *BioLogic*.

2.7.3. Curvas de capacidade diferencial

As curvas de capacidade diferencial (dQ / dV) permitem uma melhor visualização dos processos reacionais que ocorrem durante os ciclos de carga e descarga de um material através de formação de picos; de modo semelhante a uma voltametria cíclica.^[6, 7, 8] Estas curvas são obtidas realizando-se a primeira derivada de uma curva de Carga (Q) vs. Potencial (V), obtida com uma baixa densidade de corrente. A construção desta curva é feita a partir das curvas de carga/descarga onde as escalas de tempo são convertidas para carga (Q) multiplicando-se pela corrente aplicada ao sistema ($Q = i \cdot t$).

2.7.4. Técnica de titulação galvanostática intermitente (GITT)

A GITT (*galvanostatic intermittent titration technique*) foi desenvolvida na década de 70 por *Weppner e Huggins*,^[9, 10] sendo largamente utilizada no estudo de compostos empregados no desenvolvimento de baterias recarregáveis de íons lítio. Ela permite a obtenção de diversos parâmetros termodinâmicos e cinéticos, e é baseada num processo de aplicação de pulsos de corrente constante, seguidos por um processo de relaxação. Ela combina assim uma titulação coulométrica com medidas de relaxação eletroquímica.

O experimento foi realizado no equipamento multicanal *MacPile II (BioLogic)* em condições galvanostáticas. Na Figura 2.1 é mostrada uma representação gráfica do procedimento utilizado na realização do experimento.

A cela eletroquímica é polarizada e mantida em circuito aberto, alternadamente e repetidas vezes, até a inserção ou desinserção da concentração desejada de lítio.

A partir da curva obtida é possível a partir dos modelos e equações desenvolvidas por pelos autores da técnica, calcular parâmetros cinéticos e termodinâmicos, como coeficientes de difusão e o fator termodinâmico, ou fator Wagner.

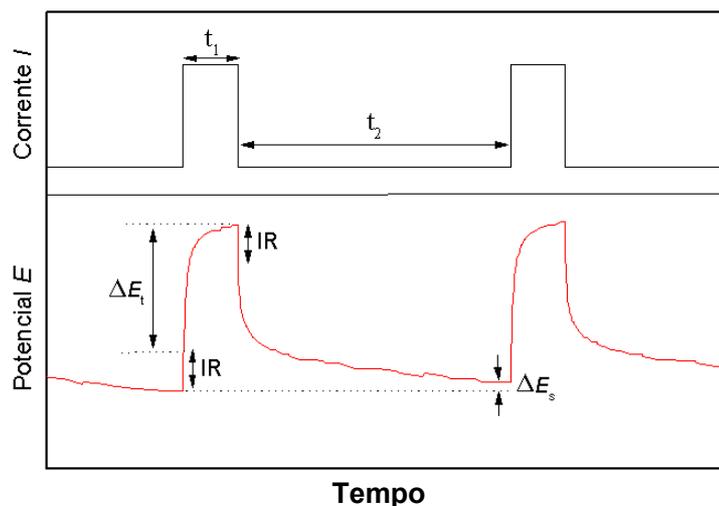


Figura 2.1. Ilustração da técnica GITT. Uma corrente de polarização é aplicada sucessivamente promovendo uma inserção ou desinserção de pequenas frações de lítio no eletrodo (titulação). Após cada pulso de corrente por um tempo t_1 , o sistema permanece em circuito aberto em relaxação por um tempo t_2 . Na figura, t_1 = tempo de polarização, t_2 = tempo de relaxação, IR é a queda ôhmica no início do pulso de corrente e no início da relaxação, ΔE_s é a diferença entre o potencial inicial e o potencial após o período de relaxação (a variação **real** de potencial provocada pela corrente aplicada) e ΔE_t é a diferença de potencial entre o final da relaxação (desconsiderando-se a queda ôhmica IR) e o instante final de polarização.

2.8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] R.A. Jishi, L. Venkataraman, M.S. Dresselhaus, *Chem. Phys. Lett.* **209** (1993) 77.
- [2] R.A. Jishi, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **47** (1993) 16671.
- [3] P.C. Eklund, J.M. Holden, R.A. Jishi, *Carbon* **33** (1995) 959.
- [4] M.A. Pimenta, A. Marucci, S.D.M. Brown, et. al., *J. Mater. Res.* **13** (1998) 2396.
- [5] S.D.M. Brown, P. Corio, A. Marucci, M.A. Pimenta, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, *Phys. Rev. Lett.* **61** (2000) 7734.
- [6] L. Balewski, J.P. Brenet, *Electrochem. Tech.* **5** (1967) 527.
- [7] C.R.A. Clauss, H.E.L.G. Schweigart, *J. Electrochem. Soc.* **123** (1976) 951.
- [8] T.R. Jow, L.W. Shacklette, *J. Electrochem. Soc.*, **136** (1989) 1.
- [9] W. Weppner, R.A. Huggins, *J. Sol. State Chem.* **22** (1977) 297.
- [10] W. Weppner, A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.* **124** (1977) 1569.

“A criação mais nobre de Deus é o homem, e a criação mais nobre do homem é o conhecimento do universo de Deus.”

Michael Faraday (1791 – 1867)

3

Preparação dos NTCPS

(Nanotubos de Carbono de Parede Simples)

No momento em que se iniciou este trabalho a preparação de nanotubos de carbono de paredes simples (NTCPS) era realizada principalmente através dos métodos de arco elétrico e vaporização a laser, e iniciava-se um estudo de preparação pelo método de CVD. O método a laser é um método de custo elevado que permite a obtenção apenas de pequenas quantidades de NTCPS, com uma baixa velocidade de produção, além de produzir um material de difícil purificação devido a formação de grande quantidade de impurezas formadas por partículas metálicas de catalisador recobertas por camadas grafiticas (“cages”). O método de CVD era ainda pouco desenvolvido para a preparação de NTCPS e permitia a obtenção apenas de pequenas quantidades de material. Deste modo optou-se pelo método de arco, que é um método de custo relativamente baixo e permite a produção de grandes quantidades de NTCPS. Deste modo o objetivo inicial deste trabalho, consistiu no projeto e construção de um reator de arco adequado a produção dos NTCPS.

Deve-se destacar que este esforço para desenvolver equipamentos e metodologias de preparação de NTCPS no Brasil é de grande importância uma vez que empresas estrangeiras têm imposto barreiras e mesmo evitado a exportação deste tipo de material devido a políticas governamentais internas.

3.1. PROJETO E CONSTRUÇÃO DO REATOR DE ARCO

O princípio de funcionamento deste tipo de sistema é relativamente simples. Ele vem sendo utilizado a bastante tempo para a produção de fulerenos,^[1] e levou em 1991 a descoberta e observação dos primeiros nanotubos de carbono (NTC) por S. Iijima,^[2] que estudava o produto resultante da preparação de fulerenos. O sistema consiste basicamente em uma câmara hermeticamente fechada, onde se tem uma atmosfera de gás inerte (He, Ar, etc) e dois eletrodos de grafite de alta pureza. Estes eletrodos são submetidos a uma diferença de potencial de 20 a 40 V com uma corrente de 50 a 200 A. O toque e posterior afastamento dos eletrodos leva a formação de um arco de plasma. O plasma é constituído por uma nuvem de íons e elétrons formados a partir do carbono e promovido pela energia elétrica fornecida ao sistema. A temperatura deste plasma pode chegar a aproximadamente 3500 °C, levando a uma sublimação do ânodo de grafite, que é assim consumido durante o processo originando os diversos produtos, cujas proporções dependem dos diversos parâmetros experimentais. Devido a este consumo do ânodo de grafite durante a preparação é necessário o uso de um sistema que permita um deslocamento linear de pelo menos um dos eletrodos, permitindo assim que a distância entre eles seja mantida constante. Este fator é de grande importância, pois esta distância ou separação determina o potencial do sistema. Uma separação de aproximadamente 1 – 2 mm leva a um potencial de 20 – 30 V.

O projeto deste tipo de equipamento, não constitui uma tarefa relativamente fácil, pois diversos aspectos técnicos precisam ser considerados assim como os materiais disponíveis comercialmente, que determinam as dimensões finais das diversas partes do equipamento. Devido às elevadas temperaturas atingidas no equipamento, foi necessário o uso de um sistema para resfriamento das partes submetidas a um maior aquecimento. Isso foi feito através da circulação de água pelo equipamento. Deste modo foi projetado e construído um sistema que foi sendo ligeiramente modificado e aperfeiçoado durante o desenvolvimento deste trabalho, aonde se chegou a um reator bastante adequado a preparação dos NTCPS. Este reator apresenta algumas vantagens em relação a alguns modelos publicados por outros autores.^[3,4] Ele foi construído de maneira que permita uma fácil modificação e

possíveis alterações na estrutura e modo de funcionamento, além de apresentar as paredes em vidro, o que permite um maior controle do experimento nos instantes iniciais do processo de preparação dos materiais. Este tipo de modelo foi inicialmente proposto por *Luengo et al.*^[5] para o crescimento de fulerenos e posteriormente adaptado para nanotubos. No entanto, algumas modificações foram feitas para otimizar seu desempenho, inclusive a automatização no deslocamento do cátodo.

Na Figura 3.1, está ilustrado o reator na sua última versão, onde estão representadas esquematicamente as principais partes que constituem o reator. Ele é constituído basicamente de uma base (disco) de aço de $\varnothing 280$ mm, um disco superior de alumínio com $\varnothing 280$ mm e um tubo de vidro Pirex[®] com $\varnothing_{\text{ext}} 215$ mm, parede de 7 mm e 260 mm de altura. Os discos são conectados ao tubo de vidro com anéis O-ring, para vedação, e fixados com hastes de fenolite.

O sistema possui ainda internamente uma base de cobre onde é fixado o ânodo de grafite (eletrodo precursor). Esta base possui refrigeração interna, mediante circulação de água. Nesta base está adaptado um outro tubo de vidro Pirex[®] que funciona como coletor do material produzido durante o processo de preparação.

Na extremidade superior do reator está o eletrodo móvel. Ele é formado por um tubo de aço polido que passa através de um sistema com anéis O-rings para vedação é refrigerado com a circulação de água. Na extremidade interna deste tubo está adaptado um tarugo de grafite de alta pureza, que funciona como cátodo (grafite R-4550, *SGL Carbon Group*). Há ainda uma saída lateral para vácuo no sistema de vedação do eletrodo móvel. Na base do reator está conectado um detector para alto vácuo (*Pirani – Cole Parmer*) de 0 – 2000 mtorr, e uma conexão para a linha de vácuo e gás, onde se faz o controle do vácuo na câmara e a injeção e controle da pressão do gás inerte. Este sistema para controle do vácuo e entrada do gás esta representado na Figura 3.2, onde estão as válvulas para vácuo, bomba de vácuo, válvulas para injeção de gás inerte e ar atmosférico (válvulas do tipo agulha) e o vacuômetro (*Bourdon – Record*) para controle da pressão de gás inerte injetado.

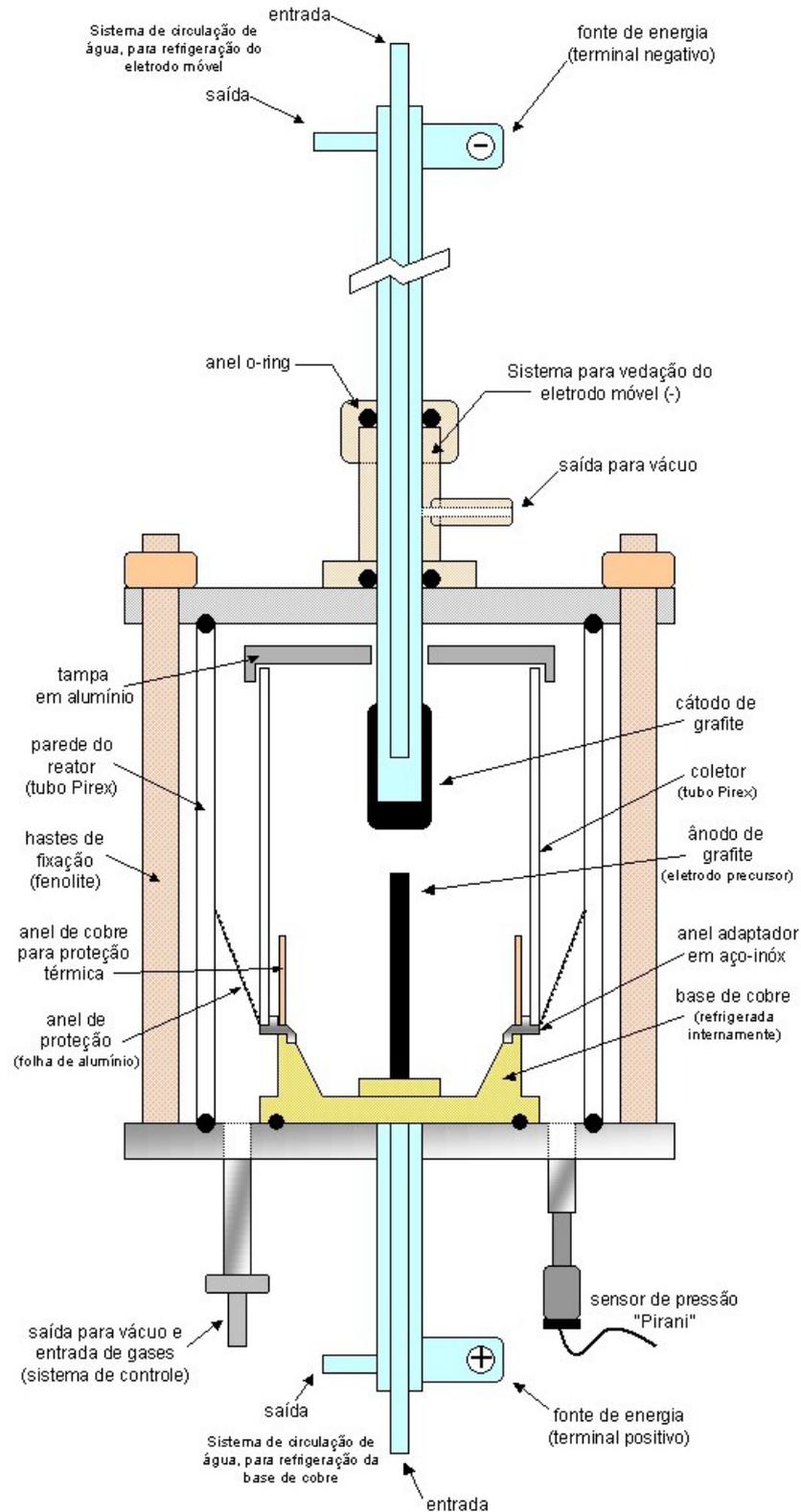


Figura 3.1. Ilustração representativa do reator construído para a preparação de NTCPS.

Devido a necessidade de um deslocamento constante do cátodo durante o processo de síntese foi construído também um sistema para deslocamento automático do eletrodo móvel. Este deslocamento que inicialmente era realizado manualmente se mostrou bastante incômodo, além de não permitir uma perfeita reprodutibilidade nas preparações. Deste modo, o sistema foi construído a partir de um motor de 12 VCC acoplado a uma caixa de redução para 120 RPM (*Motron*). Projetou-se um sistema formado por um eixo com rosca que acoplado ao motor e ao eletrodo permite um deslocamento linear com velocidade controlável. Este sistema se destaca pela sua simplicidade, baixo custo para construção e perfeita funcionabilidade. Para o ajuste de velocidade do motor projetou-se um sistema eletrônico com controle do tipo PWM, onde os valores de alguns componentes foram otimizados para que o ajuste se adequasse às velocidades desejadas.

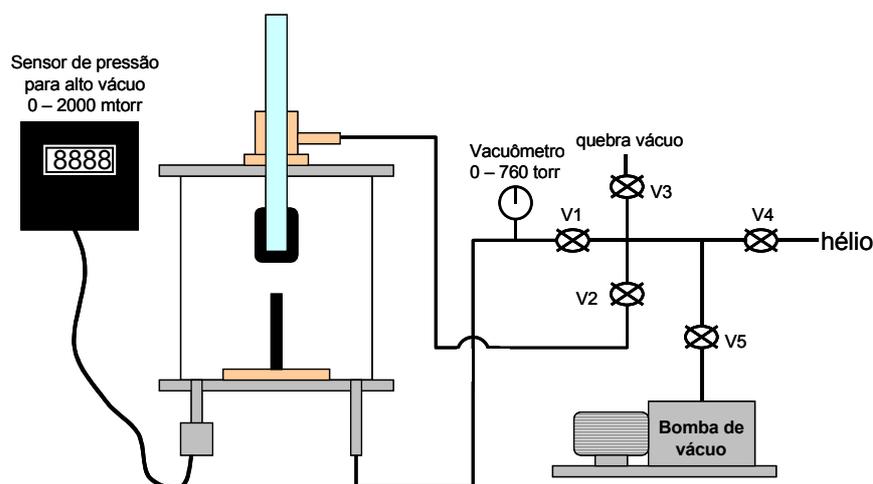


Figura 3.2. Ilustração representativa das conexões para vácuo e gás, utilizadas na construção do reator de plasma para a preparação de nanotubos de carbono. V1 - válvula da câmara do reator, V2 - válvula do sistema de vedação do eletrodo móvel, V3 - válvula quebra vácuo (válvula agulha), V4 - válvula para injeção de gás inerte (válvula agulha) e V5 - válvula da bomba de vácuo.

Como fonte de corrente constante, utilizou-se uma retificadora ESAB, modelo LHI 425, capaz de fornecer corrente contínua e constante ajustável até 400 A. Foi ainda utilizado um multímetro (*Minipa ET-2040*), com a chave posicionada para leitura de potencial CC, conectado aos eletrodos, cátodo e ânodo, permitindo assim

um controle do potencial entre os eletrodos durante a síntese. Na Figura 3.3 é mostrada uma foto do reator em sua versão final.



Figura 3.3. Foto do reator de arco construído para a preparação de NTCPS.

3.2. PROCEDIMENTOS PARA PREPARAÇÃO DOS NTCPS

A preparação dos nanotubos de carbono de parede simples (NTCPS) no reator de arco envolve a vaporização de um eletrodo de grafite de alta pureza (ânodo) adicionado de um catalisador metálico.^[6,7] Para este processo foram utilizados eletrodos de grafite (R-4550, *SGL Carbon Group*) com 6.0 mm de diâmetro e 100 mm de comprimento. Para a incorporação dos catalisadores aos eletrodos de grafite, eles foram perfurados internamente. Em um torno mecânico perfurou-se pelo interior do eletrodo um orifício de 2.0 mm de diâmetro com um comprimento de aproximadamente 85 mm. Neste orifício foi introduzida a mistura catalisadora desejada, formada pela mistura do catalisador (óxidos e/ou metais) com pó de grafite de alta pureza. Utilizou-se uma mistura com uma proporção em massa de 1:5 (grafite:catalisador) que tem a finalidade de “diluir” o catalisador para uma porcentagem em massa de aproximadamente 2% em relação a massa total do eletrodo (grafite). Esta porcentagem em massa de catalisador foi otimizada a partir

de alguns experimentos que demonstraram que uma massa maior não levava a aumento no rendimento de NTCPS produzidos, apresentando ainda o inconveniente de aumentar a concentração de impurezas metálicas na amostra.

Deste modo, o eletrodo de grafite preenchido com a mistura catalisadora é adaptado a um pequeno bloco de cobre eletrolítico que se encaixa na base de cobre do reator mantendo o contato elétrico. O processamento dos eletrodos consiste então no fechamento da câmara, evacuação do ar contido no interior até uma pressão de aproximadamente 100 mtorr e injeção de gás hélio até a pressão desejada. Aciona-se então a fonte de corrente formando-se o arco de plasma que consome lentamente o ânodo de grafite. Durante este processo o eletrodo superior (cátodo) é deslocado mantendo-se assim a distância entre os eletrodos constante, e conseqüentemente, o potencial constante.

Os materiais preparados e apresentados neste trabalho foram preparados utilizando-se as mesmas condições no reator de arco. Foi utilizada uma corrente de 120 A com uma pressão de gás hélio de 400 torr. O potencial foi mantido aproximadamente constante em 30 V, o que corresponde a uma distância de cerca de 1 mm entre os eletrodos. A pressão final, após o processo de sublimação dos eletrodos no reator ficou entre 500 – 580 torr; e o tempo para o processamento total do eletrodo (ânodo) foi de 7 a 10 minutos, dependendo do catalisador utilizado.

Após cada processo de sublimação de um eletrodo no reator de arco, o material obtido foi recolhido e separado de acordo com a região onde ele se formou no interior do reator. O material condensado foi separado em três regiões básicas, conforme esquematizado na Figura 3.4. Separa-se o material em: (i) **resíduo**; produto residual – *onde se deposita um carbono com muitas impurezas de grafite não processada (pequenos fragmentos) e grande quantidade de resíduos do catalisador*, (ii) **parede**; produto aderido nas paredes – *material formado por carbono sublimado do eletrodo e que se deposita uniformemente em toda a superfície interna do coletor* e (iii) **anel** – *material bastante fibroso e com a forma de um pequeno anel que se forma ao redor do cátodo*.

O material denominado de resíduo é um material de qualidade inferior, pois apresenta uma grande quantidade de impurezas de difícil remoção como partículas

de grafite, além de grande quantidade de resíduos metálicos do catalisador. Na coleta do material formado, armazena-se junto com o produto residual o resíduo do ânodo e uma parte denominada de núcleo. O núcleo corresponde a uma região que se forma entre os eletrodos e aderido ao cátodo, sendo ele aproximadamente cilíndrico, bastante rígido e de cor cinza escuro, formado principalmente pelos metais do catalisador e carbetos.

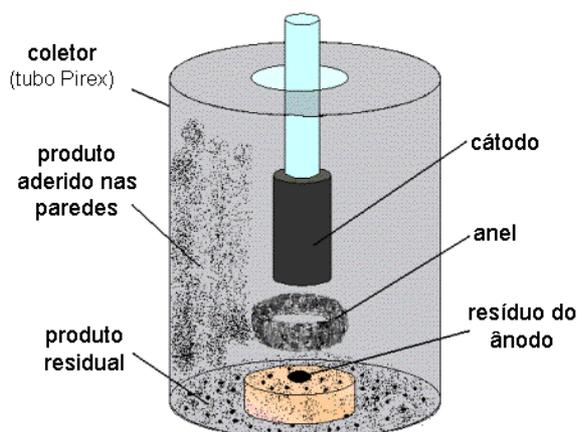


Figura 3.4. Ilustração representativa do interior do reator de arco após o processamento do eletrodo, indicando as regiões de acúmulo do material preparado.

O material recolhido na parede é de boa qualidade, apresentando quantidades menores de impurezas de grafite e metal, sendo estes encontrados principalmente na forma de nanopartículas.

O depósito na região do anel só é encontrado quando o catalisador utilizado permite a obtenção de grande quantidade de NTCPS. Deste modo, a sua formação é um indício macroscópico da formação dos NTCPS e da eficiência do catalisador utilizado. Em catalisadores que apresentam uma boa eficiência na produção dos NTCPS, observa-se a formação de um anel circular ao redor do cátodo e do núcleo. A dimensão e massa deste anel é proporcional a eficiência do catalisador. Uma mistura catalisadora muito eficiente, como por exemplo, a de FeNiCo, leva a formação de anel de grandes dimensões onde os feixes dos NTCPS se agrupam formando uma grande estrutura semelhante a uma flor.

Deste modo, é possível obter evidências macroscópicas da formação dos NTCPS no reator. Além da formação do anel, uma outra evidência são as

características do depósito na parede. Um depósito fuliginoso (na forma de pó) indica um material de má qualidade, com pouco ou quase ausente de NTCPS. Já um depósito que pode ser removido na forma de folhas ou membranas indica a presença de uma grande quantidade de NTCPS.

Nos estudos realizados, diferentes misturas foram utilizadas como catalisadores, com o objetivo de encontrar aquela que permitisse a obtenção de amostras mais ricas em NTCPS e de realizar estudos comparativos sobre a influência destes catalisadores nas propriedades dos nanotubos e nas características da amostra. Entre estes catalisadores utilizados estão as misturas com óxidos Ni/Y₂O₃, NiO/Y₂O₃, CoO/NiO, LiCo_{0.5}Ni_{0.5}O₂ e Li₂CO₃/CoO/NiO além do Ni/Co e Fe/Ni/Co. Os metais utilizados apresentam 99,99% de pureza e são da *Alfa Products* e os óxidos, *Fluka Chemika*.

Deve-se citar aqui que diversas outras misturas catalisadoras foram analisadas na produção dos NTCPS, mas os resultados não foram aqui apresentados. Estas misturas são baseadas em diversas ligas e compostos intermetálicos a base de Fe, Co, Ni, Mn, Zr, Ti, Ce, Y, Pt, Pd, Rh e Cr. Para a preparação destes materiais foi construído um reator de fusão por plasma utilizando-se o reator de arco como base, onde algumas partes foram substituídas de maneira reversível. Estes materiais foram utilizados na preparação dos NTCPS e as amostras obtidas ainda estão sendo analisadas por HRTEM e espectroscopia Raman. Os resultados obtidos serão publicados brevemente em periódicos especializados.

3.3. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] W. Kratschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman, *Nature* **347** (1990) 354.
- [2] S. Iijima, *Nature* **354** (1991) 56.
- [3] D.T. Colbert, *Science* **266** (1994) 1218.
- [4] A.V. Okotrub, Y. V. Shevtsov, L.I. Nasonova, et. al., *Inorganic Materials* **32** (1996) 858.
- [5] J.G. Huber, J.G.V. Romero, J.D. Spivey, C.A. Luengo, *Química Nova* **24** (2001) 898.
- [6] S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature* **363** (1993) 603.
- [7] D.S. Bethune, C.H. Kiang, M.S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, R. Bayers, *Nature* **363** (1993) 605.

"Os polos, como são geralmente chamados, são apenas as portas ou um caminho pelo qual a corrente elétrica passa para a substância a ser decomposta; ... O termo tem sido geralmente aplicado às superfícies metálicas em contato com a substância ... Em lugar do termo polo, eu proponho usar *eletrodo*."

*Michael Faraday, On the Decomposition,
Philosophical Transactions of the Royal Society, 1834*

4

Estudo e purificação dos NTCPS

(Nanotubos de Carbono de Parede Simples)

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos no estudo das diversas amostras preparadas conforme descrito no capítulo 3, utilizando-se as diferentes misturas catalisadoras. Serão apresentados ainda os diversos procedimentos e metodologias desenvolvidos para purificação das amostras de NTCPS. Praticamente todos os métodos de preparação de NTCPS levam a formação não apenas dos nanotubos, mas de diversas impurezas formadas principalmente por carbono amorfo e nanopartículas de grafite; além de resíduos metálicos dos catalisadores na forma de nanopartículas. Procedimentos efetivos de purificação constituem um dos maiores desafios ao estudo e aplicação dos NTCPS.

4.1. PREPARAÇÕES E ESTUDOS INICIAIS

Para a preparação dos NTCPS utilizou-se inicialmente a mistura de níquel e cobalto pulverizados (Ni/Co), numa proporção molar 1:1, uma mistura já utilizada classicamente para a preparação de nanotubos. Além desta, foram utilizadas ainda as misturas Fe/Ni/Co (1:1:1) e misturas com óxido de ítrio: Ni/Y₂O₃ (2:1) e NiO/Y₂O₃ (2:1). Diversos autores têm demonstrado que o uso de ítrio metálico, juntamente com níquel (Ni/Y), na preparação de NTCPS, permite a obtenção de amostras de boa

qualidade. Deste modo procurou-se aqui utilizar algumas misturas contendo óxidos de ítrio e níquel e analisar o efeito destes materiais na obtenção dos NTCPS.

As amostras foram preparadas de acordo com o procedimento do capítulo 3 e caracterizadas pelas técnicas de espectroscopia Raman e microscopia eletrônica de transmissão com alta resolução (HRTEM).

A aquisição dos espectros Raman das amostras foi realizada em um sistema *microprobe*, ISA – Jobin Yvon - mod. Labram, utilizando-se um laser He-Ne com emissão em 632,8 nm (1,96 eV) e potência nominal de 20 mW. A interpretação dos espectros foi baseando-se principalmente nas informações discutidas no item 2.2.

Na Figura 4.1 são mostrados os espectros Raman obtidos das amostras de material coletado na região da parede do coletor e do anel, preparadas com os catalisadores de Ni/Co, Ni/Y₂O₃ e NiO/Y₂O₃.

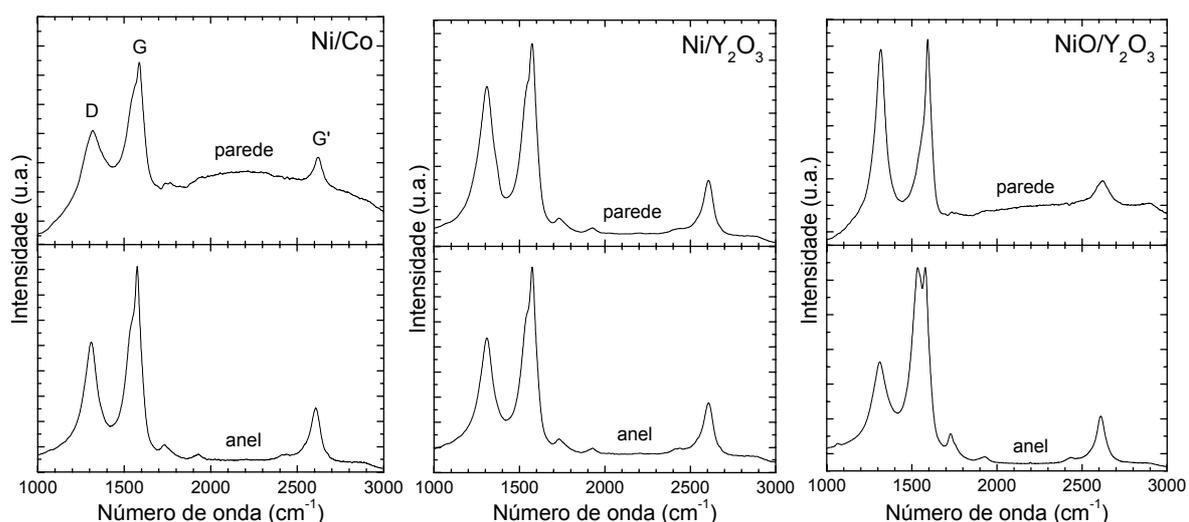


Figura 4.1. Espectros Raman das amostras recolhidas nas regiões da parede e anel, preparadas com as misturas catalisadoras Ni/Co, Ni/Y₂O₃ e NiO/Y₂O₃.

Analisando-se os espectros das amostras preparadas com Ni/Co, nota-se uma melhor definição das bandas relativas aos NTCPS na amostra proveniente da região do anel. Comparando-se os dois espectros observa-se que a amostra da parede apresenta uma razão I_G/I_D de aproximadamente 1,25 e a amostra do anel 1,41. Este fato sugere que a amostra do anel apresenta uma maior concentração de NTCPS. Esta observação é fortalecida em virtude da melhor definição das bandas de combinação atribuídas aos NTCPS na amostra do anel e também a banda G' que

aparece em 2623 cm^{-1} na amostra da parede e em 2607 cm^{-1} na amostra do anel. Todavia, ambas as amostras apresentam a banda *D* relativamente intensa e as bandas tangenciais pouco definidas, indicando uma baixa concentração de NTCPS e uma grande quantidade de impurezas de carbono amorfo e grafite.

Nos espectros obtidos para as amostras preparadas com o catalisador $\text{Ni/Y}_2\text{O}_3$, assim como nas amostras obtidas com Ni/Co , estão presentes todas as bandas características dos NTCPS. Os espectros revelam que ambas as amostras possuem nanotubos, mas com grande concentração de impurezas, principalmente a amostra proveniente da parede. Este fato se torna evidente em função da grande intensidade da banda *D* nesta amostra. A amostra proveniente da parede apresenta uma razão I_G/I_D de 1,20 e a amostra do anel 1,39.

Observa-se nos espectros Raman das amostras preparadas com a mistura catalisadora $\text{NiO/Y}_2\text{O}_3$ uma grande diferença entre os espectros obtidos das amostras provenientes das regiões da parede do coletor e do anel. O espectro Raman da amostra recolhida na parede apresenta uma banda *D* muito intensa e pouca definição das bandas tangenciais (banda *G*). Esta grande intensidade da banda *D* sugere que a amostra possui uma grande quantidade de impurezas de carbono amorfo. Observa-se também a existência de uma pequena banda em 2895 cm^{-1} que é característica da grafite nanocristalina; e a banda *G'* localiza-se em 2622 cm^{-1} , um valor elevado como normalmente ocorre em compostos grafíticos desordenados. Este perfil observado no espectro Raman da amostra recolhida na região da parede indica que este material possui uma concentração extremamente baixa de NTPS, predominando nanoestruturas grafíticas e carbono amorfo. Já o espectro do material do anel indica uma elevada concentração de NTCPS. Percebe-se uma grande definição das bandas características dos NTCPS; principalmente as bandas tangenciais (banda *G*). Nota-se ainda uma baixa intensidade da banda *D*, indicando uma baixa concentração de impurezas. Este fato é confirmado pelo grande valor da razão I_G/I_D , que é de 1,76. Observam-se claramente as bandas de combinação entre 1720 e 1950 cm^{-1} , a banda *G'* em 2609 cm^{-1} e a banda vizinha a *G'* em 2435 cm^{-1} , característica de NTCPS. Estes resultados indicam que o catalisador formado pela mistura $\text{NiO/Y}_2\text{O}_3$ leva a uma formação de grande

quantidade de NTCPS apenas na região do anel, sendo que a amostra proveniente da parede apresenta uma grande quantidade de impurezas.

Os resultados obtidos com as amostras $\text{Ni/Y}_2\text{O}_3$ e $\text{NiO/Y}_2\text{O}_3$ sugerem ainda um fato importante. A partir dos resultados obtidos com estas amostras pode-se inferir sobre os efeitos da presença de oxigênio na mistura catalisadora, na forma de NiO. A causa da eficiência dos catalisadores normalmente utilizados na preparação de NTCPS em reatores de arco não é ainda totalmente clara. Este estudo tem se mostrado bastante empírico, onde os catalisadores mais adequados são determinados experimentalmente por tentativa e erro. Este resultado aqui apresentado indica que o uso do níquel na forma de óxido como catalisador na mistura com Y_2O_3 , pode ser benéfico quando se deseja uma amostra bastante pura, mas em pequena quantidade. Isso, pois a região do anel corresponde a uma pequena massa do material sublimado no reator. A maior parte do material recolhido se encontra na região da parede. Deste modo, apesar do catalisador $\text{NiO/Y}_2\text{O}_3$ formar uma amostra bastante pura na região do anel, seu uso na preparação de NTCPS em grande quantidade não é muito adequado.

Na Figura 4.2 está o espectro Raman obtido com a amostra preparada com a mistura catalisadora Fe/Ni/Co, recolhida na região da parede. Uma observação geral deste espectro mostra que o material apresenta uma elevada concentração de NTCPS com poucas impurezas. Esta quantidade pequena de impurezas é evidenciada pela baixa intensidade da banda *D*. A banda *G* também apresenta uma alta intensidade com os picos bem definidos. A razão I_G/I_D é de 2,05 indicando realmente que esta amostra apresenta uma quantidade de impurezas menor do que nas demais amostras analisadas. As demais bandas características dos NTCPS são também observadas e confirmam a qualidade deste material. Esta amostra obtida com o catalisador Fe/Ni/Co, e recolhida na parede do coletor, apresentou assim mais NTCPS que as demais amostras preparadas.

Estas amostras foram também caracterizadas por microscopia eletrônica (HRTEM) e algumas das micrografias obtidas são mostradas nas Figuras 4.3 e 4.4.

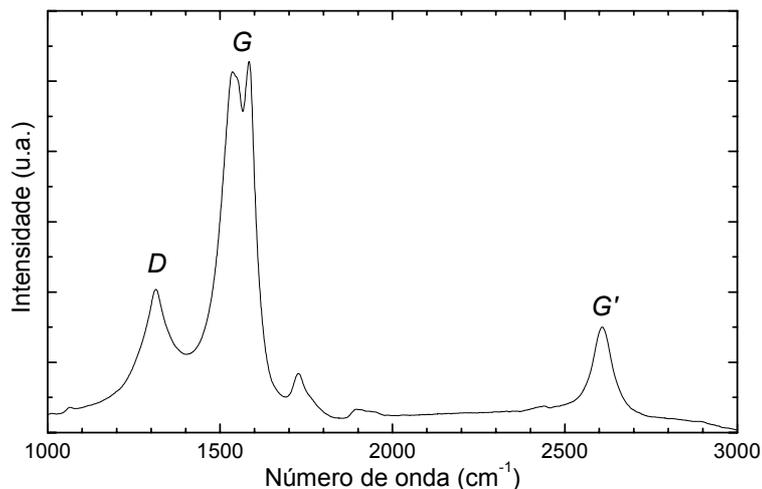


Figura 4.2. Espectro Raman da amostra obtida com a mistura catalisadora Fe/Ni/Co, recolhida na região da parede do coletor.

Na Figura 4.3 observam-se micrografias da amostra da região do anel, preparada com NiO/Y₂O₃; como indicado pela espectroscopia Raman, uma amostra rica em NTCPS. Em uma das micrografias observa-se a presença de grande quantidade de NTCPS na forma de feixes emaranhados. Nota-se ainda a presença de grande quantidade de impurezas de carbono amorfo e partículas metálicas de catalisador (regiões mais escuras). Na micrografia de maior ampliação observa-se a interação entre os tubos formando os feixes, e ainda alguns tubos isolados onde se pode observar sua extremidade fechada e constatar com bastante exatidão um diâmetro de 1,40 nm. De fato, determinações feitas em várias regiões analisadas indicam que os NTCPS desta amostra apresentam diâmetros com uma faixa de distribuição muito estreita (1,38 – 1,41 nm), e um comprimento da ordem de alguns micrômetros.

Nas micrografias da Figura 4.4 se pode observar claramente a interação dos NTCPS na forma de feixes entrelaçados. Observa-se a presença de uma grande quantidade de impurezas de carbono amorfo e de partículas metálicas com uma larga faixa de distribuição de diâmetros, em torno de 4 – 30 nm; mas partículas bem maiores podem ser ainda encontradas. Uma análise dos NTCPS indicou um diâmetro médio dos tubos de 1,40 nm e um comprimento dos feixes de alguns micrometros. Um mapeamento analítico da superfície do material, realizado em um

microscópio JEOL JSM 5900 SEM – LV com módulo analítico indicou uma distribuição bastante homogênea dos catalisadores Co, Fe e Ni na amostra.

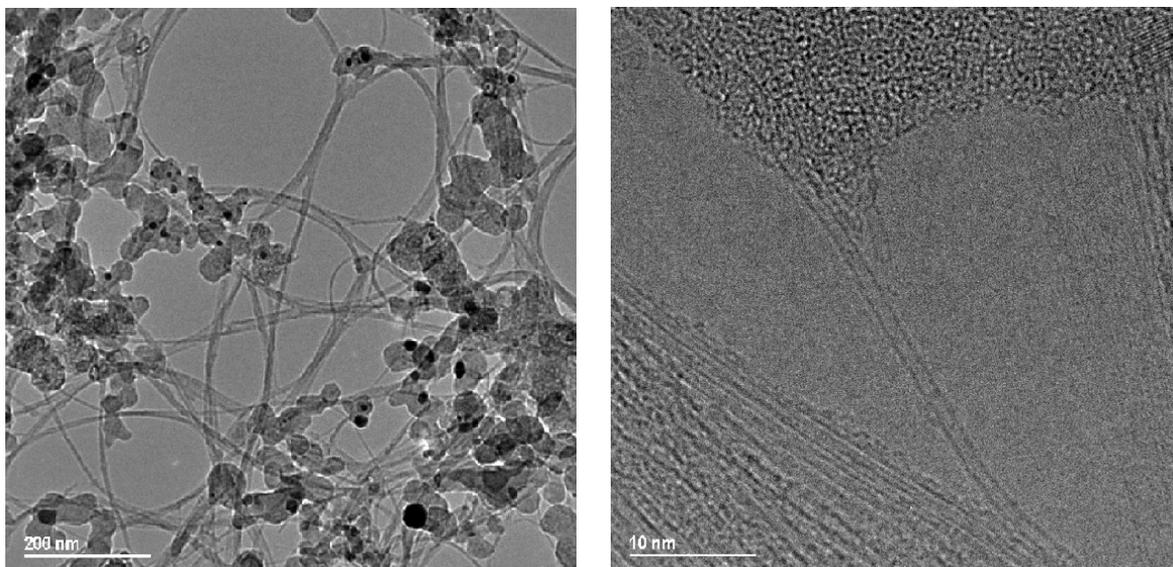


Figura 4.3. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão com alta resolução da amostra preparada com NiO/Y₂O₃ (região do anel).

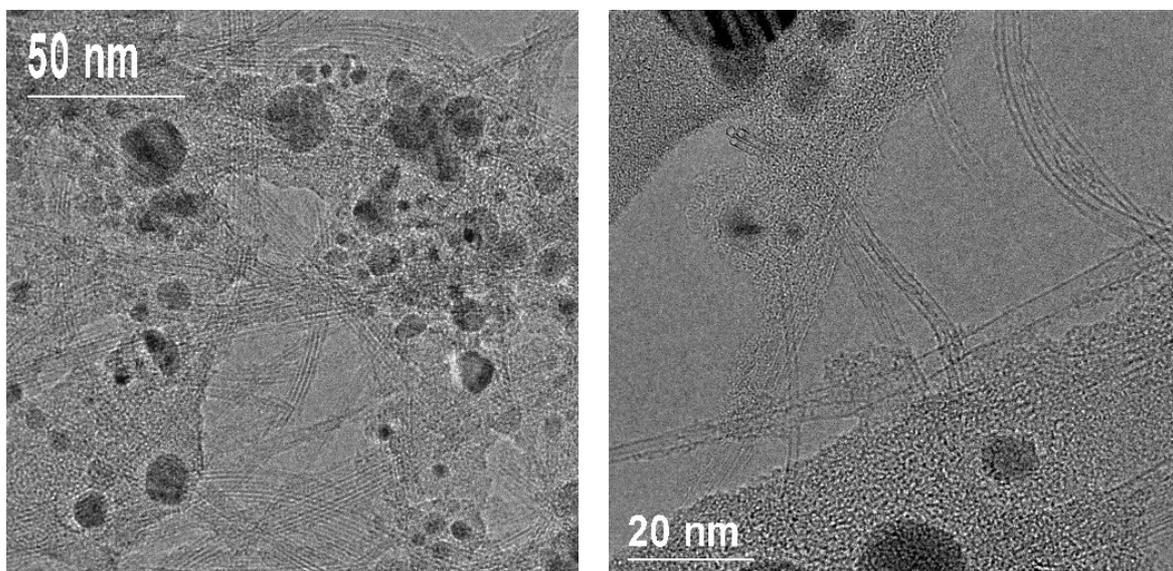


Figura 4.4. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão com alta resolução da amostra preparada com Fe/Ni/Co (região da parede).

Entre estas amostras analisadas os resultados obtidos por espectroscopia Raman e HRTEM indicaram que o catalisador Fe/Ni/Co é o que leva a obtenção de amostras mais ricas em NTCPs; tanto na região da parede como do anel. Este fato pode ser ainda evidenciado pelas características macroscópicas da amostra. Como abordado anteriormente, a formação do anel e um depósito da parede na forma de folhas ou pequenas membranas indica uma amostra de boa qualidade. Nas amostras obtidas com Ni/Co, Ni/Y₂O₃ e NiO/Y₂O₃ observou-se a formação de um anel circular convencional e o depósito da parede é removido na forma de pequenas folhas. Já o material preparado com Fe/Ni/Co levou a formação de um grande anel com uma forma semelhante a uma flor, e a parede pode ser removida na forma de grandes membranas. Fotografias do material recolhido nestas duas regiões são mostradas na Figura 4.5, onde se pode observar o anel de grandes dimensões formado pela aglomeração, ou interação, entre os feixes de NTCPs formados na região do plasma.

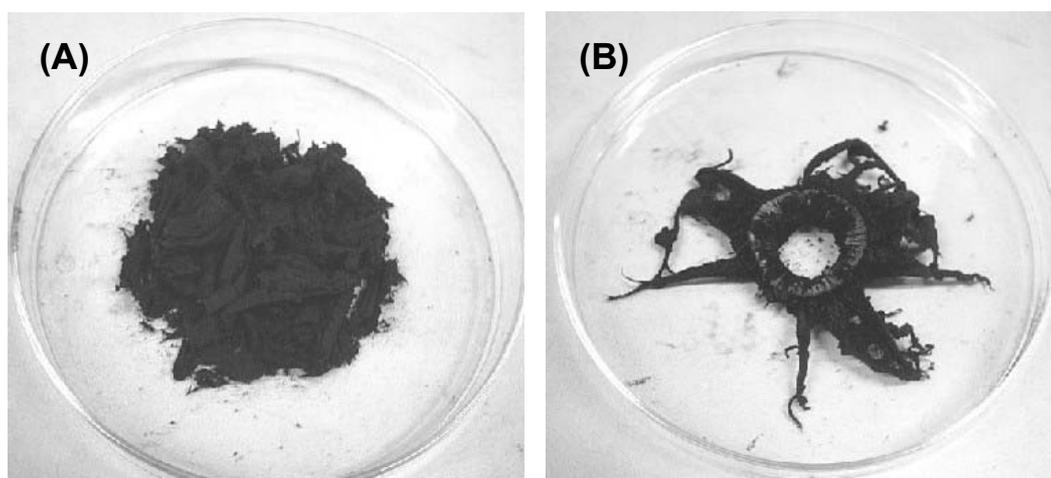


Figura 4.5. Fotografias dos depósitos formados na região da (A) parede e (B) anel, durante a preparação de NTCPs no reator de arco de plasma com a mistura catalisadora de Fe/Ni/Co (1:1:1).

4.2. ESTUDO COMPARATIVO DE CATALISADORES COM LÍTIU

Procurando-se avaliar o efeito do lítio em misturas catalisadoras na preparação de NTCPs, foi realizado este estudo. Os catalisadores normalmente utilizados são geralmente estabelecidos de maneira empírica, sendo que o lítio e sua influência no rendimento dos NTCPs não havia sido ainda estudado. Estas misturas catalisadoras são geralmente preparadas utilizando-se metais ou ainda sulfetos

(como o FeS) e óxidos (Y_2O_3). Todavia, óxidos de metais de transição têm sido muito pouco explorados na preparação de NTCPs, e deste modo, o estudo aqui apresentado tem ainda como objetivo avaliar as diferenças existentes entre amostras preparadas com metais de transição na forma metálica ou de óxidos.

Desta maneira foram preparadas uma série de quatro amostras utilizando-se as misturas catalisadoras: Co/Ni (1:1), CoO/NiO (1:1), $LiCo_{0.5}Ni_{0.5}O_2$ e $Li_2CO_3/CoO/NiO$ (1:2:2).

Estas amostras preparadas foram caracterizadas por espectroscopia Raman e microscopia eletrônica de transmissão com alta resolução (HRTEM). Os espectros Raman foram obtidos em um equipamento *Jobin-Yvon T64000* equipado com microscópio *Olympus*, utilizando-se uma excitação de 514.5 nm (2,41 eV).

Na Figura 4.6 são mostradas as bandas G das diferentes amostras preparadas. Esta banda localizada na região próxima a 1590 cm^{-1} é atribuída aos modos tangenciais dos NTCPs, sendo ela fracamente dependente do diâmetro e da helicidade (quiralidade) dos nanotubos.^[1] A análise da banda G das diferentes amostras foi realizada utilizando-se uma série de picos ou curvas de Lorentz. O ajuste da curva gerada a partir dos picos de Lorentz em relação aos espectros obtidos levou a necessidade do uso de três picos para as amostras obtidas com $LiCo_{0.5}Ni_{0.5}O_2$ e $Li_2CO_3/CoO/NiO$, e cinco picos para as amostras obtidas com Co/Ni e CoO/NiO, como se observa na Figura 4.6. Na tabela 4.1 são apresentadas a posição (ω), a largura a meia altura (Γ) e a intensidade (I), dada em função da contribuição relativa à área de Lorentz, para os picos utilizados.

Analisando-se a Figura 4.6 fica claro que o uso de compostos de lítio como catalisador leva a uma redução no número de picos utilizados. Comparando-se os parâmetros da tabela 4.1 para os catalisadores Co/Ni e CoO/NiO, observa-se que os espectros são muito semelhantes, onde os picos apresentam praticamente os mesmos números de onda (ω) e poucas diferenças na largura das linhas (Γ). Este fato sugere que o uso de óxidos não leva a alterações significativas nas características da amostra, apresentando ainda as mesmas características macroscópicas.

O espectro da amostra obtida com $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{CoO}/\text{NiO}$ é bastante semelhante ao da amostra obtida com CoO/NiO , onde os picos centrais apresentam praticamente a mesma posição e largura, dentro dos erros experimentais.

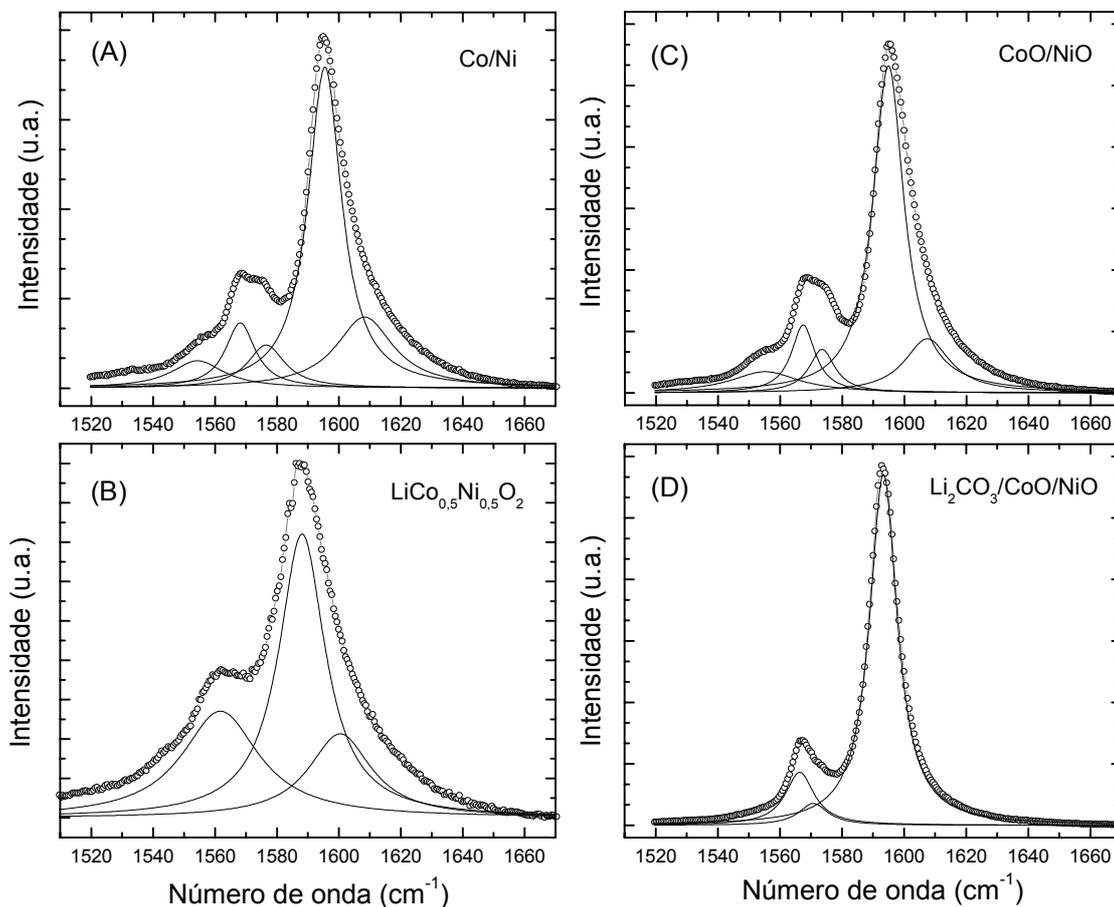


Figura 4.6. Espectros Raman da região tangencial das amostras de NTPCS preparadas com os catalisadores (A) Co/Ni , (B) $\text{LiCo}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_2$, (C) CoO/NiO e (D) $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{CoO}/\text{NiO}$.

Já uma comparação dos espectros das amostras CoO/NiO e $\text{LiCo}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_2$, indicam mudanças mais significativas. Observa-se que a amostra $\text{LiCo}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_2$ sofre, além da redução do número de picos, um aumento na largura dos picos e um deslocamento das bandas G para números de onda menores, como se pode observar na Tabela 4.1.

Estes efeitos podem ser analisados a partir de uma comparação com as propriedades espectroscópicas de amostras de nanotubos dopados com metais alcalinos, como o K, Rb e Cs.

Tabela 4.1. Parâmetros dos picos utilizados no ajuste dos modos tangenciais dos espectros Raman das amostras de NTCPS obtidas com os catalisadores de Co/Ni, CoO/NiO, $\text{LiCo}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_2$ e $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{CoO}/\text{NiO}$.

Co / Ni			$\text{LiCo}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_2$		
ω (cm^{-1})	Γ (cm^{-1})	I (%)	ω (cm^{-1})	Γ (cm^{-1})	I (%)
1554	17	5			
1568	12	10	1560	25	26
1574	12	8			
1595	11	49	1588	18	57
1606	22	28	1601	24	17

CoO / NiO			$\text{Li}_2\text{CO}_3 / \text{CoO} / \text{NiO}$		
ω (cm^{-1})	Γ (cm^{-1})	I (%)	ω (cm^{-1})	Γ (cm^{-1})	I (%)
1554	17	6			
1568	8	10	1567	8	13
1574	8	8	1573	5	1
1595	11	53	1594	11	86
1605	16	23			

Dados disponíveis na literatura referentes aos modos tangenciais de amostras de NTCPS submetidas a dopagem com K, Cs ou Rb por reações em fase vapor, indicam mudanças significativas nas bandas. *Bendiab et al.*,^[2] demonstraram que a inserção de Cs e Rb provoca uma alteração nas bandas G características de NTCPS (como nas Figuras 4.6A 4.6C), formando uma única banda larga. Em condições de saturação, com um alto nível de dopagem, observou-se um deslocamento na banda G e mudanças no perfil para uma forma assimétrica.^[3,4] Medidas *in-situ* de resistividade, combinadas ao estudo por Raman, indicaram um aumento na condutividade dos NTCPS dopados, chegando a uma condição metálica em altas concentrações do dopante.^[2] Estas mudanças nas propriedades eletrônicas dos NTCPS causadas pela transferência dos elétrons de valência dos átomos dos metais alcalinos para a banda π anti-ligante do C, o qual modifica os comprimentos da ligação C–C e altera o perfil dos modos tangenciais. O aumento significativo na

largura da banda G em condições de saturação, tem sido atribuído a uma provável distribuição não homogênea e desordenada dos dopantes, ou ainda devido a um aumento na interação elétron-fônon.^[5]

Uma comparação dos dados obtidos para as amostras $\text{LiCo}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_2$ e $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{CoO}/\text{NiO}$, indicam a ocorrência de efeitos semelhantes aos de amostras dopadas, como a conseqüente mudança no perfil das bandas e mudanças no número de onda. O espectro da amostra obtida com $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{CoO}/\text{NiO}$, o qual perdeu algumas estruturas na banda G sugere que o lítio presente no catalisador possa ter sofrido um processo de inserção entre os feixes de NTCPs; no entanto, numa baixa concentração. Já o espectro da amostra $\text{LiCo}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_2$, sugere uma inserção de uma maior quantidade de lítio nos NTCPs, devido principalmente ao maior aumento na largura das bandas e deslocamentos nos números de onda.

Na Figura 4.7 são mostradas as bandas de baixa frequência, atribuídas aos chamados modos radiais ou de respiração. De maneira semelhante a realizada para a banda G, os espectros da Figura 4.7 foram analisados a partir do ajuste de curvas de Lorentz. Os parâmetros ω e a intensidade dos picos utilizados no ajuste das curvas são mostrados na Tabela 4.2.

Os modos radiais apresentam uma relação de proporcionalidade entre a sua frequência e o diâmetro dos tubos ($\omega_R \propto d$).^[6] Cálculos teóricos têm mostrado que para NTCPs isolados (não agrupados na forma de feixes), o modo de frequência radial (ω'_R) exibe uma dependência simples com o diâmetro do tubo (d'):

$$\omega'_R \approx \frac{224}{d'} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{nm} \quad (4.1)$$

Esta equação tem sido largamente utilizada para a determinação da distribuição do diâmetro dos tubos em uma amostra contendo tanto tubos isolados quanto na forma de feixes.^[7]

Todavia, devido às interações do tipo *van der Waals* entre os NTCPs agrupados na forma de feixes, foi previsto que o modo radial sofre um deslocamento de aproximadamente $6 - 20 \text{ cm}^{-1}$ em relação à posição do modo radial em tubos isolados. Deste modo, *Rao et al.*,^[8] determinaram experimentalmente uma equação mais apropriada ao cálculo do diâmetro de NTCPs agrupados na forma de feixes.

Esta equação é apresentada abaixo (equação 4.2), e o valor 14 cm^{-1} adicionado a ela tem como finalidade compensar este deslocamento ocorrido e apresenta o seu valor constante para tubos com diâmetros na faixa $0.7 < d < 1.5 \text{ nm}$.

$$\omega_R \approx \left(\frac{224}{d} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{nm} \right) + 14 \text{ cm}^{-1} \quad (4.2)$$

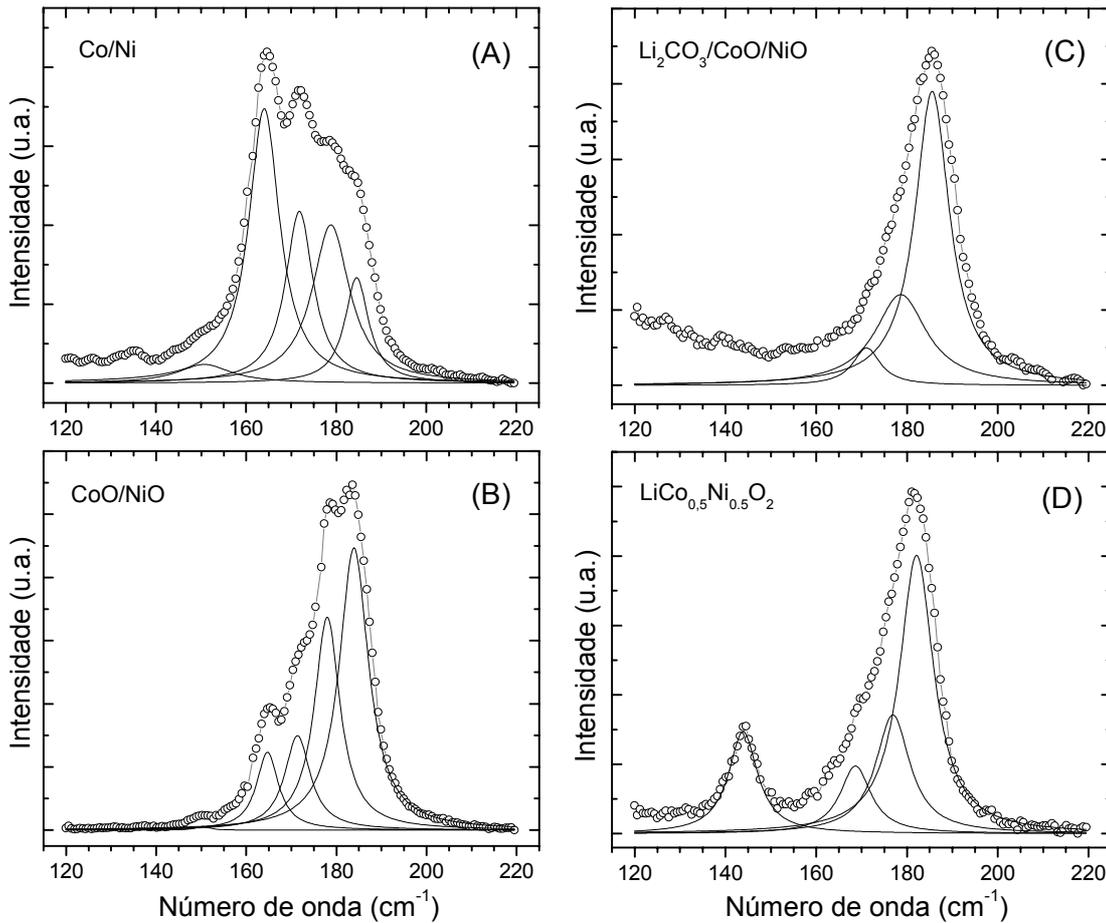


Figura 4.7. Espectros Raman da região radial das amostras de NTPCS preparadas com os catalisadores (A) Co/Ni, (B) CoO/NiO, (C) $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{CoO}/\text{NiO}$ e (D) $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$

Todavia estas equações se aplicam apenas a amostras de NTPCS sem a presença de espécies químicas entre os feixes, o que leva, como visto anteriormente, a modificações significativas nas propriedades espectroscópicas do material.

Tabela 4.2. Parâmetros dos picos utilizados no ajuste dos modos radiais dos espectros Raman das amostras de NTCPS obtidas com os catalisadores de Co/Ni, CoO/NiO, $\text{LiCo}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_2$ e $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{CoO}/\text{NiO}$.

Co / Ni		$\text{LiCo}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_2$	
ω (cm^{-1})	I (%)	ω (cm^{-1})	I (%)
150,7	4,1	143,9	15,8
164,0	37,5		
171,8	21,3	168,6	11,3
178,8	25,7	176,9	21,8
184,5	11,3	182,1	51,1
CoO / NiO		$\text{Li}_2\text{CO}_3 / \text{CoO} / \text{NiO}$	
ω (cm^{-1})	I (%)	ω (cm^{-1})	I (%)
150,3	0,4		
164,7	9,8		
171,4	13,6	171,1	6,7
178,0	30,5	178,6	28,8
183,9	45,7	185,5	64,5

Analisando-se os espectros das amostras Co/Ni e CoO/NiO, observa-se uma grande semelhança entre eles. O ajuste das curvas foi realizado com o mesmo número de picos de Lorentz e, pela Tabela 4.2, observa-se que eles apresentam praticamente o mesmo número de onda, mas com intensidades diferentes. Como também foi indicado pela análise das bandas G, este fato sugere uma certa semelhança entre estas duas amostras, indicando que o uso de óxidos apresenta pouca influência em comparação ao uso de metais. Utilizando-se a equação 4.2 para o cálculo dos diâmetros dos NTCPS a partir dos valores de ω da Tabela 4.2, observa-se que estas duas amostras apresentam predominantemente tubos com uma distribuição na faixa de 1,30 – 1,45 nm. De fato, uma análise detalhada de micrografias obtidas por HRTEM em diferentes regiões das amostras preparadas com Co/Ni e CoO/NiO, permitiu a observação de tubos nesta mesma faixa de distribuição, predominando entretanto NTCPS de 1,40 nm.

Analisando-se agora os espectros das amostras $\text{LiCo}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_2$ e $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{CoO}/\text{NiO}$, observam-se diferenças bastante significativas quando comparados ao da amostra obtida com CoO/NiO . Nota-se inicialmente que é necessário um menor número de picos para o ajuste da curva no espectro. Observa-se ainda que os picos tendem a se aproximar formando essencialmente uma única banda larga, com exceção da amostra $\text{LiCo}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_2$, onde se observa uma pequena banda em $143,9 \text{ cm}^{-1}$.

O estudo de espectros Raman em baixa frequência (modos radiais) de amostras dopadas com metais alcalinos tem sido muito pouco explorado, devido a dificuldade de se obter um sinal de intensidade adequada. No entanto, *Bendiab et al.*,^[9] mostraram que os modos radiais de amostras dopadas com Rb e Cs sofrem mudanças bastante significativas. Amostras submetidas a inserção eletroquímica, analisadas por Raman in-situ, indicaram que as bandas dos modos radiais desaparecem logo no início do processo.^[2] No entanto, a inserção de Rb e Cs em fase vapor^[5] mostrou a formação de duas bandas largas em 150 cm^{-1} e 200 cm^{-1} , para o Cs e Rb respectivamente, e outra abaixo de 100 cm^{-1} . Deste modo, os resultados obtidos para as amostras $\text{LiCo}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_2$ e $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{CoO}/\text{NiO}$, também confirmam a previsão inicial de que houve um processo de dopagem dos feixes de NTCPs com lítio proveniente dos catalisadores. Como já comentado na discussão dos modos tangenciais, a inserção de lítio leva a modificações nas propriedades eletrônicas dos NTCPs e na interação entre os tubos. Como a frequência dos modos radiais é dependente desta interação,^[7] a banda principal em aproximadamente 180 cm^{-1} pode ser atribuída ao modo radial de respiração modificado por estas alterações na amostra dopada. A banda adicional observada em $143,9 \text{ cm}^{-1}$ no espectro da amostra $\text{LiCo}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_2$ pode ser devido a esta amostra apresentar uma maior concentração de lítio inserido, como sugerido na análise dos modos tangenciais. Ela pode ser eventualmente atribuída a mudanças na interação entre os tubos que gera um modo antes inativo na amostra no estado natural, e que se torna ativo por mudanças na simetria ou por desordens estruturais. *Bendiab et al.*,^[5] atribuíram esta segunda banda em baixa frequência, a modos envolvendo vibrações metal alcalino – carbono na amostra dopada.

Uma análise por HRTEM da amostra preparada com $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{CoO}/\text{NiO}$, indicou que esta mistura catalisadora é pouco eficiente na produção de NTCPS, pois a amostra apresenta uma grande quantidade de impurezas de carbono amorfo, e apenas poucos feixes de nanotubos podem ser encontrados misturados a estas impurezas, como se pode observar na micrografia da Figura 4.8A. Uma análise de micrografias como a mostrada na figura 4.7B, indicou que o diâmetro dos tubos se encontra numa faixa de distribuição de aproximadamente 1,30 – 1,40 nm. Todavia, encontraram-se ocasionalmente tubos com diâmetros menores como 1,11 e 1,17 nm.

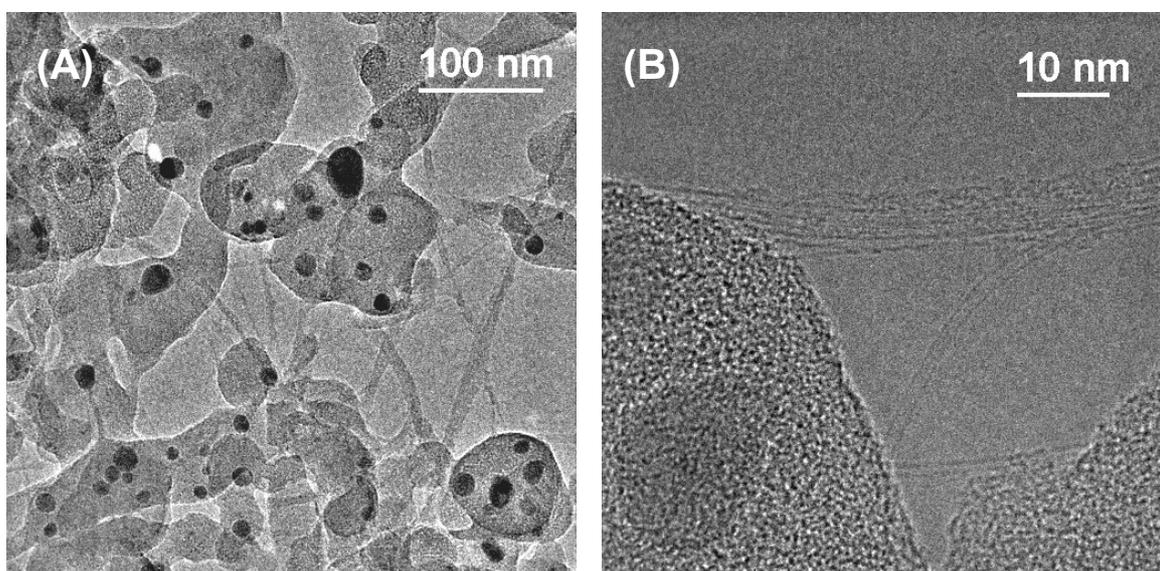


Figura 4.8. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão com alta resolução do material preparado com o catalisador de $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{CoO}/\text{NiO}$.

Já a análise da amostra preparada com $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ permitiu observar tubos com aproximadamente 1,40 nm, além de tubos com diâmetros maiores como 1,55 nm. Na Figura 4.9 são mostradas algumas micrografias desta amostra, que indicaram que esta mistura catalisadora é mais eficiente na produção de NTCPS. Na região central da Figura 4.9B é possível observar um dos tubos que apresenta 1,55 nm, que claramente se destaca dos demais tubos agrupados na forma de feixes.

Deste modo, os resultados obtidos por espectroscopia Raman sugerem que o lítio presente nos compostos usados na mistura catalisadora sofre um processo de inserção nos feixes de NTCPS. Este resultado é interessante pois mostra que esta

amostra é estável em atmosfera, ao contrário do esperado, e além de ser um método que permite obter NTCPS dopados com lítio, que podem ser bastante importantes para aplicação em dispositivos de emissão de elétrons e dispositivos eletrônicos, uma vez que ocorre uma modificação favorável da função trabalho destes materiais.

Acredita-se que este processo de dopagem ocorre no reator de plasma nos instantes iniciais após a formação dos feixes de NTCPS, uma vez que devido as elevadas temperaturas e a baixa entalpia de vaporização dos metais alcalinos, o vapor de lítio entra em contato com os feixes de nanotubos.

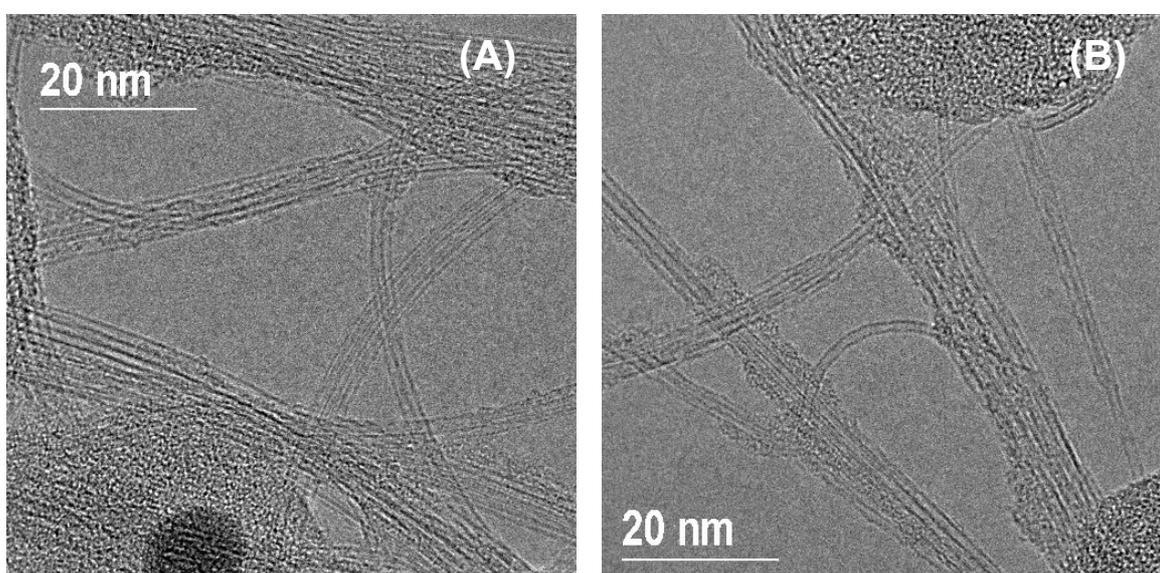


Figura 4.9. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão com alta resolução, do material preparado com o catalisador de $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$.

4.3. PURIFICAÇÃO DE AMOSTRAS DE NTCPS POR FLOCULAÇÃO EM SOLUÇÃO DE SURFACTANTE

Este método baseia-se nas propriedades das soluções coloidais, conforme trabalho de *Bonard*.^[10] Utilizou-se neste estudo o material preparado com o catalisador de $\text{Ni/Y}_2\text{O}_3$. O procedimento de purificação consistiu na dispersão de 50 mg de amostra proveniente da região da parede (p- $\text{Ni/Y}_2\text{O}_3$) em 200 mL de solução $0,017 \text{ mol.L}^{-1}$ do surfactante dodecil sulfato de sódio (SDS). O material foi disperso mediante agitação ultra-sônica por cerca de 30 minutos e a mistura obtida foi centrifugada a 5000 RPM por 10 min., separando-se deste modo o sobrenadante e

recolhendo-se o sedimento (que será identificado como SED1). Acredita-se que este sedimento seja formado basicamente por partículas de maior densidade e dimensão como a grafite e catalisadores. Ao sobrenadante recolhido foi adicionado mais SDS até obter uma concentração final de $0,09 \text{ mol.L}^{-1}$. Nesta concentração de SDS ocorre uma intensa formação de micelas e conseqüentemente a floculação de partículas na solução. Esta solução foi deixada em repouso por cerca de duas semanas para sedimentação dos agregados formados. Este segundo sedimento (identificado como SED2) foi separado e ao sobrenadante adicionou-se acetona para promover uma floculação das pequenas partículas presentes nesta dispersão; que foram também recolhidas após centrifugação a 10000 RPM por 10 min (identificada como SED3). Desta forma, foram obtidos três sedimentos, que se acredita, foram separados em função do tamanho das partículas presentes no material de partida.

Este método e as concentrações utilizadas no procedimento baseiam-se na *concentração micelar crítica* (CMC) do SDS. A CMC do SDS corresponde a uma concentração de 0.024 mol.L^{-1} , e pode ser entendida como a concentração acima da qual a formação de micelas se torna apreciável.^[11] Deste modo no primeiro passo do procedimento utiliza-se uma concentração abaixo da CMC, para depois se adicionar mais SDS, obtendo uma concentração acima da CMC.

Estes três sedimentos (SED1, SED2 e SED3) foram então caracterizados por espectroscopia Raman, e os espectros obtidos são apresentados na Figura 4.10, juntamente com o espectro do material de partida (p-Ni/Y₂O₃). O espectro desta amostra já foi comentado no item 4.1 e indicou a presença de NTCPS e de grande quantidade de impurezas de carbono amorfo e nanopartículas de grafite.

Na Figura 4.10 observa-se que o espectro do primeiro sedimento (SED1) apresenta um perfil relativamente diferente das demais amostras. A partir das discussões realizadas anteriormente pode-se notar claramente que a amostra SED1 praticamente não apresenta NTCPS na sua composição. Este perfil de espalhamento Raman observado na amostra é característico do carbono vítreo ou grafite nanocristalina.^[12] Este fato está em acordo com o esperado, pois na primeira etapa (onde se obtém SED1 após centrifugação) apenas as partículas de maior dimensão deveriam sedimentar.

Já as amostras SED2 e SED3 apresentam ambas uma grande concentração de NTCPS, como pode ser observado nos espectros da Figura 4.10. Os espectros apresentam todas as bandas características dos NTCPS, conforme abordado anteriormente. A diferença no grau de pureza destas amostras pode ser melhor observada nas comparações realizadas na Figura 4.11.

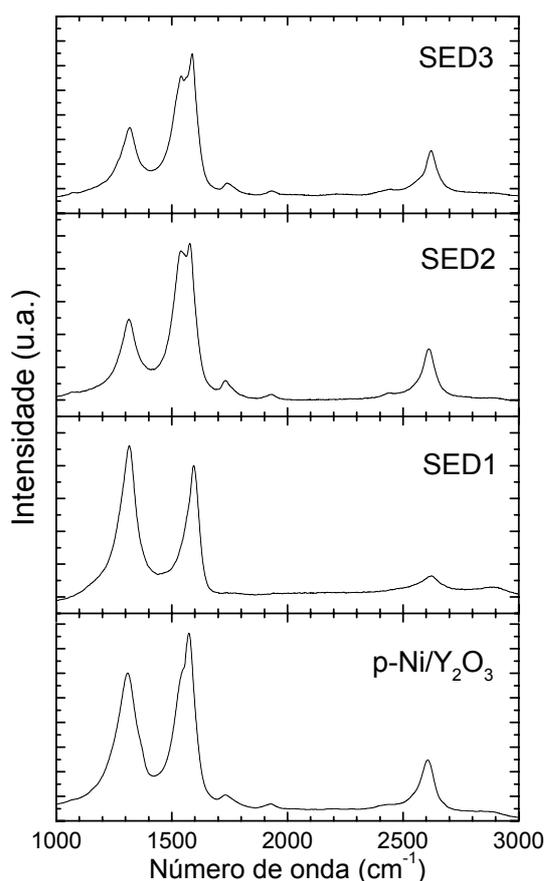


Figura 4.10. Espectros Raman das amostras purificadas pelo procedimento de floculação (SED1, SED2 e SED3) e do material de partida obtido com a mistura catalisadora Ni/Y₂O₃ (parede do coletor).

Na Figura 4.11A pode-se observar as bandas *D* e *G* das amostras que contém os NTCPS (p-Ni/Y₂O₃, SED2 e SED3); no entanto, as intensidades das bandas *D* das diferentes amostras foram normalizadas para a mesma intensidade, permitindo deste modo uma melhor comparação a partir das intensidades da banda *G*. Deste modo, quanto maior a altura da banda *G*, em aproximadamente 1580 cm⁻¹, maior a concentração de NTCPS na amostra. Sendo assim pode-se notar um grande

aumento no grau de pureza das amostras submetidas ao processo de purificação com SDS. Nota-se ainda que a amostra SED3 apresenta uma maior concentração de NTCPS, indicando que o sobrenadante obtido após a centrifugação da solução com uma maior concentração de surfactante (acima da CMC) apresenta uma menor quantidade de impurezas. Este fato é também observado na Figura 4.11B, onde estão as razões I_G/I_D das diferentes amostras. Como já visto, um maior valor nesta razão indica uma menor quantidade de impurezas presentes na amostra.

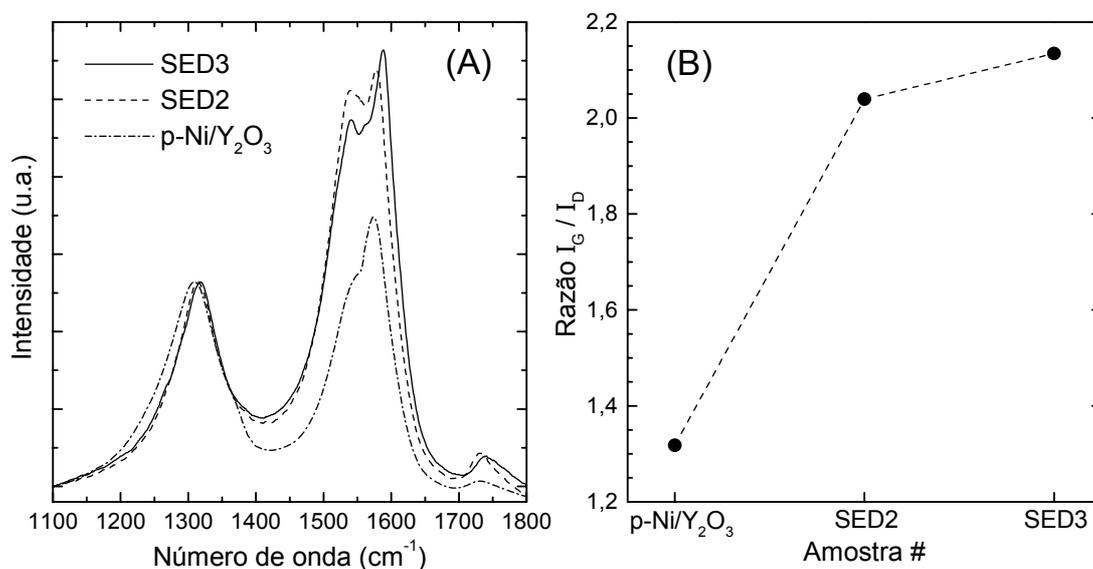


Figura 4.11. (A) Espectros Raman das amostras SED2 e SED3, obtidas na purificação por floculação com SDS, e do material de partida p-Ni/Y₂O₃, com as intensidades das bandas D normalizadas; (B) razão das intensidades das bandas G e D (I_G/I_D).

Estes resultados indicaram assim que o método utilizado é eficiente na purificação de pequenas quantidades de amostras contendo NTCPS. O método se mostra mais eficiente na remoção de impurezas formadas por partículas de grafite e catalisadores.

4.4. PURIFICAÇÃO E ESTUDO DE AMOSTRAS DE NTCPS

Como foi possível observar nas micrografias apresentadas, as amostras obtidas pelo método de arco apresentam uma grande quantidade de impurezas misturadas aos nanotubos de carbono. Partículas poliedrais de grafite, nanopartículas de carbono amorfo, partículas de catalisador e algumas vezes,

fulerenos, estão largamente presentes. Entretanto esta presença de grande quantidade de impurezas é observada na grande maioria dos métodos atuais de obtenção de NTCPs. Alguns poucos métodos para obtenção de nanotubos em pequena quantidade fornecem amostras mais puras; mais ainda alguns tratamentos são necessários.

Para uma caracterização mais adequada aos objetivos propostos neste trabalho, assim como para a grande maioria de aplicações sugeridas para os nanotubos de carbono, é necessário o uso de amostras relativamente puras. Sendo assim o desenvolvimento de um processo, ou metodologias, de purificação dos NTCPs é extremamente necessário.

Uma grande quantidade de métodos e suas variações tem sido proposto por muitos autores, consistindo basicamente em processos oxidativos.^[13,14] Estas metodologias são baseadas na maior estabilidade química das estruturas tubulares de carbono em relação as demais partículas de carbono amorfo e cadeias poliaromáticas de carbono. Conforme um estudo detalhado de Yao et. al.,^[15] nanopartículas de grafite e carbono amorfo apresentam uma maior velocidade de reação em meios oxidantes, sendo assim mais rapidamente consumidos durante o processo. No entanto, a helicidade de nanotubos de carbono apresenta uma forte influência na velocidade de reação destas estruturas, onde a presença de pentágonos e heptágonos de átomos de carbono nas curvaturas facilita a sua oxidação. Estes pentágonos e heptágonos de carbono se formam quando o nanotubo sofre curvaturas em sua estrutura. Regiões dos nanotubos de carbono que podem ser também mais facilmente oxidadas são as suas extremidades que, assim como os fulerenos, são formadas por hexágonos e pentágonos de átomos de carbono. Deste modo, deve-se procurar encontrar as condições ideais do meio oxidante para que as impurezas de carbono amorfo e nanopartículas de grafite sejam preferencialmente oxidadas.

Entre os tratamentos químicos oxidativos propostos estão os com HNO_3 ,^[16] $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{KMnO}_4$,^[17] $\text{HNO}_3/\text{KClO}_3$, $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, O_3/O_2 , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}^+$, HClO_4 , OsO_4 e diversos outros.^[18] Estes tratamentos são ainda utilizados em conjunto com tratamentos térmicos, onde parâmetros de temperatura e tempo são rigidamente

controlados para permitir uma oxidação seletiva das impurezas. Além das metodologias envolvendo reações de oxidação outros métodos já foram propostos como a separação cromatográfica, procedimentos de floculação e filtração, centrifugação e métodos baseados em reações de intercalação de bromo^[19] ou CuCl_2 nas partículas de grafite com posterior aquecimento da amostra.^[20] Quando os procedimentos de purificação não envolvem etapas de oxidação química, os catalisadores são removidos por tratamento com HCl.

Os tratamentos de purificação testados inicialmente na purificação das amostras consistiram em tratamentos oxidativos com HNO_3 , $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{KMnO}_4$ ou tratamentos térmicos. Diferentes condições de concentração, tempo de tratamento e temperatura foram utilizados. Todavia, caracterizações por HRTEM mostraram que estes métodos estavam sendo pouco eficientes para purificação. As condições utilizadas levavam a uma quase completa destruição dos NTCPs, ou então eles eram degradados convertendo-se em outras nanoestruturas irregulares ou ainda, em tratamentos mais brandos, a remoção das impurezas não era eficiente. Algumas das metodologias utilizadas são apresentadas a seguir, divididas em partes 1 e 2.

4.4.1. Extração dos subprodutos solúveis

As amostras preparadas antes de serem submetidas aos tratamentos posteriores para purificação e remoção de carbono amorfo, grafite e catalisadores, foram previamente tratadas em um extrator do tipo Soxhlet, utilizando tolueno como solvente. Este tratamento se destina a remoção de eventuais impurezas de fulerenos que são solúveis em tolueno. As amostras preparadas com os catalisadores Fe/Ni/Co e Ni/Y₂O₃ foram submetidas a este tratamento e as frações extraídas do material recolhido na região do anel foram analisadas mais detalhadamente. Estas amostras foram submetidas a extração no Soxhlet por cerca de 6 horas, sendo o solvente evaporado em um rotaevaporador para recolhimento da fração solúvel e o material purificado foi submetido a lavagens com acetona e seco em estufa. As frações solúveis em tolueno extraídas no Soxhlet, identificadas como ExTol-Fe/Ni/Co e ExTol-Ni/Y₂O₃, foram caracterizadas pelas técnicas de espectroscopia de

infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), e por ressonância magnética nuclear (RMN), em um *Bruker - DRX 400*.

A caracterização por FTIR foi realizada pelo método de pastilhamento da amostra com KBr. Além das amostras extraídas, foram caracterizadas para comparação amostras de fulerenos (C_{60}/C_{70} – *Mer Corporation*) e de grafite pirolítica (HOPG). Os espectros obtidos são apresentados na Figura 4.12.

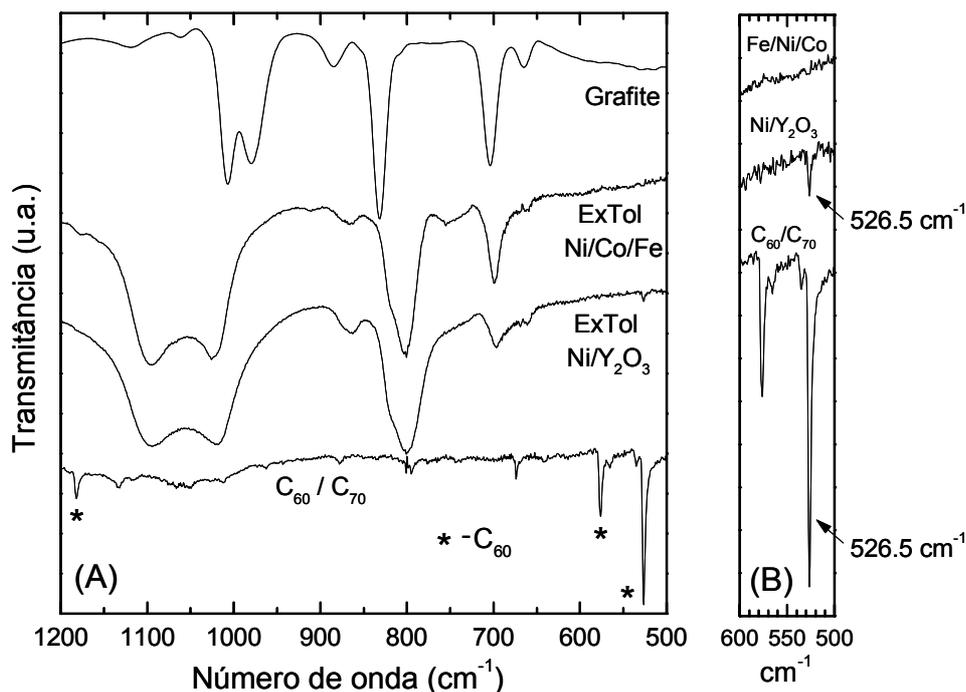


Figura 4.12. Espectros de infravermelho dos materiais obtidos na extração com tolueno (ExTol) das amostras preparadas com os catalisadores Ni/Co/Fe e Ni/Y₂O₃, onde (A) comparação com espectros da grafite e C₆₀/C₇₀ e (B) visão ampliada dos espectros das amostras ExTol comparadas a da mistura C₆₀/C₇₀.

Comparando-se os espectros obtidos das amostras ExTol, nota-se uma grande semelhança com o espectro da grafite, diferenciando-se apenas por deslocamentos nas posições e largura das bandas. Este fato está de acordo com o esperado, pois o material extraído com tolueno é composto apenas de carbono e deve ser formado em grande parte por pequenas cadeias poliaromáticas. Os espectros destes materiais devem então se assemelhar bastante ao da grafite, que apresenta uma estrutura similar, mas com grandes cadeias poliaromáticas

interagindo por forças do tipo van der Waals e arranjadas numa estrutura hexagonal altamente cristalina. Devido a estas diferenças entre estes dois materiais (grafite e ExTol) é que ocorrem as modificações nas posições e largura dos picos observados nos espectros FTIR. Comparando-se os espectros das amostras ExTol com a da mistura de fulerenos, nota-se que apenas o extrato da amostra preparada com o catalisador Ni/Y₂O₃ apresenta fulerenos em sua composição. No espectro da mistura C₆₀/C₇₀, observa-se que ele apresenta um pico de alta intensidade em 526,5 cm⁻¹, relativo ao C₆₀.^[21] Na Figura 4.12B, esta região do espectro é mostrada de forma ampliada, e pode-se ver o pico corresponde ao C₆₀ na amostra ExTol-Ni/Y₂O₃.

Esta presença de fulerenos (C₆₀) na amostra ExTol-Ni/Y₂O₃, foi também confirmada nas caracterizações realizadas com a ressonância magnética nuclear (RMN). Os espectros das amostras ExTol-Ni/Y₂O₃ e ExTol-Ni/Co/Fe, foram obtidos utilizando-se benzeno deuterado (C₆D₆) como solvente, e são mostrados respectivamente nas Figuras 4.13.

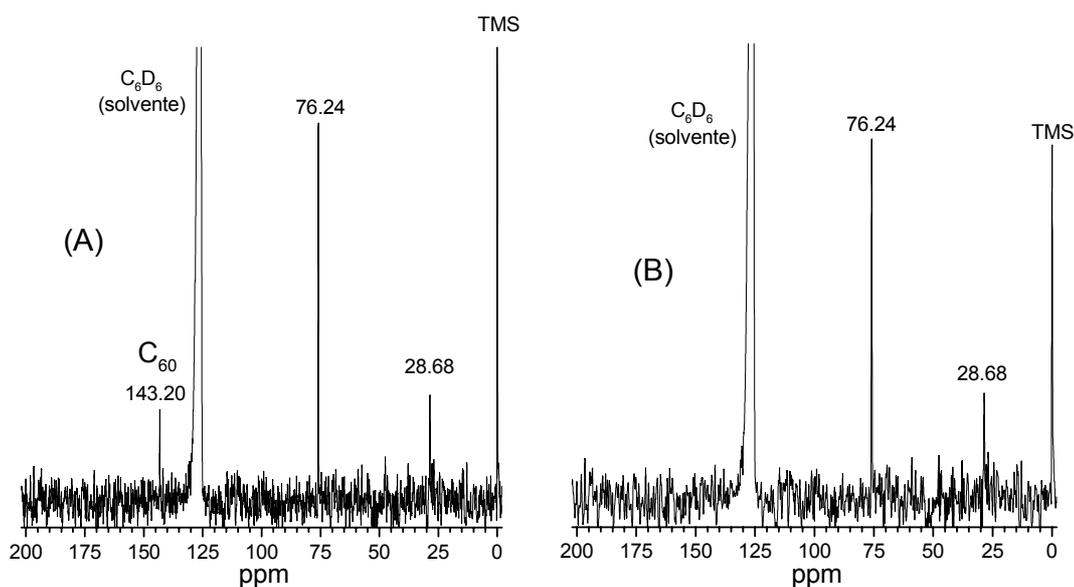


Figura 4.13. Espectros de ressonância magnética nuclear de carbono-13 (RMN -¹³C), dos materiais extraídos com tolueno das amostras de nanotubos de carbono preparadas com os catalisadores (A) Ni/Y₂O₃ e (B) Ni/Co/Fe.

Os espectros obtidos indicaram, assim como nos resultados obtidos por espectroscopia de infravermelho, a presença de fulerenos do tipo C₆₀ na amostra ExTol-Ni/Y₂O₃. Isso é evidenciado através do pico em aproximadamente 143,2 ppm,

que é característico do fulereno C_{60} .^[22] Devido a sua alta simetria, a molécula C_{60} apresenta todos os átomos de carbono equivalentes, apresentando assim um único pico no espectro de RMN – ^{13}C . Moléculas de fulerenos maiores apresentam mais picos devido a sua menor simetria. A molécula de C_{70} , por exemplo, apresenta cinco picos no espectro de RMN – ^{13}C , devido a seus cinco tipos de carbonos idênticos, como representado na Figura 4.14.

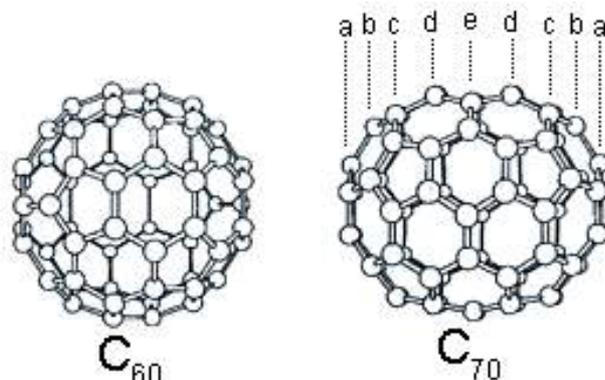


Figura 4.14. Ilustrações das moléculas dos fulerenos C_{60} e C_{70} , onde a, b, c, d e e, indicam os cinco tipos de carbonos idênticos na molécula de C_{70} .

Como esperado, o espectro RMN de próton não apresentou nenhum pico, exceto em aproximadamente 7,15 ppm, devido a presença de C_6D_5H .^[23]

4.4.2. Tratamentos para purificação e caracterização – Parte 1

Neste item será apresentada uma metodologia utilizada inicialmente para a purificação dos NTCPs. No entanto esta metodologia apresentou alguns problemas e foi substituída posteriormente. Neste trabalho inicial utilizaram-se amostras preparadas com o catalisador Ni/Co recolhido na parede do coletor. Este material após a preparação no reator de arco foi previamente submetido a um tratamento para eliminação dos subprodutos solúveis, conforme procedimento descrito no item 4.4.1. Este material de partida para os tratamentos posteriores será aqui identificado como *NTNiCo*.

Um dos procedimentos para purificação consistiu no tratamento do material *NTNiCo* com uma solução de HCl $6,0 \text{ mol.L}^{-1}$. Utilizou-se cerca de 1,0 g de material para cada 250 mL de solução, que foi mantida sob refluxo por 12 horas. Após o

refluxo em HCl o material foi filtrado em papel de filtro e lavado diversas vezes com água deionizada e finalmente com acetona. Este tratamento tem como finalidade remover a maior parte dos catalisadores, Ni e Co, presentes na amostra. Este material será identificado como *NTNiCo-HCl*.

A amostra *NTNiCo-HCl* foi então submetida a um tratamento térmico de purificação. Este tratamento envolve o aquecimento da amostra em atmosfera de ar estagnado, e tem como objetivo promover principalmente a oxidação das impurezas formadas por carbono amorfo, que é mais reativo e mais facilmente oxidado que os NTCPS. As condições para realização deste tratamento como a temperatura e tempo de reação, são geralmente determinadas empiricamente, mas uma análise termogravimétrica facilita na definição destes parâmetros. Para isso a amostra *NTNiCo* foi submetida a uma análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DTA) com atmosfera de ar sintético. O resultado obtido é apresentado na Figura 4.15.

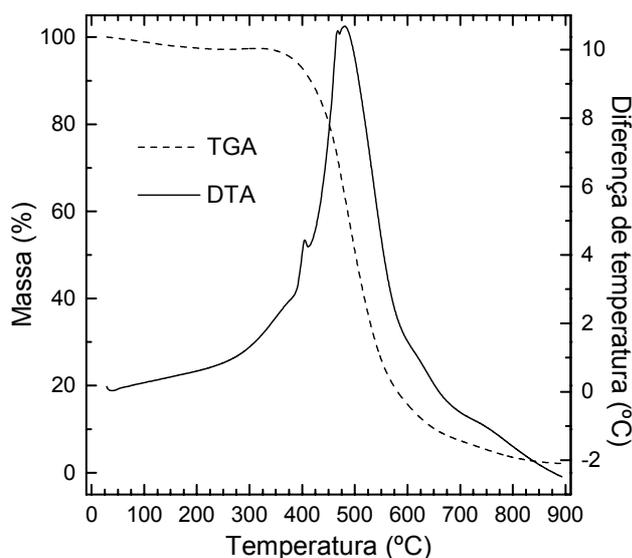


Figura 4.15. Análise termogravimétrica e análise térmica diferencial da amostra *NTNiCo* em atmosfera de ar sintético e velocidade de aquecimento de 2 °C/min.

Pela curva de TGA pode-se observar que até aproximadamente 350 °C não existe uma perda de massa significativa. Acima de 350 °C ocorre uma grande perda de massa que se mantém até aproximadamente 900 °C, onde praticamente toda a amostra é oxidada. Esta oxidação ocorre de uma maneira bastante contínua, mas é

possível distinguir alguns picos na curva de DTA relativos aos diferentes componentes da amostra. Em cerca de 400 °C observa-se um pequeno pico exotérmico que está associado a uma perda de massa de aproximadamente 3,4%. A perda de massa mais significativa ocorre ao redor de 500 °C, onde se observam dois grandes picos exotérmicos praticamente sobrepostos; no entanto estes picos podem ser distinguidos em aproximadamente 467 e 480 °C.

Deste modo optou-se por um tratamento térmico para purificação da amostra *NTNiCo-HCl* com uma temperatura de 500 °C por 30 minutos. Este tratamento foi realizado espalhando-se a amostra em uma grande superfície (placa de porcelana) para aumentar a superfície de contato com a atmosfera oxidante (ar estagnado). O tratamento térmico de cerca de 1,00 g de amostra, a 500 °C por 30 minutos, levou a uma massa final de 0,1710 g; ou seja, uma perda de massa de quase 83%. Esta amostra submetida ao tratamento térmico de purificação será então identificada como *NTNiCo-HCl-TT*.

Um outro tratamento utilizado para purificação consistiu na oxidação química da amostra com uma solução de ácido nítrico; que apresenta um elevado potencial de oxidação. O procedimento para purificação consistiu na mistura na amostra *NTNiCo* com uma solução 6,0 mol.L⁻¹ de HNO₃. Utilizou-se de 500 mL para cada 0,5 g de material carbonáceo. Esta mistura foi mantida sob agitação em refluxo a 120 °C por cerca de 8 horas, onde houve uma grande liberação de vapores de NO. A mistura foi então diluída para 1 L com água e o material foi separado por filtração sob vácuo utilizando-se membranas microporosas de policarbonato (micropore HTTP 0,4 μm). O material foi então lavado abundantemente com água deionizada e acetona e seco em estufa. Este material assim obtido será aqui denominado de *NTNiCo-HNO₃*. Deve-se citar o fato da filtração deste tipo de material ser um processo extremamente lento devido a obstrução dos poros da membrana pelas nanopartículas.

Observou-se que o material *NTNiCo-HNO₃* apresentou uma pequena solubilidade em água devida provavelmente a presença dos grupos funcionais do tipo –COOH na superfície das nanoestruturas. Na tentativa de eliminar estes grupos, para um estudo da sua influência nas propriedades do material, realizou-se um

tratamento térmico da amostra *NTNiCo-HNO₃* em alta temperatura sob vácuo. Este tratamento foi realizado em um tubo de quartzo onde foi feito um vácuo da ordem de 10^{-3} torr. A amostra foi colocada no interior do tubo em pequenas navículas de alumina e o sistema foi aquecido a 700 °C por cerca de 4 horas. Esta amostra submetida ao tratamento térmico sob vácuo será identificada como *NTNiCo-HNO₃TT*. Para se verificar a influência deste tratamento térmico, as amostras *NTNiCo-HNO₃* e *NTNiCo-HNO₃TT*, foram caracterizadas por espectroscopia de infravermelho. Os espectros obtidos para estas duas amostras são mostrados na Figura 4.16.

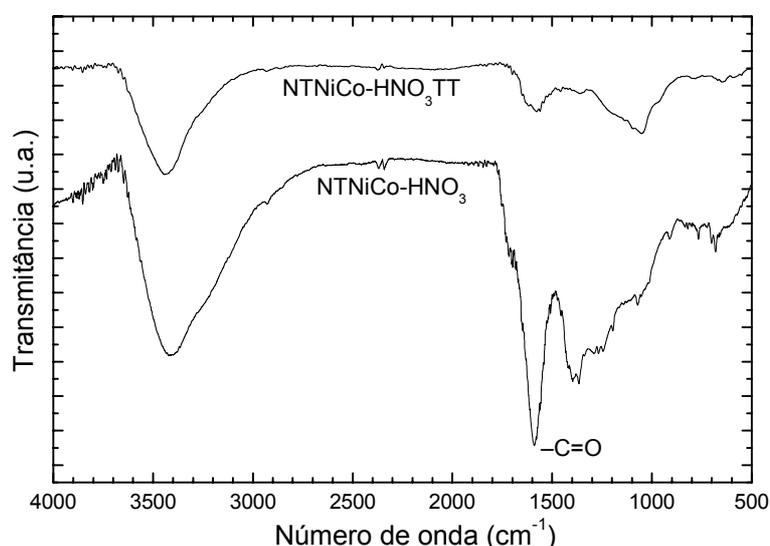


Figura 4.16. Espectros de infravermelho das amostras *NTNiCo-HNO₃* e *NTNiCo-HNO₃TT*.

Comparando-se os dois espectros pode-se perceber uma nítida diferença entre as amostras. O espectro da amostra *NTNiCo-HNO₃* apresenta uma forte banda em aproximadamente 1600 cm^{-1} ; esta banda é atribuída a um estiramento da ligação -C=O de carbonila. Após o tratamento térmico desta amostra esta banda não é mais observada, como pode ser visto no espectro da amostra *NTNiCo-HNO₃TT*, indicando que o tratamento foi eficiente na remoção dos grupos funcionais existentes na superfície do material.

As amostras preparadas foram então caracterizadas pelas técnicas de adsorção de nitrogênio e difração de raios-X, procurando-se estabelecer alguns procedimentos de análise e interpretação para o estudo das amostras de NTCPS. Este estudo é apresentado a seguir.

4.4.2.1. Caracterização por adsorção de nitrogênio

A técnica de adsorção de nitrogênio a baixas temperaturas tem sido normalmente utilizada apenas para a obtenção da área superficial específica (ASE), através da metodologia de cálculo denominada de BET (em referência a S. Brunauer, P. Emmett e E. Teller).^[24] No entanto uma análise e interpretação mais aprofundada das isotermas de adsorção e desorção permite a obtenção de diversas informações sobre a morfologia do material.

As análises dos materiais foram realizadas utilizando-se nitrogênio de alta pureza como adsorbato em nitrogênio líquido como banho refrigerante. Por este método foram caracterizadas as amostras *NTNi/Co*, *NTNiCo-HCl*, *NTNiCo-HCl-TT*, *NTNiCo-HNO₃*, *NTNiCo-HNO₃TT* e uma amostra semelhante a *NTNiCo*, mas proveniente da região do anel, identificada como *a-NTNiCo*. As isotermas de adsorção/desorção destas amostras são mostradas na Figura 4.17. As curvas das isotermas são obtidas a partir dos valores de volume de nitrogênio adsorvido no material (em condições normais de temperatura e pressão – CNTP / STP) em função da pressão relativa P/P_0 . Através do perfil das isotermas de adsorção/desorção podem-se obter informações sobre as propriedades dos materiais analisados.^[25]

O primeiro passo na análise destes resultados é a comparação das isotermas obtidas com os cinco tipos de isotermas de adsorção classificados por S. Brunauer, L.S. Deming, W.S. Deming e E. Teller.^[26] Esta classificação recebe o nome de BDDT, e as isotermas são denominadas por tipos I, II, III, IV e V; além de um tipo VI introduzido posteriormente. Uma ilustração destes diferentes tipos de isotermas é mostrada na Figura 4.18.

Por comparação, as isotermas observadas nas amostras estudadas se enquadram nas isotermas do tipo II. Este tipo de isoterma é característica de materiais não-porosos, mas sob certas condições pode indicar a presença de uma relativa porosidade no material. Quanto a porosidade, os poros podem ser classificados em (i) *microporos* – poros com diâmetro menor que aproximadamente 2 nm; (ii) *mesoporos* – poros com diâmetro aproximado entre 2 e 50 nm; e (iii) *macroporos* – poros maiores que 50 nm.

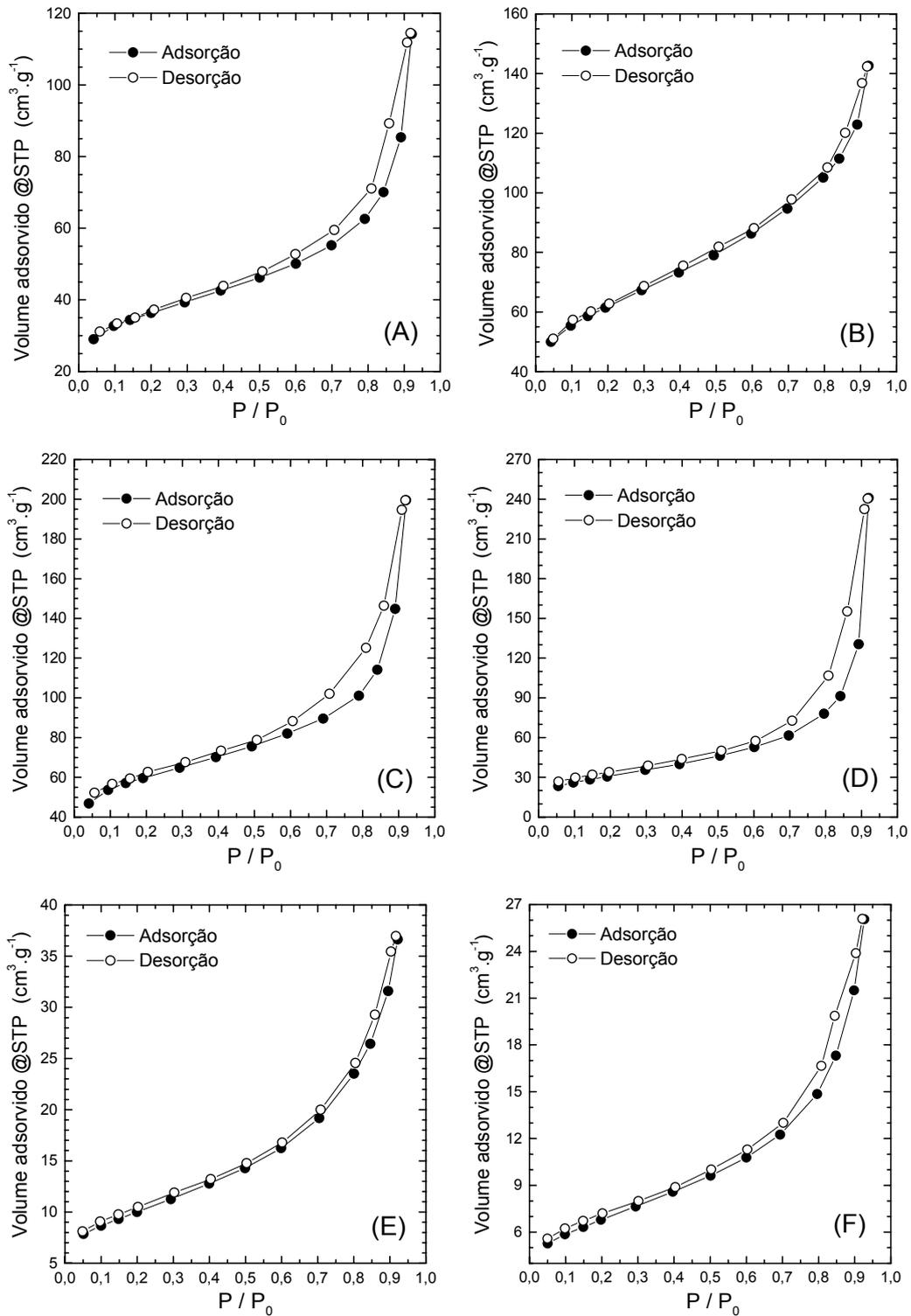


Figura 4.17. Isothermas de adsorção/desorção de nitrogênio das amostras (A) *a-NTNi/Co*, (B) *NTNi/Co*, (C) *NTNiCo-HCl*, (D) *NTNiCo-HCl-TT*, (E) *NTNiCo-HNO₃* e (F) *NTNiCo-HNO₃TT*.

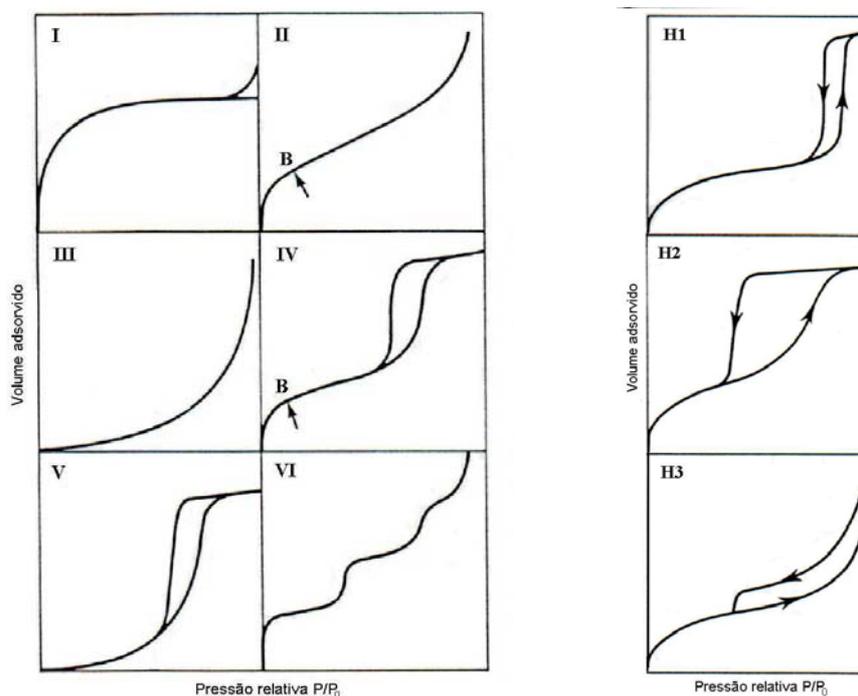


Figura 4.18. Tipos de isotermas de fisorção (esquoda) e tipos de histereses (direita), segundo a classificação BDDT (*Brunauer, Deming, Deming e Teller*).

Outro passo na análise das curvas consiste na identificação da natureza dos processos de adsorção de nitrogênio nas amostras. Estes processos de adsorção consistem basicamente em três tipos: (i) adsorção monocamada-multicamada, (ii) condensação capilar e (iii) preenchimento de microporos.

O primeiro tipo, adsorção monocamada-multicamada, ocorre na medida em que uma monocamada de nitrogênio adsorvido recobre completamente toda a superfície do material; sendo a seguir adsorvida uma maior quantidade de adsorbato (nitrogênio) que se sobrepõe as moléculas já adsorvidas, formando uma bicamada, tricamada, e assim sucessivamente. No entanto, dependendo da morfologia do material e das forças de interação adsorbato-adsorvente, o processo de formação das multicamadas pode ocorrer antes da monocamada estar completa. Este processo de formação da monocamada pode ser verificado através do perfil da isoterma de adsorção na região de baixa pressão relativa (P/P_0). Quando se forma uma monocamada bem definida, observa-se na isoterma uma curvatura bastante pronunciada definindo o chamado ponto-B, como indicado na Figura 4.18. Nas

isotermas dos materiais estudados (Figura 4.17) não se observou a formação bem definida do ponto-B, indicando que a adsorção ocorre num processo monocamada-multicamada, concomitante.

No processo de adsorção por condensação capilar, o espaço residual dentro dos poros, que permanece após a formação da multicamada, é preenchido pelo adsorbato condensado. Este condensado (nitrogênio líquido) permanece separado da fase gasosa (neste caso nitrogênio) por um menisco. Este processo de condensação capilar é freqüentemente acompanhado de uma histerese entre as curvas de adsorção e desorção, e é geralmente observado em materiais mesoporosos. Os tipos principais de histereses em curvas de adsorção podem ser observados na ilustração da Figura 4.18.

Já o processo de preenchimento de microporos, ocorre de maneira semelhante ao anterior, mas sem a formação de um menisco líquido (devido ao pequeno diâmetro do poro). O preenchimento de microporos pode ser caracterizado como um processo primário de fisorção (adsorção física); enquanto que a fisorção em mesoporos pode ocorrer em dois ou mais estágios através da adsorção por monocamada-multicamada e condensação capilar.

Analisando-se as curvas da Figura 4.17, observa-se que as isotermas das Figuras 4.17A, 4.17C, 4.17D e 4.17F, que correspondem respectivamente as amostras *a-NTNi/Co*, *NTNiCo-HCl*, *NTNiCo-HCl-TT* e *NTNiCo-HNO₃TT* apresentam uma histerese no processo de adsorção/desorção. Esta histerese é indicada pela não-sobreposição das duas curvas, adsorção e desorção, e pode ser classificada como tipo H3. Esta histerese observada indica a existência de mesoporos na estrutura morfológica dos materiais. No entanto estes mesoporos estão presentes em pequena quantidade, devido ao material apresentar uma isoterma tipo II (materiais altamente mesoporosos apresentam isotermas tipo IV). Os mesoporos levam a um processo de adsorção chamado de condensação capilar, que provoca a pequena histerese observada.

Todavia esta mesoporosidade presente em alguns dos materiais estudados, e evidenciada pelas curvas de adsorção, não é uma porosidade intrínseca das partículas, como a observada em materiais com isotermas tipo IV. O processo de

condensação capilar ocorre dentro de mesoporos formados pela agregação das partículas e nanotubos de carbono nas amostras.^[10] Uma ilustração deste processo de agregação com a eventual formação dos poros é mostrada na Figura 4.19.

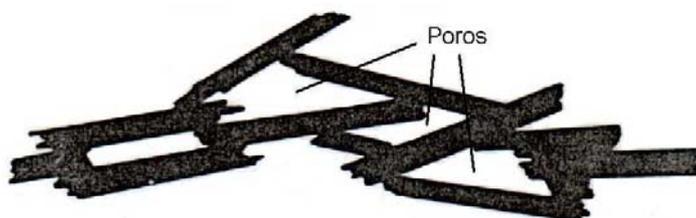


Figura 4.19. Ilustração do processo sugerido para a formação de mesoporos em agregados de partículas e nanotubos de carbono nos materiais analisados.

Deste modo, acredita-se que durante a adsorção de nitrogênio nas amostras *a-NTNiCo*, *NTNiCo-HCl*, *NTNiCo-HCl-TT* e *NTNiCo-HNO₃TT* ocorre um processo de condensação capilar no interior dos mesoporos formados nos agregados, ocasionando as histereses observadas.

Para aprofundar o estudo das características dos materiais analisados pela adsorção de nitrogênio, foi utilizado o chamado *método-t*.^[27] O *método-t* consiste na construção de um gráfico do volume de gás adsorvido vs. a espessura estatística de um filme adsorvido (chamada de *t*). Diferentes metodologias tem sido propostas para o cálculo da espessura *t*, mas entre elas uma das mais utilizadas é a proposta por *de Boer*.^[28] Assumindo um empacotamento hexagonal na camada do nitrogênio adsorvido, *de Boer* propôs a seguinte equação para o cálculo do fator *t* :

$$t(\text{Å}) = \left[\frac{13,99}{0,034 + \log(P_0 / P)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4.3)$$

onde *t* é a espessura estatística (em ângstrons) e *P/P₀* é pressão relativa.

As curvas obtidas pelo *método-t* são mostradas na Figura 4.20. A interpretação destas curvas envolve a sua comparação com uma curva linear padrão mostrada em linha tracejada. Os desvios da curva *t*, em relação a linha tracejada, pode ser analisada em função de processos de preenchimento de microporos e condensação capilar. Isso devido a um material completamente não-poroso apresentar uma curva *t* linear com a extrapolação coincidindo com a origem (0,0).

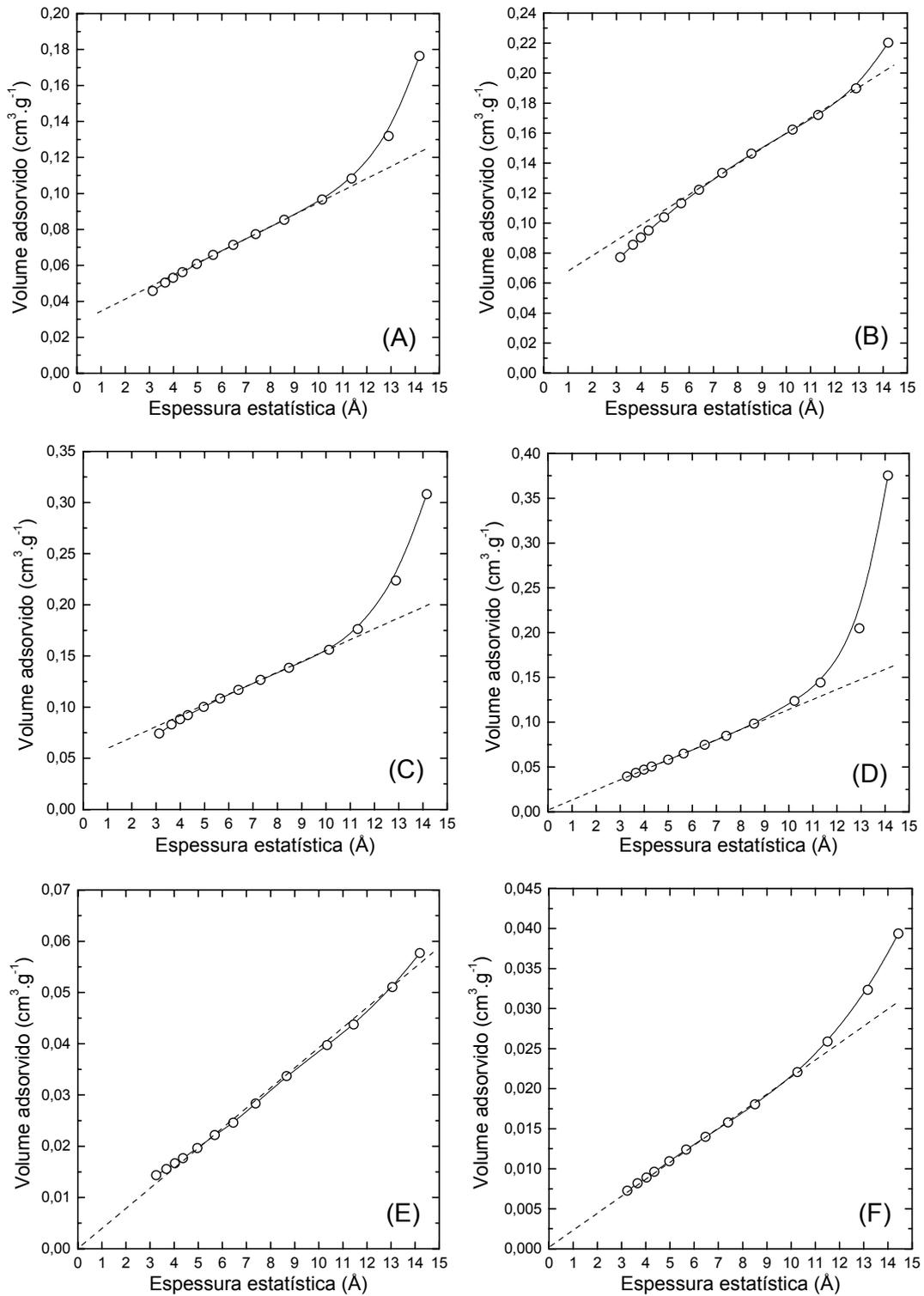


Figura 4.20. Curvas obtidas pelo método-t das amostras (A) *a*-NTNiCo, (B) NTNiCo, (C) NTNiCo-HCl, (D) NTNiCo-HCl-TT, (E) NTNiCo-HNO₃ e (F) NTNiCo-HNO₃-TT.

Observando-se as curvas da Figura 4.20 nota-se dois tipos de desvios da linearidade: (i) desvios para valores menores, nas regiões de baixa pressão relativa e (ii) desvios para valores maiores, nas regiões de alta pressão relativa. Uma explicação para o primeiro caso é um processo de preenchimento de microporos seguido de uma adsorção multicamada em uma pequena área superficial externa. Já o segundo caso é observado em processos de adsorção monocamada-multicamada seguido de condensação capilar dentro de poros com diâmetro entre 2 – 20 nm (mesoporos).

Observa-se que as amostras (A) *a-NTNiCo*, (B) *NTNiCo* e (C) *NTNiCo-HCl*, apresentam uma pequena microporosidade, onde ocorre um processo de preenchimento de microporos indicado pelo pequeno desvio da linearidade nas regiões de baixa P/P_0 . Já as amostras (A) *a-NTNiCo*, (C) *NTNiCo-HCl*, (D) *NTNiCo-HCl-TT* e (F) *NTNiCo-HNO₃TT* apresentam um grande desvio da linearidade na região de alta P/P_0 . Este efeito é causado pela presença de mesoporos que devido ao processo de condensação capilar provoca este desvio. Este resultado está em acordo com o observado na Figura 4.17. Apenas as amostras A, C, D e F apresentaram a histerese característica de materiais com mesoporos.

Observou-se ainda que a curva do *método-t* obtida para a amostra *NTNiCo-HNO₃* (Figura 4.20E), apresentou um comportamento bastante linear, tanto em baixos quanto altos valores de P/P_0 , indicando uma ausência total de microporos e mesoporos no material. Este forte tratamento oxidante realizado na amostra eliminou praticamente todas as impurezas formadas por nanopartículas de carbono amorfo. Acredita-se que a remoção das impurezas de carbono amorfo seja a responsável pela ausência de microporos no material. Já a ausência de mesoporos nesta amostra é atribuída ao forte poder oxidante da solução utilizada que provavelmente levou a uma destruição dos NTCPS. De fato, os resultados obtidos parecem indicar a presença de feixes de NTCPS leva a um considerável aumento na formação de mesoporos de agregados. Este fato pode ser então uma indicação da ausência de NTCPS na amostra *NTNiCo-HNO₃*, permanecendo apenas nanopartículas de grafite e nanoestruturas irregulares de carbono.

A partir das isotermas de adsorção da Figura 4.17 e das curvas t da Figura 4.20, foi possível calcular a *área superficial específica* (ASE), que corresponde a área superficial total da amostra; a *área superficial de microporos* ($AS_{\mu p}$), que corresponde a área superficial atribuída apenas aos microporos presentes na amostra; *área superficial externa* (AS_{ext}), que corresponde a ASE menos a $AS_{\mu p}$, ou seja, a área ocupada pelos mesoporos, macroporos e superfície externa das partículas e o *volume de microporos* ($V_{\mu p}$), que é o volume ocupado pelos microporos na amostra.

O procedimento para o cálculo da ASE consiste no método proposto por S. Brunauer, P. Emmett e E. Teller e envolve o uso da equação BET:

$$\frac{1}{W((P_0/P)-1)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (4.4)$$

onde W é a massa de gás adsorvido a uma dada pressão relativa P/P_0 e W_m é a massa de adsorbato que constitui a monocamada que recobre a superfície. O termo C , a constante BET, está relacionado a energia de adsorção da primeira camada e conseqüentemente a energia de interação adsorbato-adsorvente. A equação BET permite a obtenção de uma reta no gráfico $1/[W(P_0/P)-1]$ vs. P/P_0 , onde a partir da inclinação se obtém o valor de W_m . Este parâmetro permite o cálculo da área superficial específica (ASE) utilizando-se a equação:

$$ASE = \frac{W_m N_{AV} A_{CS}}{M} \quad (4.5)$$

onde N_{AV} é o número de Avogadro e A_{CS} é a área de secção transversal da molécula de adsorbato (N_2).

Já o cálculo das $AS_{\mu p}$, AS_{ext} e $V_{\mu p}$ é baseado nas inclinações das curvas obtidas pelo *método-t* e no uso da ASE calculada pelo procedimento BET. Estes parâmetros assim calculados são mostrados na Tabela 4.3.

Observa-se que as amostras *NTNiCo* e *NTNiCo-HCl*, apresentam as maiores ASE, cerca de $200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Este fato se deve provavelmente ao material proveniente da região da parede apresentar uma maior quantidade de impurezas de carbono

amorfo que apresentam uma maior área superficial específica. Como a amostra *NTNiCo-HCl* foi apenas submetida a um tratamento com HCl para remover catalisadores metálicos, a ASE permanece elevada.

Tabela 4.3. Valores de área superficial específica (ASE), área superficial externa (AS_{ext}), área superficial dos microporos ($AS_{\mu p}$) e volume dos microporos ($V_{\mu p}$), das amostras caracterizadas por adsorção de nitrogênio.

Amostras	ASE (BET) $m^2 \cdot g^{-1}$	AS_{ext} $m^2 \cdot g^{-1}$	$AS_{\mu p}$ $m^2 \cdot g^{-1}$	$V_{\mu p}$ $cm^3 \cdot g^{-1}$
a-NTNiCo	121,0	97,7	23,3	0,01
NTNiCo	207,5	118,7	88,8	0,043
NTNiCo-HCl	200,2	170,0	30,2	0,012
NTNiCo-HCl-TT	111,0	111,0	–	–
NTNiCo-HNO ₃	35,1	35,1	–	–
NTNiCo-HNO ₃ TT	23,8	23,8	–	–

A amostra *a-NTNiCo* apresenta uma ASE de $120 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, indicando a presença de uma menor quantidade de impurezas de carbono amorfo. Já a amostra *NTNiCo-HCl-TT* apresenta também uma menor ASE devido ao tratamento térmico realizado, que elimina grande parte das impurezas presentes. As amostras *NTNiCo-HNO₃* e *NTNiCo-HNO₃TT*, devido ao tratamento fortemente oxidante a que foram submetidas, para remoção de impurezas, apresentam as menores áreas superficiais (ASE).

Como observado nas curvas do *método-t*, apenas as amostras (A) *a-NTNiCo*, (B) *NTNiCo* e (C) *NTNiCo-HCl*, apresentaram microporosidade. Dentre elas a amostra *NTNiCo* apresentou a maior área superficial de microporos ($AS_{\mu p}$) – $88,8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, e conseqüentemente o maior volume de microporos ($V_{\mu p}$) – $0,043 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

Estes resultados aqui obtidos parecem então indicar que amostras com uma maior concentração de impurezas de carbono amorfo apresentam uma pequena microporosidade; o que não é observado em amostras submetidas a tratamentos de

purificação, tanto térmicos quanto químicos. Amostras mais ricas em NTCPS parecem também levar a formação de mesoporos e conseqüentemente a uma histerese nas curvas de adsorção/desorção. Acredita-se que esta formação de mesoporos ocorre por um processo de agregação como ilustrado na Figura 4.19.

4.4.2.2. Caracterização por difração de raios-X

Na Figura 4.21 são apresentados os difratogramas, na região de $20 - 70^\circ$ (2θ), das amostras *a-NTNiCo*, *NTNiCo*, *NTNiCo-HCl-TT*, *NTNiCo-HNO₃* e *NTNiCo-HNO₃TT*.

Praticamente todas as amostras caracterizadas apresentam partículas metálicas de catalisadores, cobalto e níquel, como pode ser observado nos difratogramas. Na região apresentada (2θ) pode-se observar que os difratogramas das amostras possuem basicamente três picos atribuídos ao material carbonáceo; estes picos são indexados como (002), (100) e (004). Estes picos são atribuídos a presença tanto dos nanotubos de carbono (NTCPS) quanto de impurezas de grafite. O pico em aproximadamente 43° é atribuído ao plano (100) da grafite e das estruturas de NTCPS. Estas estruturas de nanotubos são formadas pela interação dos diversos NTCPS através de forças do tipo *van der Waals*, formando feixes. Estes feixes puderam ser observados através de micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (HRTEM).

O pico indexado como (004), pode ser observado em duas posições bastante próximas. Em aproximadamente 55° , observa-se o pico (004) atribuído ao material gráfitico, enquanto que em cerca de 54° encontra-se o pico (004) atribuído aos feixes de NTCPS. Todavia, apenas nas amostras (A) *a-NTNiCo* e (C) *NTNiCo-HCl-TT*, pode-se observar claramente o pico (004) dos feixes de NTCPS. Este fato indica que estas amostras apresentam uma maior quantidade de NTCPS.

Um outro fato observado através do difratograma da Fig. 4.21C, é a formação de NiO e Co₃O₄. Como esta amostra foi submetida a um tratamento térmico em atmosfera de ar estagnado (500°C), ocorreu a oxidação das impurezas metálicas presentes formando nanopartículas de óxidos metálicos (NiO e Co₃O₄).

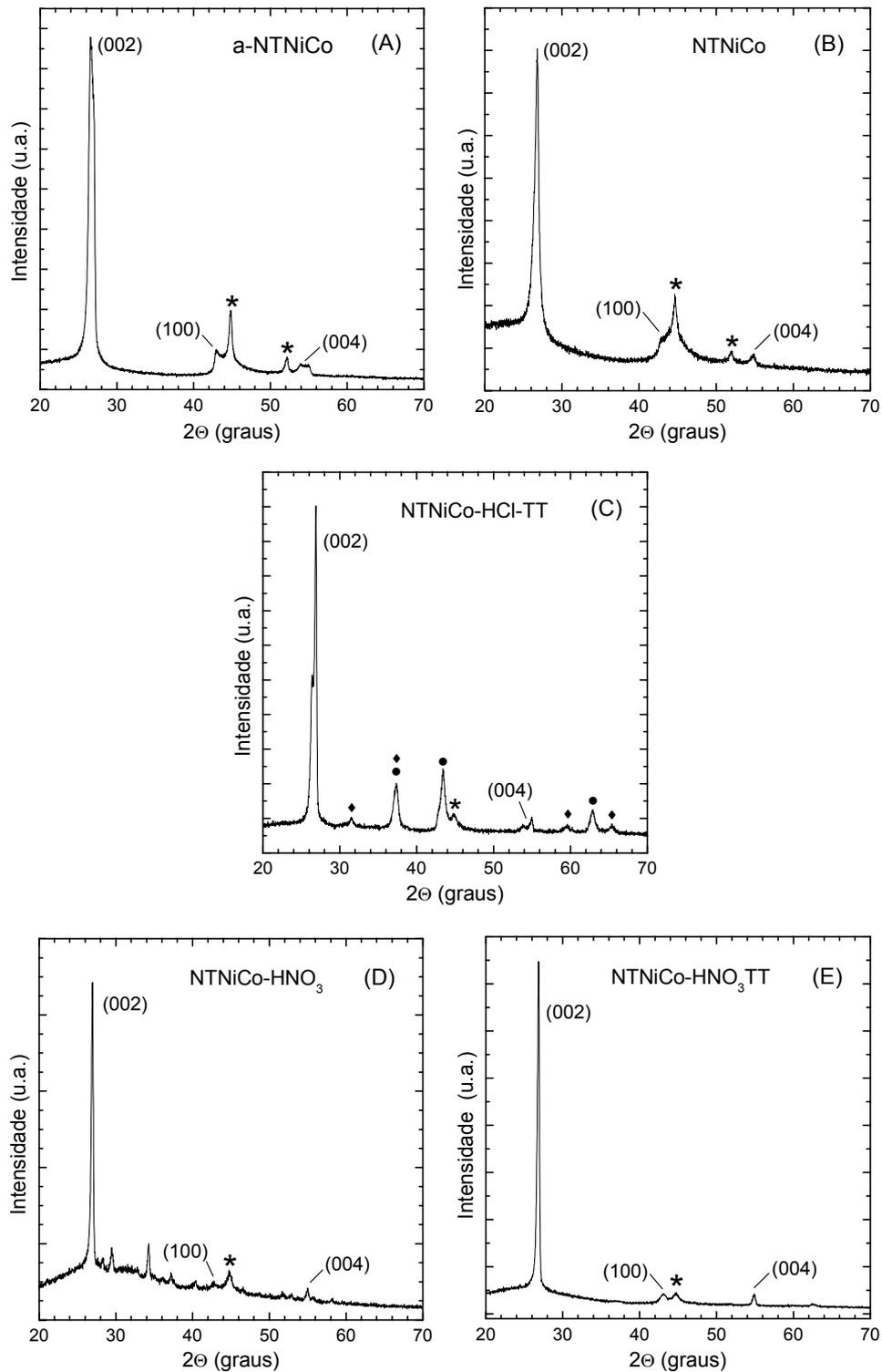


Figura 4.21. Difratoogramas das amostras (A) *a-NTNiCo*, (B) *NTNiCo*, (C) *NTNiCo-HCl-TT*, (D) *NTNiCo-HNO₃* e (E) *NTNiCo-HNO₃TT*, onde: * – Co e Ni, ♦ – NiO e ● – Co₃O₄.

Estas impurezas metálicas, após o tratamento ácido, estão presentes em pequena quantidade; no entanto, o tratamento térmico utilizado leva a uma perda de massa de cerca de 83% e um conseqüente aumento na concentração de metais na amostra.

Um outro pico característico dos materiais carbonáceos é o pico (002) observado em cerca de 27°. Este pico é atribuído as impurezas de partículas gráficas presentes na amostra e também aos feixes de NTCPS. No entanto, este pico (002) apresenta uma ligeira diferença nestes dois materiais (NTCPS e grafite).

Na Figura 4.22 é apresentada uma visão ampliada do pico (002) das diferentes amostras. Observa-se a presença de dois picos bastante próximos e quase sobrepostos. No entanto, as amostras *NTNiCo-HNO₃* e *NTNiCo-HNO₃TT*, apresentam basicamente um único pico em cerca de 26,9° que é atribuído ao material gráfico. Este fato sugere que nestas amostras praticamente não ocorre a formação de feixes de NTCPS.

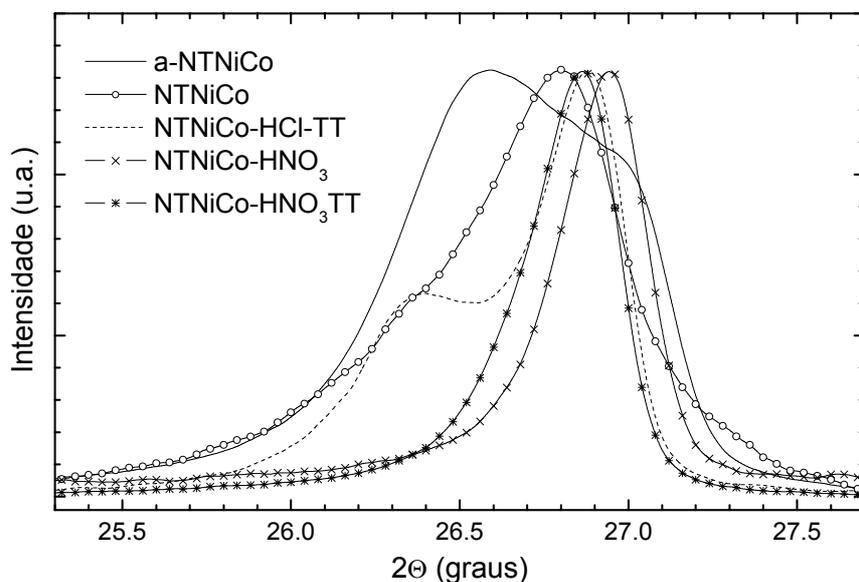


Figura 4.22. Picos (002) obtidos a partir dos difratogramas das amostras analisadas (com as intensidades normalizadas).

O pico em aproximadamente 26,5° é atribuído aos feixes de NTCPS, e pode ser observado com grande intensidade nas amostras *a-NTNiCo* e *NTNiCo-HCl-TT*. Este pico aparece ainda na amostra *NTNiCo*, mas com uma menor intensidade e

quase sobreposto ao pico (002) grafitico. A intensidade deste pico sugere que os feixes de NTCPS aparecem em maior concentração nas amostras *a-NTNiCo* e *NTNiCo-HCl-TT*.

Estes picos (002) podem ainda fornecer informações importantes sobre as propriedades estruturais dos materiais analisados. Estas informações podem ser obtidas através dos parâmetros L_c , ou comprimento de coerência, e a distância de separação entre os planos d_{002} . Estes parâmetros são calculados através da equação de Scherrer (L_c) e equação de Bragg (d_{002}).^[29] A equação de Scherrer é dada a seguir:

$$L_c = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4.6)$$

onde L_c é o comprimento de coerência das partículas (tamanho do cristalito), λ é o comprimento de onda da radiação (1,548 Å), K é uma constante de valor igual a 0,9 e os parâmetros β e θ são referentes ao pico (002); θ é o valor do ângulo de Bragg para este pico e β é a largura do pico na altura relativa a metade da intensidade máxima. Para melhorar a precisão na determinação destes parâmetros, eles foram calculados através de procedimentos de deconvolução dos picos, com software matemático. A equação de Bragg é mostrada abaixo.

$$d_{002} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (4.7)$$

onde d_{002} é a distância de separação entre os planos, λ é o comprimento de onda da radiação (1,548 Å) e θ é o valor do ângulo de Bragg para este pico.

Estes parâmetros, calculados a partir das equações de Scherrer e Bragg, são mostrados na Tabela 4.4. Como visto na Figura 4.22, apenas as amostras (A) *a-NTNiCo*, (B) *NTNiCo* e (C) *NTNiCo-HCl-TT* apresentam o pico (002) atribuído aos feixes de NTCPS, e deste modo permitem o cálculo dos parâmetros L_c e d_{002} destas estruturas. Analisando-se na Tabela 4.4 os valores de L_c das impurezas grafiticas, observa-se que as amostras (C) *NTNiCo-HCl-TT*, (D) *NTNiCo-HNO₃* e (E) *NTNiCo-HNO₃TT*, apresentam os maiores valores de L_c indicando que as partículas de menor

dimensão foram de fato removidas pelos tratamentos oxidantes, permanecendo as partículas com diâmetro médio de 250 Å. Já nas amostras (A) *a-NTNiCo* e (B) *NTNiCo*, observa-se a presença de partículas gráficas com um menor valor de L_c , pelo fato de não terem sido submetidas a nenhum tratamento para purificação. Para todas as amostras observa-se ainda que a distância d_{002} é sempre de 3,31 Å, característica de materiais gráficos.

Tabela 4.4. Valores dos parâmetros L_c (comprimento de coerência) e d_{002} , calculados a partir dos picos (002), gráfico e NTPS, observados nos difratogramas das amostras analisadas.

Amostras	Pico (002) - Grafite		Pico (002) - NTPS	
	L_c (Å)	d_{002} (Å)	L_c (Å)	d_{002} (Å)
<i>a-NTNiCo</i>	186	3,32	122	3,37
<i>NTNiCo</i>	210	3,31	127	3,36
<i>NTNiCo-HCl-TT</i>	263	3,31	141	3,37
<i>NTNiCo-HNO₃</i>	250	3,31	–	–
<i>NTNiCo-HNO₃TT</i>	250	3,31	–	–

Já os parâmetros calculados a partir do pico (002) dos feixes de NTCPS, indicam uma distância d_{002} de 3,37 Å; um valor aproximadamente 2% maior que a distância observada em materiais gráficos, concordando assim com os modelos propostos para as estruturas de NTCPS.^[30] Os comprimentos de coerência L_c dos NTCPS, indicam uma diferença muito pequena entre a largura dos feixes, sugerindo um valor de aproximadamente 125 Å, e indicando uma largura de feixes ligeiramente maior na amostra (C) *NTNiCo-HCl-TT* ($L_c = 141$ Å).

4.4.3. Tratamentos para purificação e caracterização – Parte 2

Esta metodologia de purificação foi a que apresentou os melhores resultados, e foi realizada utilizando-se o material preparado com o catalisador de Fe/Ni/Co. O procedimento de purificação consiste inicialmente no tratamento com tolueno em Soxhlet, com posterior lavagem com acetona. Este tratamento foi realizado tanto na amostra proveniente da região do anel quanto da parede, e estas amostras serão

identificadas por *NTA_Sox* e *NTP_Sox*, respectivamente. Nas Figuras 4.23 e 4.24 são mostradas algumas micrografias obtidas por HRTEM das amostras *NTA_Sox* e *NTP_Sox*, respectivamente.

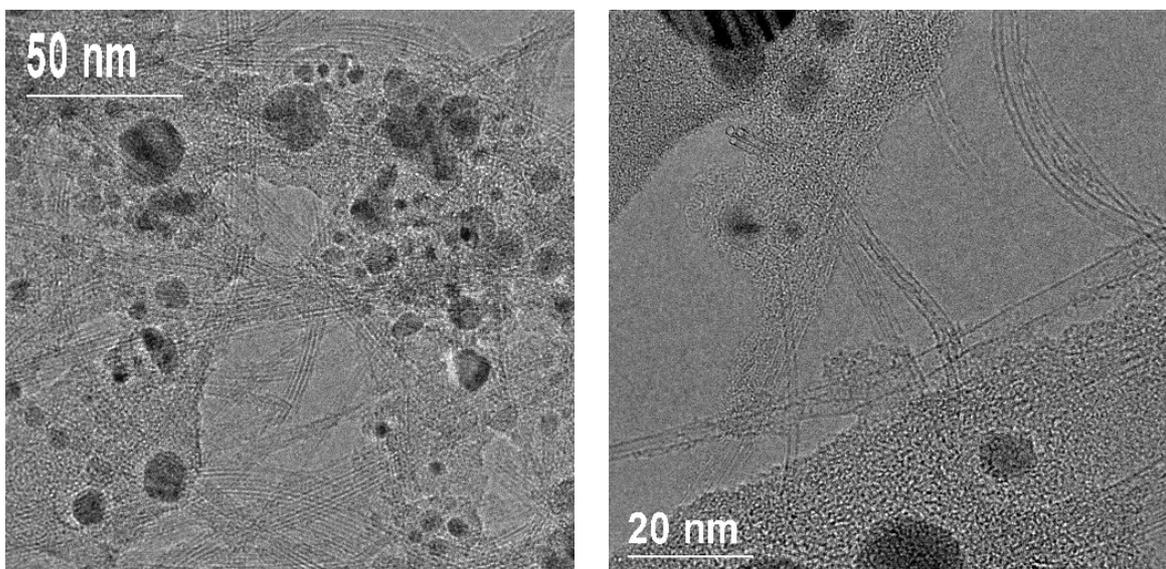


Figura 4.23. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão com alta resolução, da amostra *NTA_Sox*.

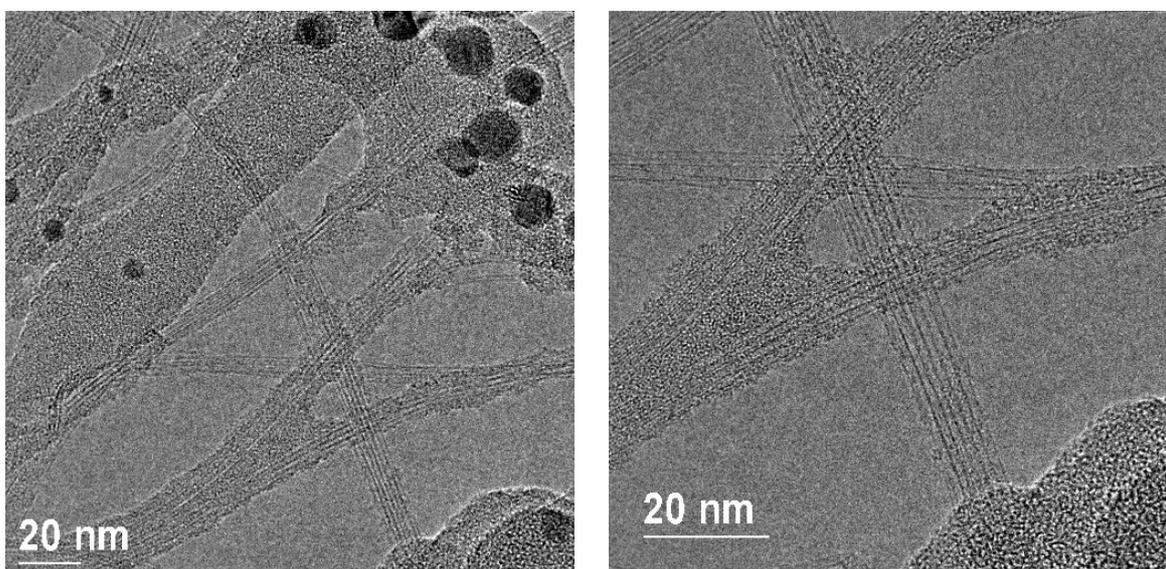


Figura 4.24. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão com alta resolução, da amostra *NTP_Sox*.

As Figuras 4.23 e 4.24 mostram a presença de uma grande quantidade de impurezas misturadas aos NTCPS. Uma análise dos NTCPS indicou um diâmetro médio dos tubos de 1,4 nm e um comprimento dos feixes de NTCPS de alguns micrometros. Observou-se que as impurezas presentes na amostra são em grande parte formadas por carbono amorfo e nanopartículas metálicas. Um mapeamento analítico da superfície do material, realizado em um JEOL JSM 5900 SEM – LV com módulo analítico (LNLS / Campinas), indicou uma distribuição bastante homogênea dos catalisadores Co, Fe e Ni (não mostrado aqui).

Estas amostras foram então submetidas a outros tratamentos para eliminação do carbono amorfo e dos catalisadores metálicos. Os procedimentos que se mostraram mais adequados entre os utilizados são apresentados a seguir.

4.4.3.1. Oxidação química com peróxido de hidrogênio (H₂O₂)

Após a etapa de extração dos subprodutos solúveis em tolueno o material foi submetido à oxidação química para remoção do carbono amorfo presente em grande quantidade nas amostras, como pode ser observado nas micrografias das Figuras 4.23 e 4.24. Os tratamentos que se mostraram mais eficientes foram os realizados com solução de peróxido de hidrogênio (H₂O₂). O H₂O₂ dependendo do pH do meio pode atuar tanto como um agente oxidante como redutor, conforme representado nas reações abaixo:



O processo representado na equação 4.8 é conseguido com o uso de soluções alcalinas de H₂O₂, e nestas condições ele atua como agente redutor. Já em meio ácido, ocorre o processo representado em na equação 4.9, atuando como um agente fortemente oxidante. No entanto o uso de soluções ácidas de H₂O₂ na oxidação do carbono amorfo levou a uma completa destruição dos NTCPS nas amostras. Deste modo utilizou-se uma solução de H₂O₂ sem a adição de qualquer reagente que alterasse significativamente o pH do meio. Nestas condições a solução

de peróxido é um agente oxidante menos enérgico e permite um melhor controle do processo em função da concentração de peróxido e da temperatura.

Neste tratamento utilizou-se um balão de fundo redondo adaptado com um condensador de refluxo, onde uma massa de 600 mg de amostra (*NTA_Sox* ou *NTP_Sox*) foi misturada a 300 mL de H₂O₂ 10%. A solução foi mantida sob agitação magnética em refluxo a 100 °C por 5 horas, sendo a seguir filtrada em membrana de policarbonato 0,4 µm. O material recolhido foi lavado com água e acetona e seco em estufa a 80 °C. Este tratamento levou a uma perda de massa de aproximadamente 70% na amostra *NTP_Sox* e 60% na *NTA_Sox*. Estas amostras serão denominadas de *NTP_Perox* e *NTA_Perox*, respectivamente. O uso de soluções de peróxido mais concentradas (20% e 30%) não provocou grandes diferenças nos valores de perda de massa, sendo aproximadamente 5% maiores.

Uma análise das amostras *NTP_Perox* e *NTA_Perox* por HRTEM mostrou que elas possuem uma morfologia extremamente semelhante, onde o carbono amorfo existente inicialmente foi efetivamente removido, resultando em uma grande quantidade de nanopartículas metálicas e partículas de grafite misturadas aos NTCPs. Algumas micrografias destas amostras são mostradas na Figura 4.25.

Na Figura 4.25A se observa a existência de uma grande quantidade de nanopartículas metálicas e grandes partículas de grafite, que não podem ser facilmente removidas. Esta imagem é representativa de ambas as amostras.

Nas Figuras 4.25B e 4.25C é possível observar mais detalhadamente os feixes de NTCPs misturados às partículas metálicas e nanopartículas de carbono mais resistentes ao tratamento utilizado. Já na Figura 4.25D se observa a existência de nanotubos de carbono do tipo paredes múltiplas (NTCPM) e “*onions*” polidrais de carbono. Estas estruturas são raramente observadas nas amostras *NTP_Perox* e *NTA_Perox* (H₂O₂ 10%), mas são encontradas com maior frequência nas amostras submetidas a tratamentos com H₂O₂ 20% e 30%. Estas estruturas se formam em decorrência do tratamento oxidante utilizado, de maneira semelhante ao observado por outros pesquisadores em tratamentos oxidativos com soluções de HNO₃, onde foi sugerido que o tratamento oxidativo provoca uma desintegração dos tubos, seguido

de um processo de rearranjo que leva a formação dos NTCPM e “onions” de carbono.^[31]

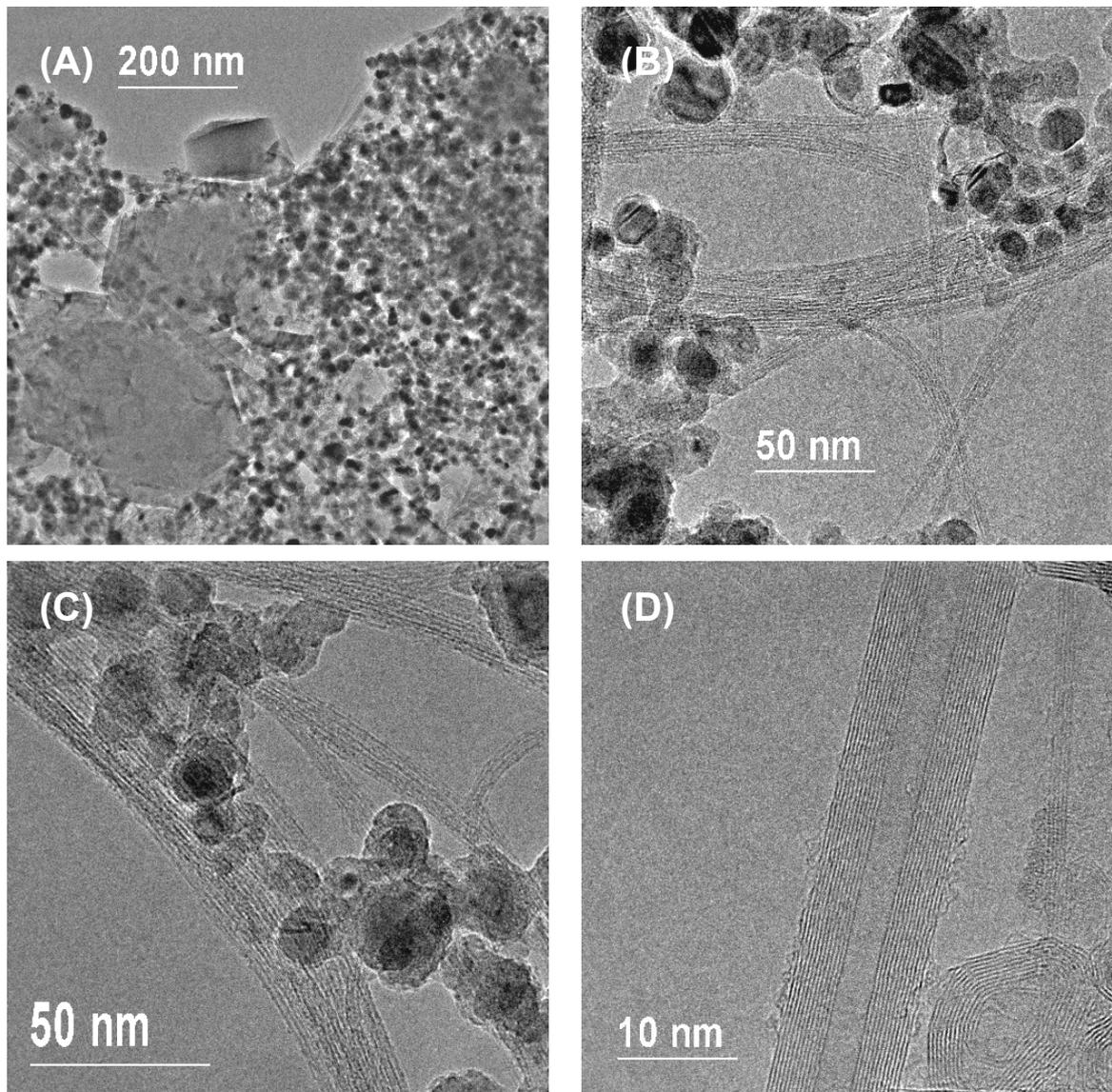


Figura 4.25. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão com alta resolução, das amostras (A), (B) *NTA_Perox* e (C), (D) *NTP_Perox*.

4.4.3.2. Remoção das nanopartículas metálicas

Para a remoção das impurezas metálicas existentes nas amostras, foram utilizados diversos tratamentos baseados no uso de tratamentos térmicos e/ou

soluções de HCl, HCl/DMF, HNO₃ e HNO₃/HF. Todavia, aqui são apresentados apenas alguns dos tratamentos realizados.

Tratamento A – Este tratamento consistiu inicialmente em um tratamento térmico da amostra submetida à oxidação com H₂O₂. Este tratamento térmico tem como finalidade oxidar as nanopartículas metálicas para seus respectivos óxidos, Co₃O₄, CoO, NiO e Fe₃O₄. Os óxidos podem ser mais facilmente removidos que os metais existentes inicialmente. A temperatura do tratamento térmico foi estabelecida por análise térmica e confirmada por difração de raios-x. O tratamento utilizado consistiu no aquecimento da amostra em ar estagnado a 500 °C por 30 minutos. A seguir a amostra oxidada foi tratada com solução de HNO₃ (1:1), que foi mantida sob sonicação por 1 hora. O material foi filtrado (membrana 0,4 μm) e lavado abundantemente com água deionizada. Este tratamento foi bastante efetivo na remoção dos catalisadores, removendo quase completamente os metais (conforme análise por TEM e EDS). Todavia o tratamento levou a uma grande perda de qualidade do material, devido a destruição de grande parte dos NTCPS existentes e com a conseqüente formação de grande quantidade de nanopartículas de carbono e estruturas amorfas, como pode ser visualizado na Figura 4.26.

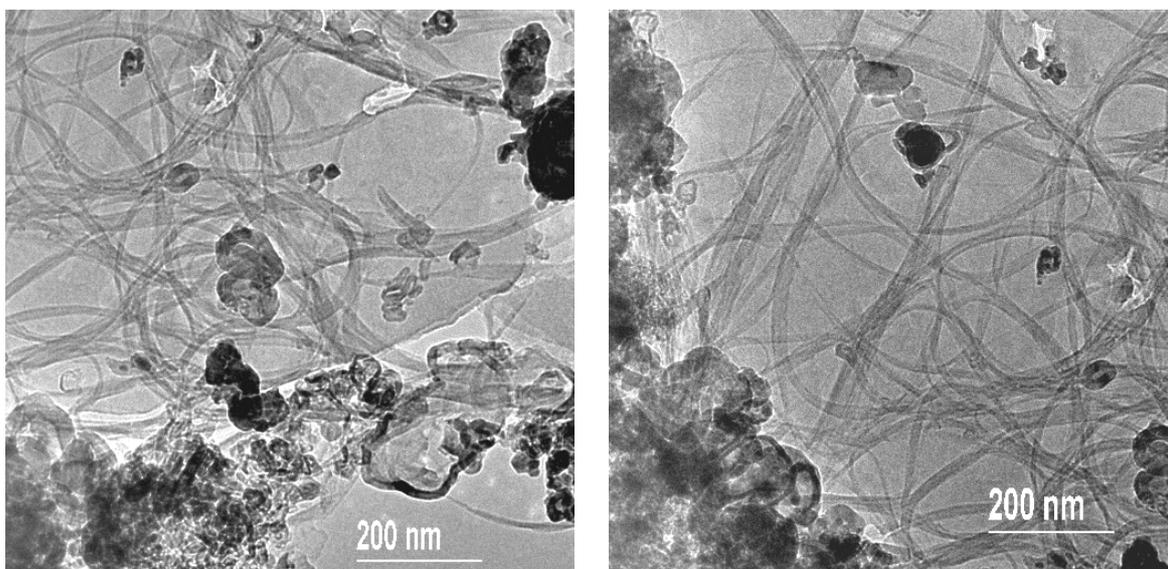


Figura 4.26. Micrografias do material purificado por tratamento com H₂O₂ 10% e tratamento A (ver texto) para remoção dos catalisadores metálicos.

Esta destruição de grande parte dos NTCPS existentes na amostra é atribuída aos tratamentos fortemente oxidantes empregados. O tratamento térmico leva a formação de defeitos na estrutura que acompanhado do tratamento com HNO_3 leva a uma intensa destruição dos NTCPS.

Tratamento B – Este tratamento consistiu na mistura da amostra submetida à oxidação com H_2O_2 com uma mistura de HNO_3/HF concentrados juntamente com dodecil sulfato de sódio (SDS). O SDS é adicionado para permitir uma melhor dispersão das partículas, facilitando deste modo o ataque ácido para remoção dos catalisadores. Neste tratamento a mistura foi mantida sob sonicação por 2 horas, sendo a seguir filtrada (membrana 0,4 μm) e o material obtido lavado abundantemente com água e acetona. Como foi observado pela caracterização por HRTEM, este tratamento foi bastante efetivo na remoção dos catalisadores, permanecendo apenas partículas metálicas recobertas tanto por camadas gráficas como carbono amorfo. Este recobrimento impede o ataque ácido impossibilitando a remoção destas partículas por este tipo de tratamento. Micrografias desta amostra são apresentadas na Figura 4.27. Na Figura 4.27A é mostrada uma micrografia representativa da amostra, onde é possível observar a existência de uma grande concentração de NTCPS, juntamente com uma certa quantidade de impurezas. Na Figura 4.27B é possível observar alguns feixes de NTCPS e um único NTPS isolado com 1,4 nm de diâmetro. Na Figura 4.27C observam-se partículas metálicas recobertas por camadas gráficas e na 4.27D diversas partículas gráficas ocas. Estas esferas ocas de grafite são formadas a partir das partículas metálicas recobertas por camadas gráficas, onde o tratamento ácido elimina o interior metálico permanecendo as camadas externas de grafite.

Este tratamento se mostrou assim bastante adequado à purificação dos NTCPS, levando a obtenção de um material de boa qualidade formado por grande quantidade de NTCPS e impurezas formadas basicamente por partículas metálicas protegidas, esferas ocas de carbono e principalmente nanopartículas de grafite. Este material será identificado como *NTP_HNF*.

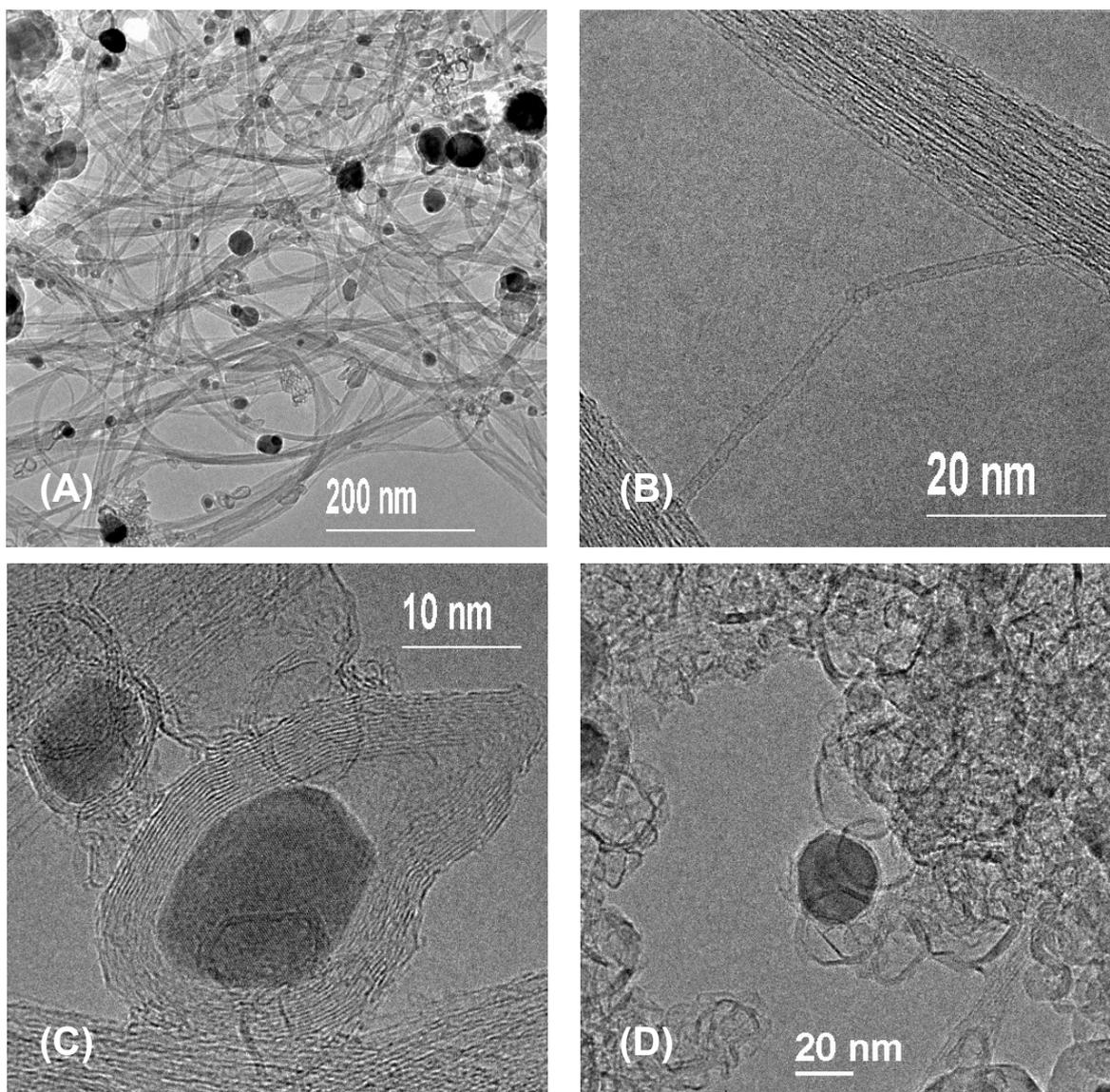


Figura 4.27. Micrografias do material purificado por tratamento oxidante com H_2O_2 10% e tratamento B (ver texto), para remoção dos catalisadores metálicos, identificada como *NTP_HNF*.

4.4.3.3. Remoção das impurezas gráficas

A amostra *NTP_HNF* é assim uma amostra relativamente pura apresentando pouca quantidade de impurezas gráficas como nanopartículas de grafite e esferas gráficas ocas ou preenchidas por metal. Estas impurezas são extremamente difíceis de serem removidas, pois tratamentos ácidos não podem remover os metais remanescentes e tratamentos oxidantes térmicos ou químicos, não podem remover

as partículas gráficas sem causar dano aos NTCPS. Deste modo foi necessário utilizar procedimentos brandos para este tipo de purificação, evitando assim causar danos aos nanotubos. Sendo assim planejou-se uma separação das impurezas baseando-se na sua maior dimensão e densidade em relação aos NTCPS, permitindo assim a separação por decantação ou centrifugação de uma dispersão.

Realizaram-se alguns testes através da dispersão da amostra *NTP_HNF* em dois meios diferentes. Um deles foi realizado utilizando-se o composto 2-metilpirrolidona, geralmente utilizado na obtenção de tintas a partir de pigmentos de carbono, e outro em solução de dodecil sulfato de sódio (SDS), de maneira semelhante ao apresentado no item 4.3. Os dois testes apresentaram resultados muito semelhantes, e sendo assim optou-se pelo uso da dispersão em solução aquosa de SDS que apresenta um custo muito menor. O procedimento utilizado consistiu na dispersão de cerca de 0,5 g da amostra *NTP_HNF* em 1,0 L de solução aquosa de SDS 0,02 mol.L⁻¹ utilizando-se agitação ultra-sônica por 30 minutos. Esta dispersão foi então mantida em repouso por cerca de 5 horas. A fração superior da dispersão foi então separada e filtrada em membrana de policarbonato (HTTP 0,4 µm). Este mesmo procedimento foi repetido duas vezes mais e o produto final foi lavado com água deionizada e acetona. Este material foi então submetido a tratamento térmico sob vácuo de 10⁻³ bar numa temperatura de 500 °C por 1 hora com o objetivo de remover eventuais resíduos do surfactante. Esta amostra será identificada como *NTP_HNF/SDS*. Na Figura 4.28 são mostradas algumas micrografias representativas desta amostra. Nas Figuras 4.28A e 4.28B é possível observar que o tratamento realizado foi bastante eficiente na remoção das impurezas gráficas, permanecendo apenas pouca quantidade dos invólucros gráficos, sendo estes de dimensão bastante reduzida. Devido a sua pequena dimensão, cerca de 20 nm, como se pode observar nas Figura 4.28C e 4.28D, a sua remoção pela metodologia empregada seria bastante trabalhosa, necessitando de mais etapas de dispersão e decantação.

No entanto, o material obtido pode ser considerado de alta pureza quando comparado a seu estado inicial e a materiais comercializados por diferentes empresas.

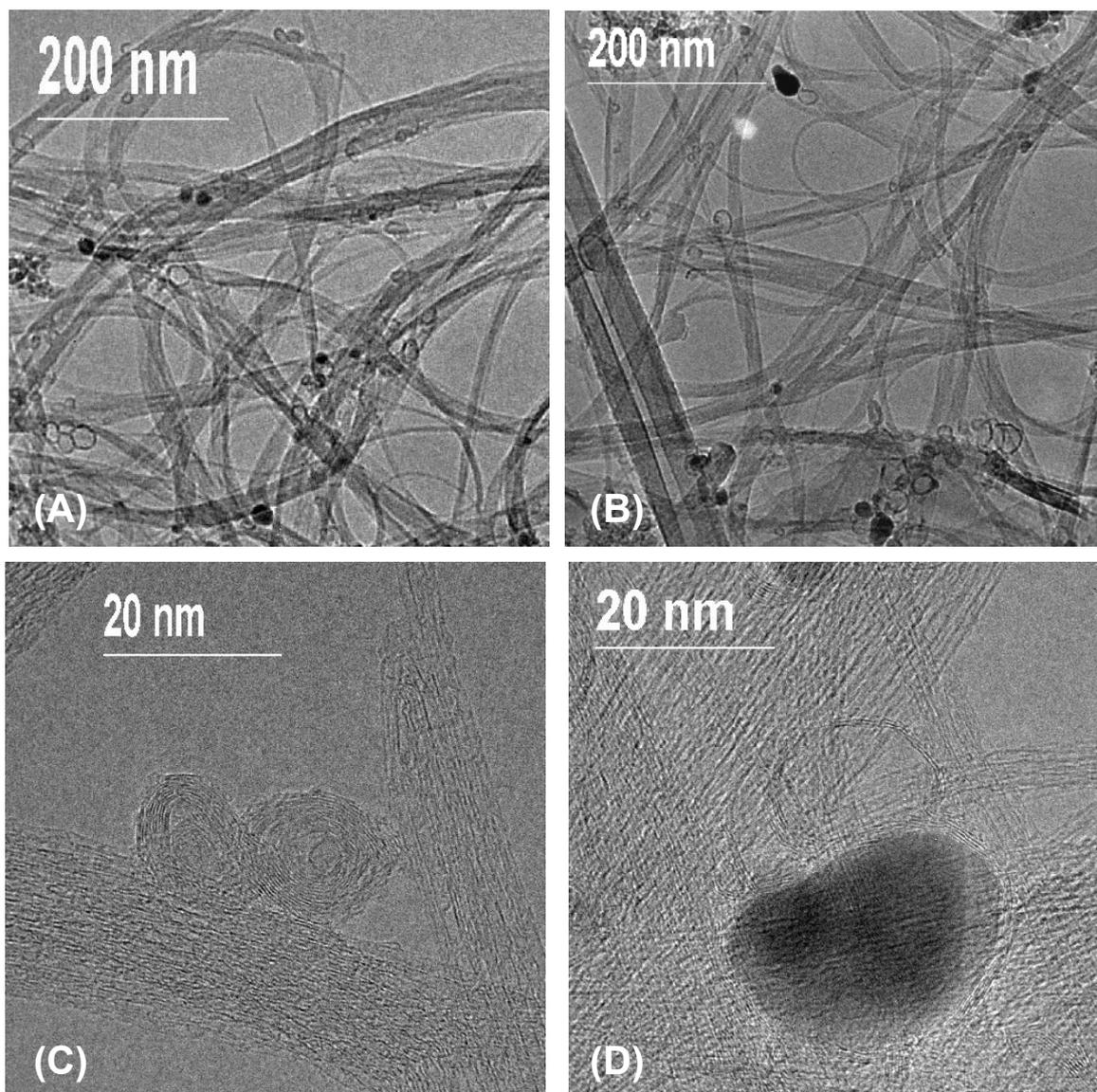


Figura 4.28. Micrografias do material obtido a partir da amostra *NTP_HNF* submetida a dispersões e decantações consecutivas em solução de SDS, identificada como *NTP_HNF/SDS*.

Estas diferentes amostras preparadas foram então caracterizadas pelas técnicas de análise termogravimétrica e adsorção de nitrogênio.

4.4.3.4. Análise térmica das amostras purificadas

A caracterização por análise termogravimétrica das amostras foi realizada no equipamento *Shimadzu* com atmosfera de ar sintético. As amostras submetidas aos

tratamentos para purificação foram analisadas após cada etapa do tratamento, sendo a amostra inicial recolhida na região da parede, sem qualquer tratamento, identificada como *NTP*. Na Figura 4.29 são apresentadas as curvas termogravimétricas e a primeira derivada destas curvas ($d(\text{massa}\%)/d(\text{Temperatura})$), para cada uma das amostras analisadas.

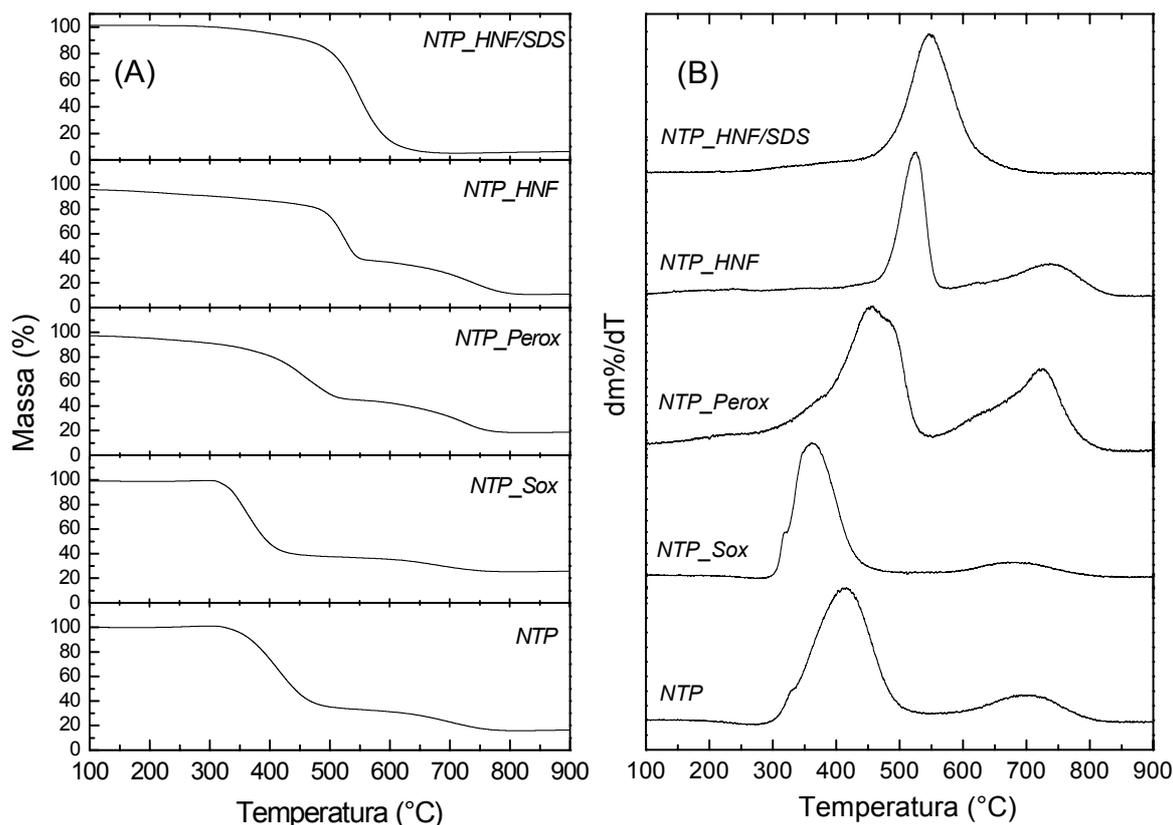


Figura 4.29. (A) Curvas de análise termogravimétrica e (B) primeira derivada da análise termogravimétrica, em atmosfera de ar sintético, das amostras *NTP* (material da parede preparado com o catalisador Fe/Ni/Co), *NTP_Sox*, *NTP_Perox*, *NTP_HNF* e *NTP_HNF/SDS*.

Na Figura 4.29 observa-se através de uma análise comparativa que existe uma diferença bastante significativa entre as amostras. Uma análise mais prática destas diferenças pode ser realizada através da Figura 4.29B, onde os picos estão associados aos processos com perda de massa. Inicialmente, comparando-se as amostras *NTP* e *NTP_Sox*, nota-se que a extração com tolueno leva a poucas modificações, provocando basicamente um deslocamento do pico mais intenso para

uma menor temperatura. Este fato indica que o componente da mistura associado a esta decomposição passou a ser decomposto em temperaturas mais baixas, o que pode ter sido provocado por uma desagregação da amostra, favorecida pela remoção dos subprodutos solúveis. Este pico mais intenso em baixas temperaturas é atribuído principalmente a presença do carbono amorfo, e o pequeno pico largo, em cerca de 700 °C, a carbonos mais resistentes a oxidação, como partículas grafiticas.

Já o tratamento com a solução de peróxido (amostra *NTP_Perox*) leva a uma alteração mais significativa, onde se observa um grupo de picos em aproximadamente 450 °C atribuídos aos NTCPS e as esferas ocas de carbono menos resistentes. O grupo de picos em cerca de 700 °C é atribuído principalmente as nanopartículas de grafite. O deslocamento destes grupos de picos para temperaturas mais elevadas indica a eliminação do carbono amorfo que se decompõe em baixas temperaturas. Já a amostra *NTP_HNF*, apresenta um grande pico em cerca de 530 °C, numa temperatura superior ao da amostra *NTP_Perox*. Este deslocamento pode ter sido causado pela remoção das impurezas metálicas que levam, através das reações exotérmicas de oxidação dos metais, a uma diminuição na temperatura de decomposição do carbono. Observa-se ainda o pequeno atribuído as impurezas grafiticas. Na curva da amostra *NTP_HNF/SDS* se observa a formação de um único pico em 550 °C atribuído a decomposição dos NTCPS. Como visto anteriormente esta amostra se encontra bastante pura e o pico associado as impurezas grafiticas não é mais observado.

A Figura 4.29A mostra que a perda de massa para a amostra *NTP_HNF/SDS* foi quase total, confirmando a remoção das impurezas. As demais amostras apresentam um resíduo de cerca de 20% associado as impurezas metálicas.

4.4.3.5. Caracterização por adsorção de nitrogênio

Este estudo foi realizado de maneira idêntica ao apresentado no item 4.4.2.1. Foram caracterizadas as amostras provenientes da região da parede (*NTP*) e do anel (*NTA*), submetidas aos tratamentos apresentados. Na Figura 4.30 são mostradas as isotermas de adsorção/desorção obtidas para as amostras *NTP*, *NTA*, *NTP_Sox*, *NTA_Sox*, *NTP_Perox* e *NTA_Perox*.

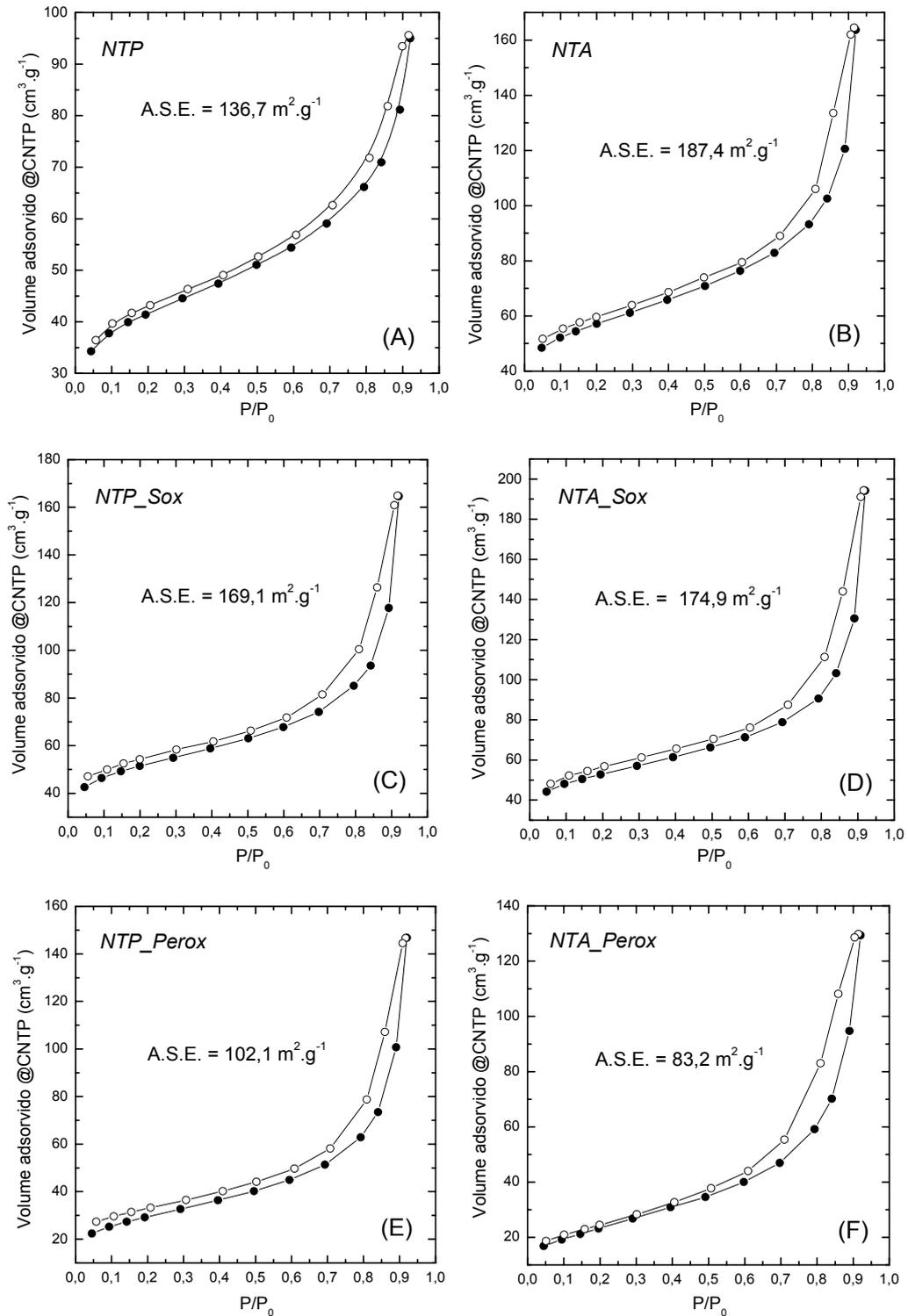


Figura 4.30. Isothermas de adsorção/desorção de N_2 das amostras (A) *NTP*, (B) *NTA*, (C) *NTP_Sox*, (D) *NTA_Sox*, (E) *NTP_Perox* e (F) *NTA_Perox*; onde —●— adsorção e —○— desorção.

Comparando-se as isotermas obtidas observa-se que elas se enquadram nas isotermas do tipo II (BDDT). Como foi comentado, este tipo de isoterma é característica de materiais não-porosos, mas a pequena histerese observada entre as curvas de adsorção/desorção é uma indicação da existência de mesoporos presentes em pequena quantidade e formados pela agregação das partículas e nanotubos de carbono nas amostras. Analisando-se as isotermas se observa uma pouca definição do chamado ponto-B, indicando que a adsorção ocorre basicamente num processo monocamada-multicamada, concomitante. Nos mesoporos existentes, devido à formação dos agregados, ocorre o processo de adsorção por condensação capilar que consiste no preenchimento do espaço que permanece dentro dos poros, após a formação da multicamada, pelo adsorbato condensado. Este processo de condensação capilar é que leva a formação da pequena histerese eventualmente observada entre as curvas de adsorção e desorção.

Na Figura 4.31 são mostradas as curvas obtidas pelo *método-t*. Como já discutido a interpretação destas curvas envolve a sua comparação com uma curva linear mostrada em linha tracejada. Os desvios da curva *t*, em relação a linha tracejada, são então analisados em função de processos de preenchimento de microporos e condensação capilar.

Um material que seja completamente não-poroso, deve apresentar uma curva *t* linear com a extrapolação coincidindo com a origem (0;0). Observando-se as curvas da Figura 4.31, nota-se que nas amostras *NTP*, *NTA*, *NTP_Sox* e *NTA_Sox*, a linha tracejada corta o eixo das coordenadas (volume adsorvido) acima da origem (0;0). Este fato é uma indicação da existência de microporos nestas amostras. O fato da extrapolação da curva-*t* das amostras *NTP_Perox* e *NTA_Perox* cortar a origem (0;0), é uma indicação da ausência de microporos nestas amostras.

Já um desvio da linearidade para valores maiores nas regiões de alta pressão relativa (maior espessura estatística), sugere a presença de mesoporos; onde este efeito é causado por processos de adsorção monocamada-multicamada seguido de condensação capilar dentro de mesoporos com diâmetro entre 2 – 20 nm. Deste modo as curvas da Figura 4.31 indicam uma maior quantidade de mesoporos nas amostras *NTA*, *NTP_Sox*, *NTA_Sox*, *NTP_Perox* e *NTA_Perox*.

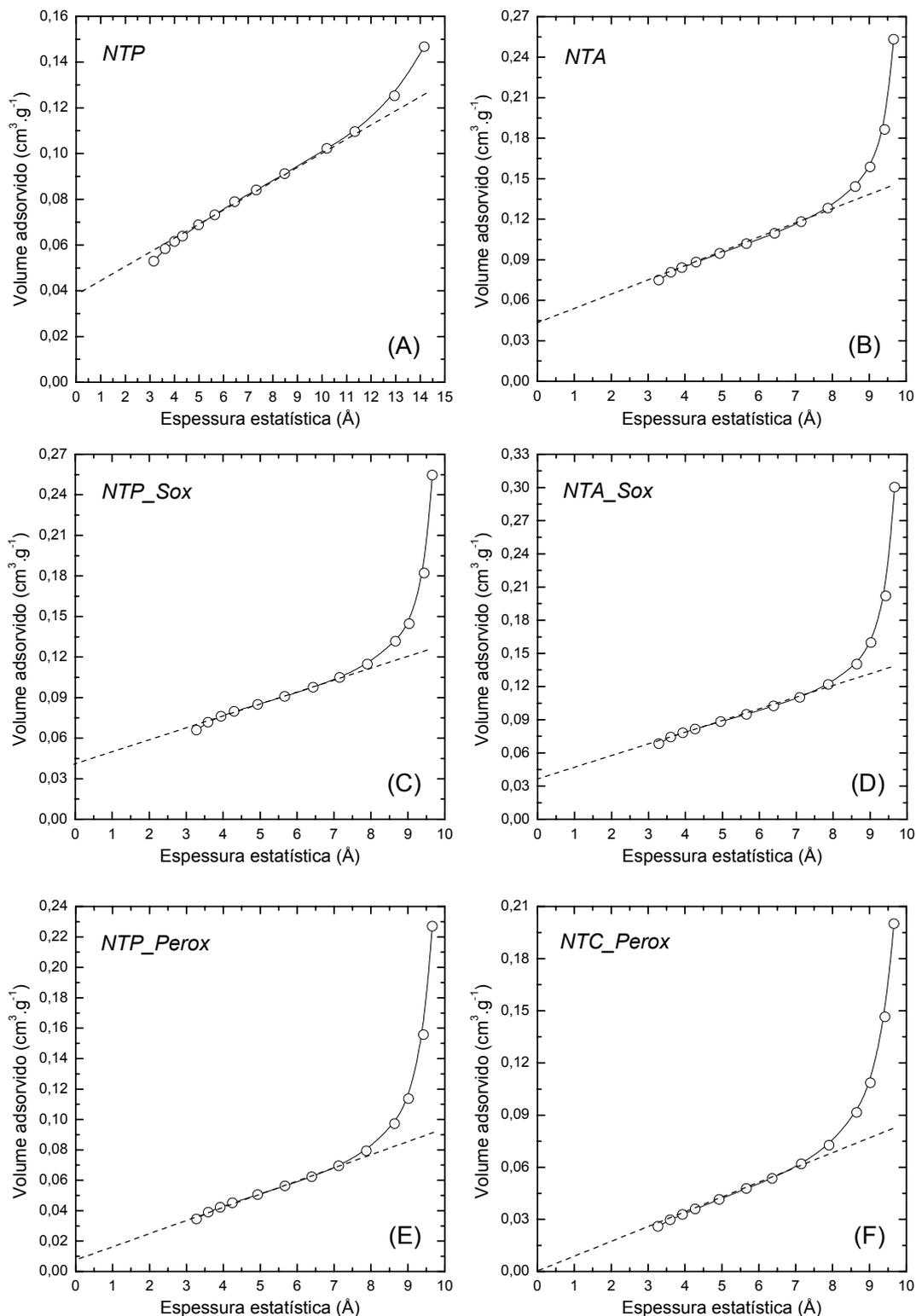


Figura 4.31. Curvas obtidas pelo método-*t* das amostras (A) *NTP*, (B) *NTA*, (C) *NTP_Sox*, (D) *NTA_Sox*, (E) *NTP_Perox* e (F) *NTA_Perox*.

Estes fatos sugerem assim que os microporos são observados nas amostras contendo grande quantidade de impurezas de carbono amorfo. O tratamento com peróxido leva a completa remoção destas impurezas, ocasionando na perda de microporos nas amostras analisadas. Outro fato provocado pelo tratamento com peróxido é a significativa diminuição na área superficial específica (A.S.E.), como pode ser observado na Figura 4.30.

Deste modo, o carbono amorfo existente é responsável pela presença dos microporos e contribui com grande parte da A.S.E. observada nas amostras *NTP*, *NTA*, *NTP_Sox* e *NTA_Sox*. Já a presença de mesoporos é observada em todas as amostras, sendo eles formados a partir dos agregados de partículas e NTPs. Todavia a Figura 4.31A da amostra *NTP* sugere uma pequena concentração de mesoporos de agregados; sendo que após a extração com tolueno observa-se uma maior presença destes mesoporos (Figura 4.31C). Este fato se deve a grande quantidade de impurezas formadas pelas pequenas cadeias poliaromáticas removidas na extração com tolueno. Estas impurezas foram encontradas em grande quantidade na amostra proveniente da parede e em muito pequena quantidade, na amostra do anel. Estas impurezas apresentam uma característica resinosa e se encontram intimamente misturadas aos agregados do material proveniente da parede. Deste modo, estas impurezas devem preencher a estrutura mesoporosa formada nos agregados, impedindo a adsorção de nitrogênio nestas estruturas. De fato, como se observa nas Figuras 4.30A e 4.30C, a A.S.E. da amostra *NTP_Sox* foi significativamente aumentada com a remoção destas impurezas na extração com tolueno.

A partir das curvas obtidas pelo *método-t* e com os valores de A.S.E. obtidos pelo método BET, foram calculados a área superficial de microporos ($AS_{\mu p}$), área superficial externa (AS_{ext}) e o volume de microporos ($V_{\mu p}$). A $AS_{\mu p}$, corresponde a contribuição dos microporos para a A.S.E., o $V_{\mu p}$ o volume ocupado pelos microporos existentes e a $AS_{ext} = A.S.E. - AS_{\mu p}$. Estes valores calculados são mostrados na Tabela 4.5.

Pela Tabela 4.5, observa-se que as amostras *NTP* e *NTA* apresentam uma maior $AS_{\mu p}$. Todavia esta área relativa aos microporos tende a diminuir

consideravelmente com a extração com tolueno. Deste modo, a presença das impurezas formadas principalmente por cadeias poliaromáticas, deve de alguma maneira contribuir para a formação de agregados microporosos. Estas impurezas, como já comentado anteriormente devem preencher os agregados mesoporosos, dando origem aos agregados microporosos. Com a remoção destas impurezas ocorre um aumento da mesoporosidade e um conseqüente aumento da AS_{ext} , como se observa na Tabela 4.5.

Tabela 4.5. Valores de área superficial específica (ASE), área superficial externa (AS_{ext}), área superficial dos microporos ($AS_{\mu p}$) e volume dos microporos ($V_{\mu p}$), das amostras caracterizadas por adsorção de nitrogênio.

Amostras	ASE (BET) $m^2.g^{-1}$	AS_{ext} $m^2.g^{-1}$	$AS_{\mu p}$ $m^2.g^{-1}$	$V_{\mu p}$ $cm^3.g^{-1}$
NTP	136,7	75,5	61,2	0,030
NTA	187,4	132,5	55,0	0,026
NTP_Sox	169,1	135,2	33,9	0,014
NTA_Sox	174,9	163,7	11,2	0,003
NTP_Perox	102,1	102,1	–	–
NTA_Perox	83,2	83,2	–	–

Um estudo desta microporosidade das amostras de NTCPS pode ser ainda realizado através da adsorção de nitrogênio em baixas pressões relativas (P/P_0). Em baixas pressões as isotermas de adsorção tendem a apresentar um perfil de isotermas do tipo I na classificação BDDT. Isto ocorre, pois nestas condições observa-se apenas o processo de preenchimento de microporos. Este estudo de adsorção foi realizado até valores de P/P_0 de aproximadamente 0,04; sendo ele realizado nas amostras *NTP_Sox*, *NTP_Perox* e na amostra *NTP_HNF* submetida a um tratamento térmico em alta temperatura sob alto vácuo. Este tratamento foi realizado no reator de arco, adaptado com um pequeno cilindro de grafite com um orifício interno onde é colocada a amostra. Este cilindro é submetido a uma corrente

de 250 A até atingir uma cor vermelha incandescente. A amostra foi mantida nesta condição por 3 h numa pressão de 50 mtorr. Este tratamento tem como finalidade corrigir eventuais defeitos nos NTCPS, principalmente fechar as extremidades dos tubos eventualmente abertos durante o tratamento oxidante com peróxido. Este tratamento deve, portanto, ocasionar em uma significativa perda na microporosidade da amostra. As isotermas de adsorção de nitrogênio nestas amostras, obtidas em baixa pressão, são mostradas na Figura 4.32.

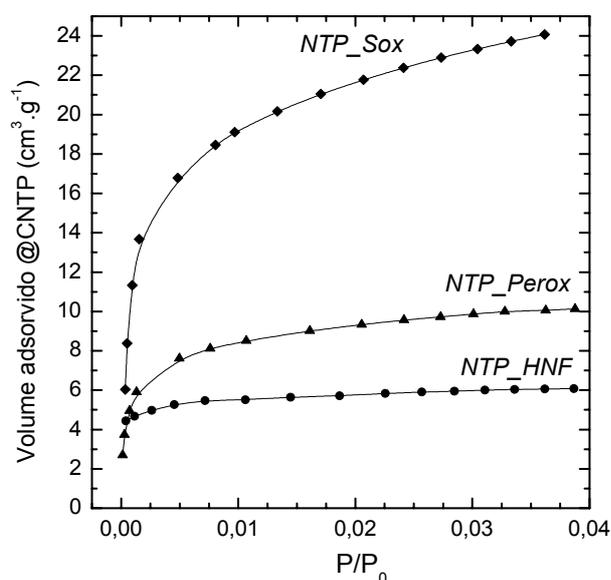


Figura 4.32. Isotermas de adsorção de nitrogênio em baixa pressão das amostras *NTP_Sox*, *NTP_Perox* e *NTP_HNF* (esta última submetida a tratamento térmico).

Nestas condições as isotermas das amostras *NTP_Sox* e *NTP_Perox*, apresentam um perfil de isotermas do tipo I, indicando a existência de microporos. Observa-se um rápido aumento do volume adsorvido, estabilizando-se em um patamar. Já a amostra *NTP_HNF* não apresenta um perfil clássico do tipo I, permanecendo praticamente linear, com uma pequena queda a pressões mais baixas. Este perfil revela a ausência de microporos nesta amostra, uma indicação de que a elevada concentração de NTCPS existente, não contribui para a formação de uma microporosidade. Como já observado, os feixes de NTCPS são responsáveis pela formação de mesoporos. Uma outra característica que pode ser observada na Figura 4.32 é a altura de formação do patamar, onde uma maior altura corresponde a

um maior volume adsorvido, e conseqüentemente um maior volume de microporos na amostra. Apesar dos resultados mostrados na tabela 4.5 não indicarem a presença de microporos na amostra *NTP_Perox*, a isoterma da Figura 4.32 é uma clara indicação da existência de uma microporosidade; todavia com um volume muito pequeno.

4.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press, New York, 1996.
- [2] N. Bendiab, L. Spina, A. Zahab, P. Poncharal, C. Marlière, J. L. Bantignies, E. Anglaret, J. L. Sauvajol, *Phys. Rev. B* **63** (2001) 153407.
- [3] A.M. Rao, P.C. Eklund, S. Bandow, A. Thess, R.E. Smalley, *Nature* **388** (1997) 257.
- [4] N. Bendiab, E. Anglaret, J.-L. Bantignies, A. Zahab, J.L. Sauvajol, P. Petit, C. Mathis, S. Lefrant, *Phys. Rev. B* **64** (2001) 245424.
- [5] A. Claye, S. Rahman, J.E. Fischer, A. Sirenko, G.U. Sumanasekera, P.C. Eklund, *Chem. Phys. Lett.* **333** (2001) 16.
- [6] L. Alvarez, A. Righi, S. Rols, E. Anglaret, J.L. Sauvajol, et al., *Phys. Rev. B* **63** (2001) 153401.
- [7] S. Rols, A. Righi, L. Alvarez, et al., *Euro. Phys. J. B* **18** (2000) 201.
- [8] A.M. Rao, J. Chen, E. Richter, U. Schlecht, P.C. Eklund, R.C. Haddon, U.D. Venkateswaran, Y.-K. Kwon, D. Tománek, *Phys. Rev. B* **63** (2001) 3895.
- [9] N. Bendiab, A. Righi, E. Anglaret, J.L. Sauvajol, L. Duclaux, F. Béguin, *Chem. Phys. Lett.* **339** (2001) 305.
- [10] J.M. Bonard, T. Stora, J.P. Salvetat, F. Maier, et al.; *Adv. Mater.*, **9** (1997) 827.
- [11] D.J. Shaw; *Introdução a química de colóides e de superfícies*, Ed. Edgard Blucher Ltda, São Paulo, 1975.
- [12] R.J. Nemanich, S.A. Solin, *Physical Review B* **20** (1979) 392.
- [13] K Hernandi, *Synthetic Metals* **77** (1996) 31.
- [14] J.F. Colomer, *Synthetic Metals* **103** (1999) 2482.
- [15] N. Yao, V. Lordi, S.X.C. Ma, *J. Mat. Res.* **13** (1998) 2432.
- [16] A.G. Rinzler, et al, *Appl. Phys. A* **67** (1998) 29.
- [17] H. Hiura, T.W. Ebbesen, K. Tanigaki, *Adv. Mat.* **7** (1995) 275.
- [18] M Monthioux, B.W. Smith, A. Claye, D.E. Luzzi, *Carbon* **39** (2001) 1251.

- [19] Y.K. Chen, M.L.H. Green, J.L. Griffin, R.M. Lago, *Adv. Mat.* **8** (1996) 1012.
- [20] F. Ikazaki, et. al., *Carbon* **32** (1994) 1539.
- [21] J.P. Hare, T.J. Dennis, et.al., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1991) 412
- [22] H. Ajie, M.M. Alvarez, S.J. Anz, et al., *J. Phys. Chem.* **94** (1990) 8630.
- [23] R. Taylor, J.P. Hare, H.W. Kroto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1990) 1423.
- [24] S. Brunauer, P. Emmett, E. Teller; *J. Amer. Chem. Soc.* **60** (1938) 309.
- [25] S.J. Gregg e K.S.W. Sing; Adsorption, Surface Area and Porosity, Academic Press, London, 1982.
- [26] S. Brunauer, L.S. Deming, W.S. Deming, E. Teller, *J. Amer. Chem. Soc.* **62** (1940) 1723.
- [27] K.S.W. Sing, *Chemistry and Industry* **Nov.** (1968) 1520.
- [28] J.H. de Boer, B.G. Linsen, Th. Van der Plas, G.J. Zondervan, *J. Catalysis* **4** (1965) 649.
- [29] B.D. Cullity; Elements of X-ray diffraction, Addison-Esley Publishing Company Inc., Massachusetts, USA, 1967.
- [30] R. Setton; *Carbon* **33** (1995) 135.
- [31] K.H. An, K.K. Jeon, J.M. Moon, S.J. Eum, et al., *Synthetic Metals* **140**, 1 (2004).

"Muitos corpos são decompostos diretamente pela corrente elétrica, sendo os seus elementos liberados; estes eu proponho chamar de *eletrólitos*."

*Michael Faraday, On the Decomposition,
Philosophical Transactions of the Royal Society, 1834*

5

Estudo eletroquímico dos NTCPS **(Nanotubos de Carbono de Parede Simples)**

Os estudos eletroquímicos aqui realizados se baseiam em reações de eletroinserção de íons lítio em eletrodos preparados com as amostras contendo os NTCPS. Este estudo tem como objetivo avaliar o desempenho eletroquímico de eletrodos de NTCPS em dispositivos de armazenagem de energia baseados na inserção de íons lítio, avaliar a possibilidade de aplicação destes materiais em baterias recarregáveis e obter informações sobre os mecanismos de inserção de lítio.

No capítulo 2, item 2.8, foram descritas as células eletroquímicas utilizadas, que permitem uma caracterização dos materiais na forma de baterias do tipo protótipo com eletrodos de pequena massa eletroquimicamente ativa. O procedimento inicial para a caracterização realizada neste estudo consistiu na preparação do material a ser analisado na forma de um eletrodo do tipo compósito, adequado a este tipo de estudo. O material a ser caracterizado é inicialmente seco sob pressão reduzida (95 KPa) a 100 °C por 24 horas. A preparação do eletrodo envolve a mistura do material eletroquimicamente ativo (85% em massa) com um aditivo de condutividade (negro de acetileno / *MMM Carbon* –10%) e um polímero (PVDF, polifluoreto de vinilideno / *Aldrich* – 5%). A preparação consistiu em se misturar intimamente o material ativo com o negro de acetileno em um almofariz, que

foi adicionado a uma solução do PVDF em acetona. A mistura foi mantida sob agitação magnética e ultra-sônica e espalhada em um substrato de cobre (folha de 0.060 mm de espessura, previamente tratada para limpeza) com um dispositivo laminador (“*Doctor Blade*”). Após secagem sob atmosfera, as lâminas foram cortadas na forma de discos de 8 mm de diâmetro com uma massa de material ativo de aproximadamente 5 mg. Estes eletrodos foram então secos sob pressão reduzida (95 Kpa) numa temperatura de 100 °C por 24 horas e então armazenados em câmaras secas (*Dry-box MBraun*, argônio e H₂O < 3 ppm).

Utilizaram-se células de três eletrodos com lítio metálico como eletrodo auxiliar e referência, separadores do tipo Celgard[®] 2400 e o eletrólito formado pela mistura de carbonato de etileno com carbonato de dimetileno (EC/DMC), adicionada de um sal de lítio na concentração de 1,0 mol.L⁻¹ (utilizou-se o hexafluorostato de lítio – LiPF₆ ou o perclorato de lítio – LiClO₄). Os eletrólitos utilizados são de alta pureza e totalmente livres de água (*Battery Electrolyte, Merck – Selectipur[®]*).

5.1. ESTUDOS ELETROQUÍMICOS INICIAIS

Estes estudos iniciais foram realizados com a amostra preparada com o catalisador de Fe/Ni/Co. O material recolhido na região da parede foi submetido a extração para a remoção das impurezas solúveis em tolueno. Este tratamento foi descrito no capítulo 4 e esta amostra identificada como *NTP_Sox*. Os eletrodos desta amostra foram inicialmente caracterizados em ciclos de carga/descarga, ou cronopotenciometria, com uma densidade de corrente de 30 mA.g⁻¹ na região de potencial 0.0 – 3.3 V, onde realizou-se processos consecutivos de inserção (redução) e extração (oxidação) de íons lítio no eletrodo, os quais correspondem respectivamente aos processos de descarga e carga.

Na Figura 5.1, são mostrados os dois ciclos iniciais, de trinta ciclos, obtidos na caracterização dos eletrodos com os eletrólitos EC/DMC – LiClO₄ e EC/DMC – LiPF₆. Observa-se que em ambos os eletrólitos as curvas apresentam um perfil bastante semelhante, diferindo basicamente nos valores de capacidade. Apenas a primeira descarga (inserção de lítio) apresenta um comportamento diferente, onde observa-se um patamar que se inicia em cerca de 0,8 V, e que provavelmente é um dos fatores

responsáveis pelo grande valor de capacidade observado neste processo. Os demais ciclos tendem a ser bastante semelhantes e apresentam um perfil que se mantém durante os demais ciclos.

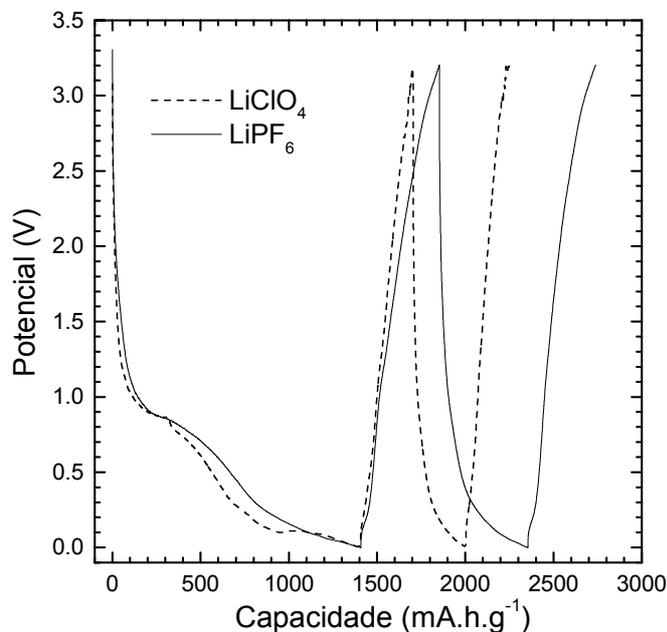


Figura 5.1. Curvas iniciais de descarga/carga obtidas para o eletrodo de *NTP_Sox*, sob uma densidade de corrente de 30 mA.g^{-1} , na faixa de potencial $0 - 3,3 \text{ V}$, com os eletrólitos EC/DMC – 1.0 mol.L^{-1} de LiClO_4 e EC/DMC – 1.0 mol.L^{-1} de LiPF_6 .

Nas Figuras 5.2A e 5.2B, são mostradas as curvas referentes a capacidade específica dos processos de descarga e carga dos eletrodos nos 30 ciclos realizados. Nestas curvas pode-se ver de forma bastante clara a enorme irreversibilidade no primeiro ciclo de descarga/carga (diferença entre a primeira descarga e primeira carga). Em EC/DMC – LiClO_4 foi observada uma $C_{\text{irrev.}} = 1108 \text{ mA.h.g}^{-1}$, e em EC/DMC – LiPF_6 , $C_{\text{irrev.}} = 963 \text{ mA.h.g}^{-1}$.

Ambos os eletrólitos levaram a uma capacidade de descarga inicial de aproximadamente 1410 mA.h.g^{-1} , decaindo no processo de carga seguinte para 300 mA.h.g^{-1} , em EC/DMC – LiClO_4 , e para 450 mA.h.g^{-1} , em EC/DMC – LiPF_6 . No entanto, esta perda de capacidade entre os processos de descarga e carga ocorre em intensidade muito menor durante os 15 ciclos iniciais, mas tende a se estabilizar (capacidade reversível) em aproximadamente 90 mA.h.g^{-1} , em EC/DMC – LiClO_4 , e em 80 mA.h.g^{-1} , em EC/DMC – LiPF_6 . Estes materiais apresentam assim uma

capacidade reversível relativamente pequena, mas o principal inconveniente destes materiais é a sua enorme capacidade irreversível (C_{irrev}). Este fato se torna extremamente indesejado pois praticamente impossibilita o seu uso em baterias recarregáveis do tipo *rocking-chair* (cátodo e ânodo são compostos de inserção).

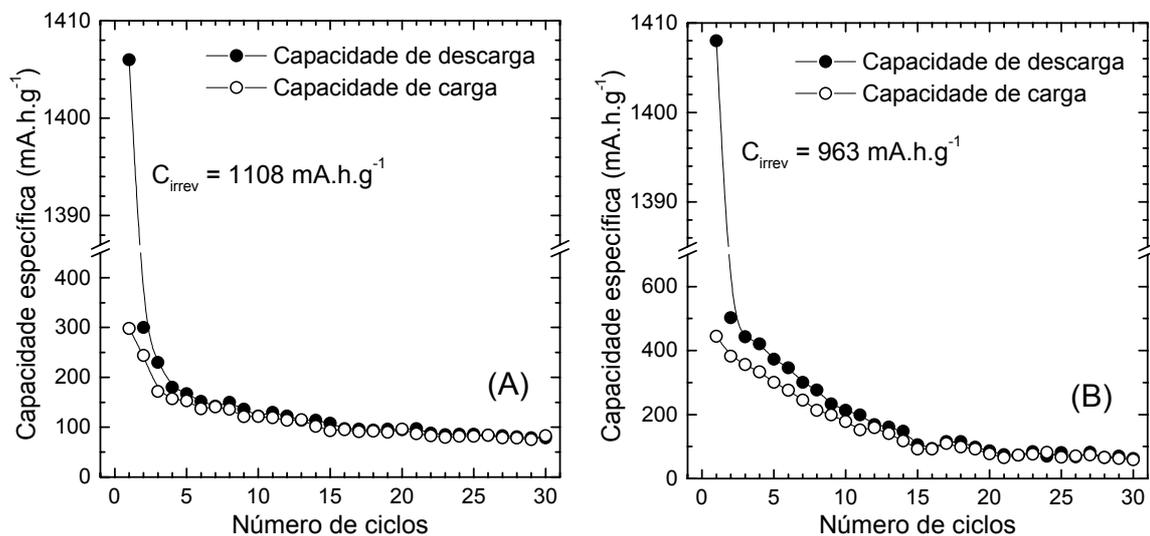


Figura 5.2. Curvas da variação das capacidades específicas de descarga e carga em função do número de ciclos para os eletrodos de *NTP_Sox* em (A) EC/DMC – 1.0 mol.L⁻¹ de LiClO₄ e (B) EC/DMC – 1.0 mol.L⁻¹ de LiPF₆.

Além da sua capacidade reversível ser muito menor que a da grafite (material normalmente utilizado como ânodo), que é de 372 mA.h.g⁻¹ (capacidade teórica, mas na prática se obtém atualmente valores muito próximos), a sua grande C_{irrev} leva a necessidade de utilização de uma massa muito maior do material catódico na bateria (normalmente um óxido metálico como o LiCoO₂, LiNiO₂ ou LiMn₂O₄), para que ocorra um balanceamento de massa adequado. Isso pois o material catódico é o responsável por fornecer os íons lítio que são inseridos no ânodo e posteriormente reinseridos no cátodo durante os processos de carga/descarga do dispositivo; e sendo assim deve estar em grande excesso para compensar a grande perda de capacidade ocorrida na primeira descarga do eletrodo de *NTP_Sox*. Deste modo, a grande irreversibilidade observada é o maior problema a ser enfrentado, sendo necessário reduzi-la a valores muito menores, além da necessidade de aumentar a capacidade reversível, para que exista a possibilidade de utilização destes materiais como ânodos em baterias do tipo *rocking-chair*.

Atribui-se esta grande capacidade irreversível observada durante a primeira descarga na Figura 5.2, a um processo de decomposição do eletrólito. Esta decomposição deve ocorrer de maneira semelhante a observada em ânodos de grafite, onde os solventes utilizados no eletrólito, como o carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC) e o carbonato de dimetileno (DMC), sofrem reações de decomposição com a formação de sais de lítio.^[1] Esta decomposição ocorre na superfície das partículas de carbono com a possível formação de espécies como o $(\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2$, $\text{LiCH}_2\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li}$, Li_2CO_3 , LiHCO_3 e $c\text{-CH}_2\text{OCH}_2$ (anel epóxido) que revestem as partículas formando uma camada de passivação (também chamada de SEI – *Solid Electrolyte Interphase*) que apresenta a característica de ser isolante eletrônico e um condutor iônico.^[2] Na grafite este processo de passivação é benéfico, pois evita a ocorrência de cointercalação de moléculas do eletrólito (principalmente propileno carbonato) na estrutura lamelar da grafite que provoca a sua exfoliação e uma conseqüente deterioração da reversibilidade eletroquímica.^[3]

Já nos eletrodos de NTCPS este processo é indesejável, sendo a sua ocorrência ainda favorecida pela elevada área superficial do material utilizado na preparação dos eletrodos. A análise de área superficial pelo método de BET indicou uma área superficial específica de cerca de $170 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$; bastante superior a de grafites que é de aproximadamente $5 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$.

A ocorrência deste processo de decomposição do eletrólito pôde ser também observada através de voltametrias cíclicas. Na Figura 5.3 é apresentada uma voltametria obtida do eletrodo de *NTP_Sox* em EC/DMC - LiPF_6 , numa velocidade de varredura de $100 \mu\text{V}.\text{s}^{-1}$.

São mostrados os três ciclos iniciais, onde no 1º ciclo observa-se um grande pico catódico em 0,55 V que é atribuído ao processo de decomposição do eletrólito com a formação da camada de passivação. Também no 1º ciclo, observa-se um pico catódico em aproximadamente 0,1 V que é atribuído aos processos de inserção de íons lítio no eletrodo de NTCPS. Os processos de extração de lítio do eletrodo ocorrem na região anódica de uma forma bastante contínua com pequenos picos em toda a extensão da curva anódica, em 0,4 V, 1,2 V, 2,5 V e 3,1 V. A partir do segundo ciclo o pico em 0,55 V, atribuído a decomposição do eletrólito, não é mais

observado, ocorrendo apenas dois picos catódicos em 0,8 V e 0 V, atribuídos a armazenagem de lítio. Já os processos anódicos tendem a se manter semelhantes.

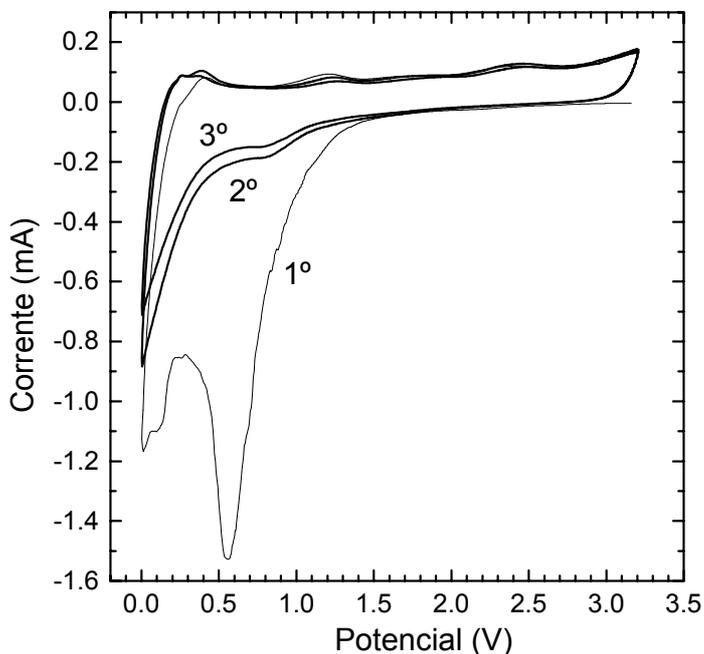


Figura 5.3. Voltamograma cíclico obtido para o eletrodo de *NTP_Sox* em EC/DMC – 1,0 mol.L⁻¹ de LiPF₆, numa velocidade de varredura de 100 μV.s⁻¹ de 0 – 3,3 V.

Deve-se observar também a existência nas curvas de voltametria cíclica da Figura 5.3, na faixa de potencial de 1,5 – 3,0 V, de uma comportamento semelhante ao observado em sistemas capacitivos. O perfil da voltametria nesta faixa de potencial deve apresentar uma forma aproximadamente retangular, o que sugere a existências de eventuais processos de pseudo-capacitância. De fato, amostras de NTCPS têm sido largamente estudadas para aplicação em super-capacitores, onde processos de pseudo-capacitância foram observados em caracterizações com alta densidade de corrente, indicando a possibilidade de aplicação destes materiais em dispositivos de armazenagem de energia com elevada densidade de potência.^[4]

Um outro aspecto que pode ser aqui abordado é a grande histerese observada nas curvas de descarga/carga da Figura 5.1. Na Figura 5.4 as curvas obtidas em EC/DMC – LiPF₆ são mostradas de maneira a permitir uma melhor visualização desta histerese. Uma análise destas curvas permite observar que o processo de inserção (descarga) ocorre predominantemente abaixo de 0,5 V, enquanto a

extração (carga) ocorre em aproximadamente 0,2 V (uma pequena quantidade) e com maior intensidade acima de 1 V.

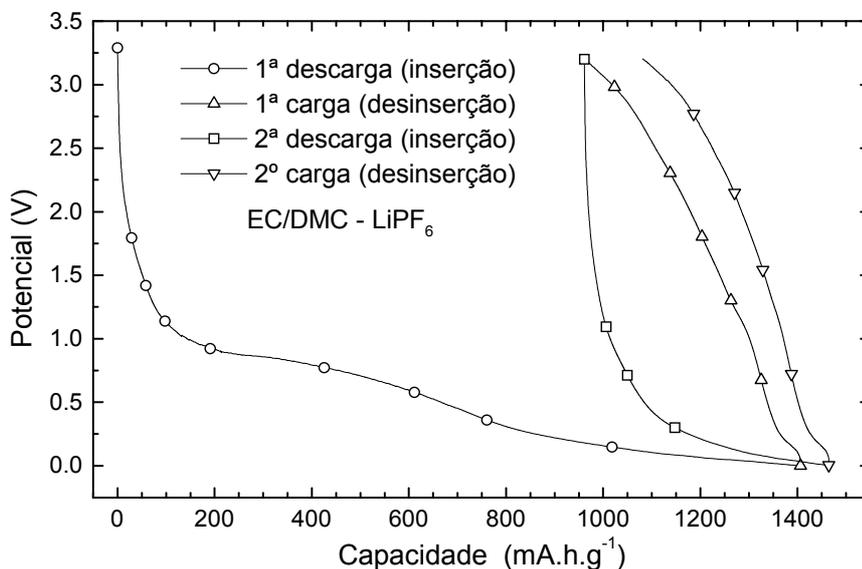


Figura 5.4. Curvas de descarga/carga iniciais obtidas para o eletrodo NTP_Sox, sob uma densidade de corrente de 30 mA.g^{-1} , na faixa de potencial 0 – 3,3 V, com o eletrólito EC/DMC – 1.0 mol.L^{-1} de LiPF_6 .

Esta diferenciação dos processos de descarga/carga, e que provoca a histerese observada na Figura 5.3, tem provavelmente como causa a grande diversidade de “sítios” eletroquimicamente ativos para inserção de lítio. Na grafite, assim como em óxidos como o LiCoO_2 e LiNiO_2 , os íons lítio são inseridos em sítios bastante específicos na estrutura lamelar destes materiais e de maneira quase topotática, o que causa uma histerese muito pequena nas curvas de carga/descarga.

Já em materiais carbonáceos desordenados, como o material NTP_Sox utilizado, os processos de inserção de lítio podem ocorrer em regiões sem estrutura gráfica organizada,^[5] em microcavidades,^[6,7] bordas de camadas gráficas^[8,9] e superfície dos NTCPS e de camadas gráficas simples,^[10] e entre os feixes de NTCPS. Segundo Wang *et. al.*,^[11,12] estes processos de inserção em regiões relativamente desordenadas se caracterizam pela interação entre os átomos de lítio inseridos e átomos de carbono intersticiais. Estes carbonos intersticiais estão ligados a carbonos de planos aromáticos; quando os átomos de lítio se difundem para a vizinhança destes carbonos intersticiais, o lítio pode transferir parte dos seus elétrons

2s para eles, resultando numa mudanças nas ligações entre os carbonos intersticiais e carbonos dos planos aromáticos. Estas mudanças nas ligações são processos ativados e podem levar a ocorrência da histerese.

Deste modo, fica evidente que diversos aspectos da performance eletroquímica necessitam ser melhorados; mas os problemas que mais afetam a possibilidade de aplicação destes materiais é a sua enorme capacidade irreversível e a baixa capacidade reversível.

Na tentativa de reduzir esta enorme capacidade irreversível do material *NTP_Sox*, bem como entender melhor os fatores que efetivamente levam a esta irreversibilidade, planejou-se um tratamento prévio do material com um polieletrólito baseado em gelatina. Este tipo de polieletrólito já foi utilizado por *Gaberscek et al.*,^[13,14,15] na redução da capacidade irreversível de eletrodos de grafite, e por *Montoro et al.*,^[16,17] para um aumento da reversibilidade de eletrodos de pirita mineral (FeS_2).

Este tratamento consistiu na mistura de aproximadamente 0,15 g da amostra *NTP_Sox* com 20 mL de uma solução de gelatina (*Gelico-GE3V*) em dimetilsulfóxido (1 g /100 mL de DMSO). Após cerca de 60 minutos sob agitação magnética a mistura foi filtrada e lavada diversas vezes com álcool etílico e acetona e seca sob vácuo a 120 °C por 48 horas. Este material foi utilizado na preparação dos eletrodos que foram caracterizados por curvas cronopotenciométricas de carga/descarga, nas mesmas condições utilizadas para os eletrodos sem tratamento com polieletrólito.

As curvas iniciais de descarga/carga obtidas para este material tratado com polieletrólito são mostradas na Figura 5.5, juntamente com os ciclos obtidos para o material sem tratamento.

Nestas curvas pode-se perceber com maior clareza que o tratamento com gelatina influenciou no valor da capacidade de descarga inicial, levando a uma diminuição da capacidade irreversível do primeiro ciclo. As demais curvas apresentaram basicamente o mesmo perfil mas com uma capacidade ligeiramente diferente, como pode ser observado na Figura 5.6, onde está a curva de capacidade específica em função do número de ciclos.

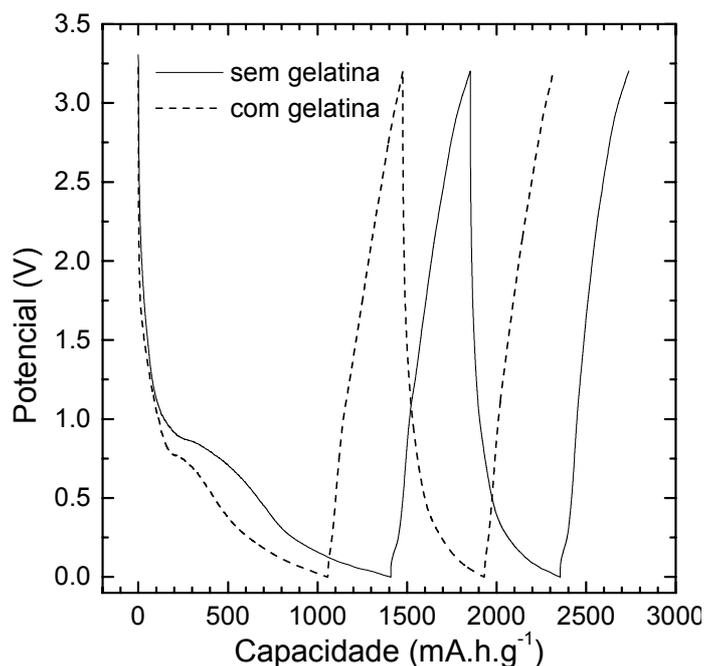


Figura 5.5. Curvas de descarga/carga iniciais obtidas com uma densidade de corrente de 30 mA.g^{-1} , na faixa de potencial $0 - 3,3 \text{ V}$, com o eletrólito EC/DMC – $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de LiPF_6 , para o material *NTP_Sox*, com e sem tratamento com gelatina.

A Figura 5.6 mostra que a C_{irrev} foi reduzida de 963 mA.h.g^{-1} , no eletrodo sem tratamento com gelatina, para 639 mA.h.g^{-1} , no eletrodo submetido ao tratamento. Uma redução de aproximadamente 34% na C_{irrev} . As capacidades dos demais ciclos mostram também que a gelatina apresenta uma pequena influência na reversibilidade deste sistema. Nos ciclos iniciais a capacidade tende a se manter num valor ligeiramente superior ao obtido com o material sem tratamento. Todavia, esta capacidade tende também a decrescer até um valor de aproximadamente 80 mA.h.g^{-1} .

Deste modo, percebe-se que o tratamento com gelatina, apesar de ter influenciado ligeiramente no perfil das curvas de descarga/carga, não provocou grandes alterações no valor da capacidade reversível após os 30 ciclos realizados. Mas este tratamento foi relativamente eficiente na redução parcial da enorme capacidade irreversível do primeiro ciclo descarga/carga.

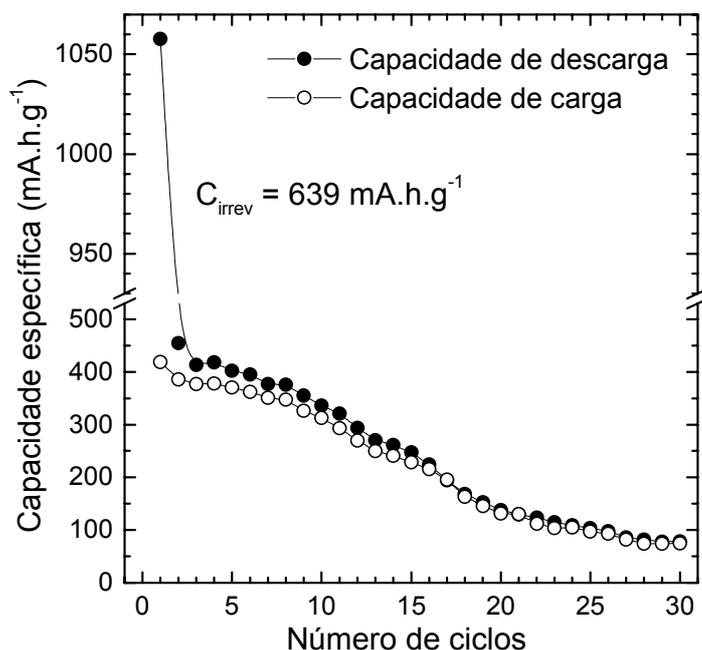


Figura 5.6. Curvas da variação das capacidades específicas de descarga e carga em função do número de ciclos em EC/DMC – 1,0 mol.L⁻¹ de LiPF₆, para o eletrodo de *NTP_Sox* submetido ao tratamento com gelatina.

Esta redução na capacidade irreversível em decorrência do tratamento realizado pode ser explicada em função de um possível revestimento parcial das partículas do material pela gelatina. Este revestimento age portanto como uma camada de passivação que “protege” parcialmente a superfície das partículas do material dos processos de decomposição do eletrólito, que provocam o grande valor de C_{irrev} .

5.2. ESTUDO DE AMOSTRAS SUBMETIDAS À PURIFICAÇÃO – PARTE 1

São apresentados aqui os resultados obtidos na caracterização eletroquímica das amostras *NTNiCo*, *NTNiCo-HCl*, *NTNiCo-HCl-TT* e *NTNiCo-HNO₃*. Estudou-se também a influência do tratamento com polieletrólito de gelatina nestas amostras, utilizando-se o mesmo procedimento descrito anteriormente. Estas amostras foram então identificadas como *NTNiCo-Gel*, *NTNiCo-HClGel*, *NTNiCo-HCl-TTGel* e *NTNiCo-HNO₃Gel*.

Utilizou-se na caracterização das amostras ciclos de descarga/carga (cronopotenciometria) em EC/DMC – LiPF_6 , e os 3 ciclos iniciais (de 30 ciclos realizados) obtidos para cada amostra são apresentados nas Figuras 5.7 e 5.8. A partir destes 30 ciclos obtidos foram ainda calculadas as capacidades de descarga e carga, em mA.h.g^{-1} . Estas capacidades específicas em função do número de ciclos realizados são mostradas nas Figuras 5.9 e 5.10, para as amostras sem gelatina e com tratamento de gelatina, respectivamente.

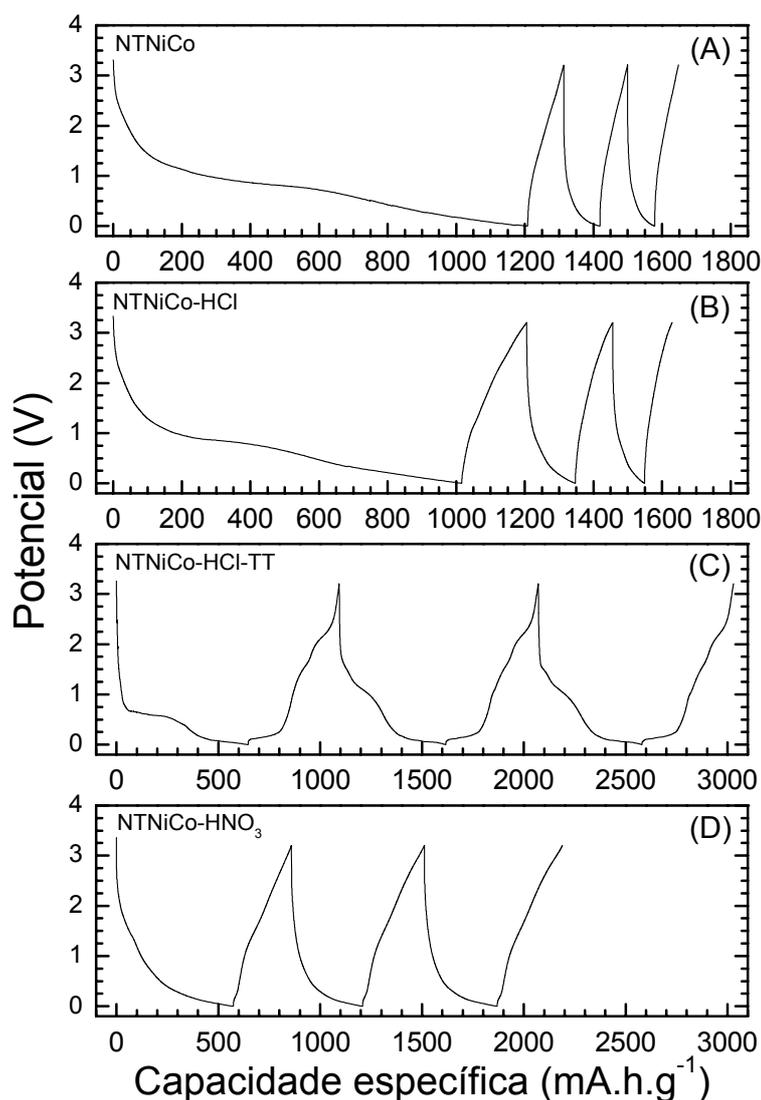


Figura 5.7. Curvas de descarga/carga iniciais obtidas com uma densidade de corrente de 30 mA.g^{-1} , na faixa de potencial $0 - 3,2 \text{ V}$, para as amostras, (A) *NTNiCo*, (B) *NTNiCo-HCl*, (C) *NTNiCo-HCl-TT* e (D) *NTNiCo-HNO₃*.

Analisando-se a Figura 5.7 observa-se a ocorrência de uma grande capacidade irreversível, que é caracterizada pela grande diferença entre as capacidades da primeira descarga e primeira carga. Esta diferença pode ser mais facilmente observada na Figura 5.9, onde a capacidade irreversível (C_{irrev}) é indicada para cada amostra.

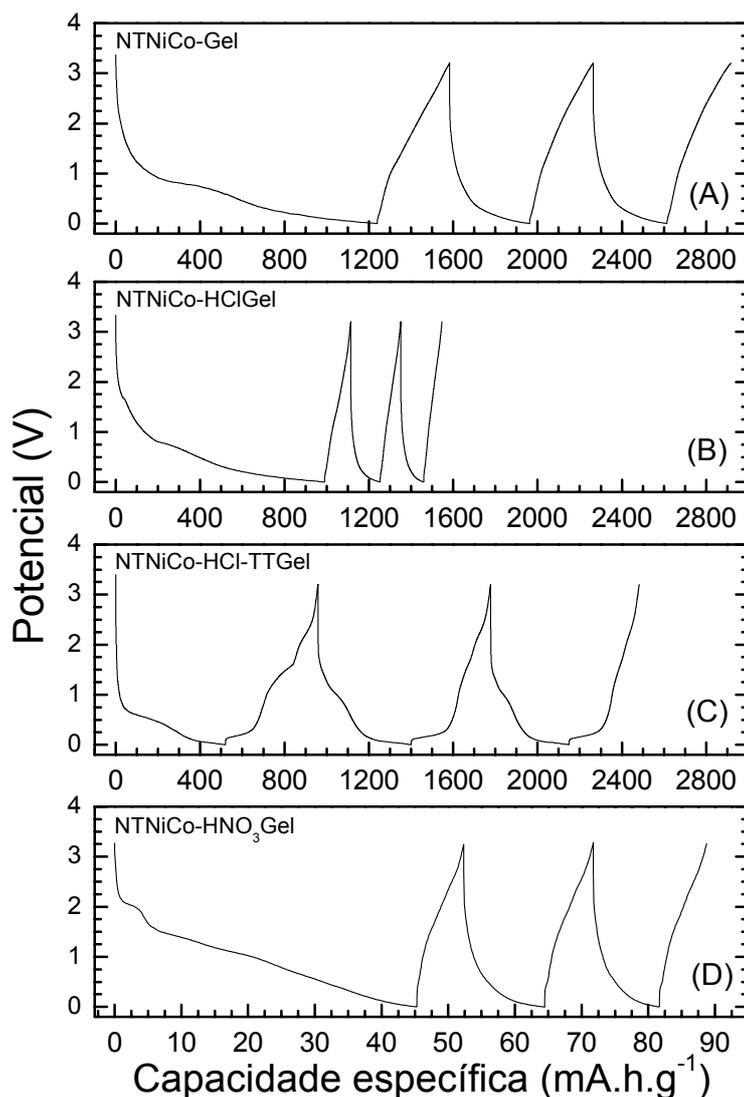


Figura 5.8. Curvas de descarga/carga iniciais obtidas com uma densidade de corrente de 30 mA.g^{-1} , na faixa de potencial 0 – 3,2 V, para as amostras, (A) *NTNiCo-Gel*, (B) *NTNiCo-HClGel*, (C) *NTNiCo-HCl-TTGel* e (D) *NTNiCo-HNO₃Gel*.

Como já foi comentado, esta grande capacidade irreversível observada durante a primeira descarga ocorre predominantemente devido a um processo de decomposição do eletrólito. Nota-se que o valor de C_{irrev} tende a diminuir nas amostras submetidas aos procedimentos para purificação. Isso ocorre pois os tratamentos tendem a remover as impurezas de carbono amorfo (nanopartículas), levando a uma significativa diminuição na área superficial específica das amostras (ASE), como apresentado na Tabela 4.2.

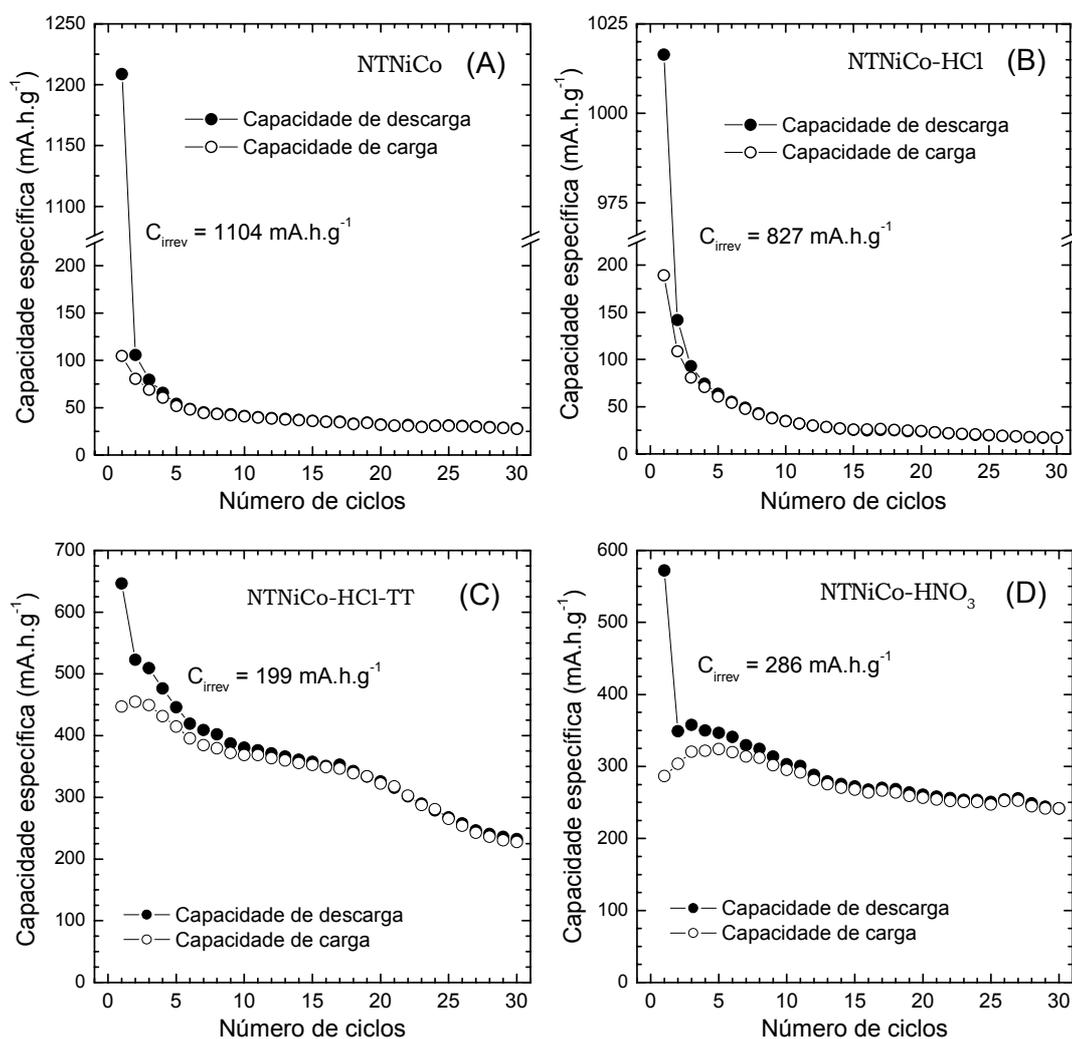


Figura 5.9. Curvas dos valores de capacidade de descarga e carga em função do número de ciclos realizados, para as amostras, (A) *NTNiCo*, (B) *NTNiCo-HCl*, (C) *NTNiCo-HCl-TT* e (D) *NTNiCo-HNO₃*.

Esta diminuição na ASE tende a reduzir o processo de decomposição do eletrólito. Como visto na Figura 5.9, a C_{irrev} é reduzida de cerca de 1100 mA.h.g^{-1} , na amostra *NTNiCo*, para aproximadamente 200 mA.h.g^{-1} , nas amostras submetidas a fortes tratamentos oxidantes como o térmico e HNO_3 .

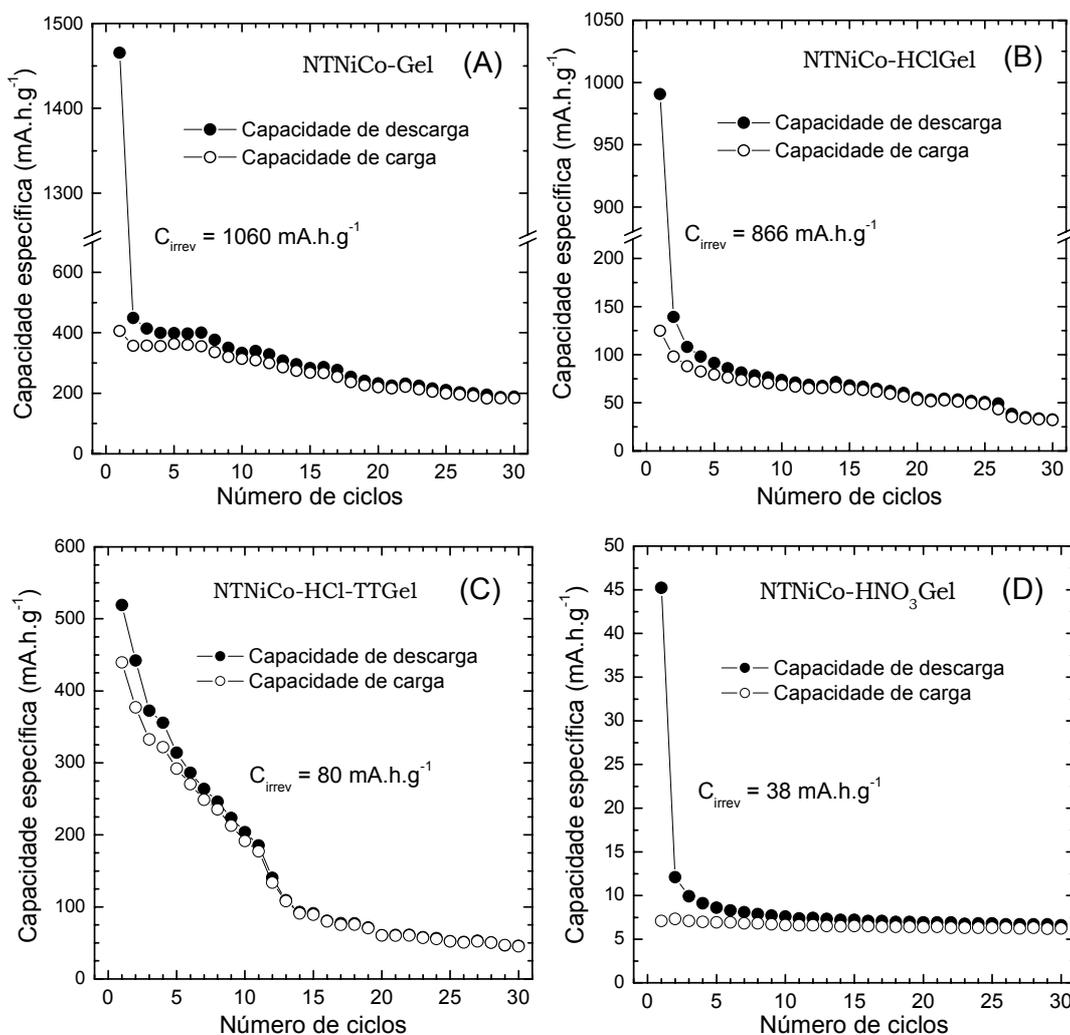


Figura 5.10. Curvas dos valores de capacidade de descarga e carga em função do número de ciclos realizados, para as amostras, (A) *NTNiCo-Gel*, (B) *NTNiCo-HClGel*, (C) *NTNiCo-HCl-TTGel* e (D) *NTNiCo-HNO₃Gel*.

Analisando-se o perfil das curvas de descarga/carga da Figura 5.7, observa-se uma grande semelhança entre eles. As únicas curvas que se diferenciam das demais foram as obtidas com a amostra *NTNiCo-HCl-TT*. Este comportamento foi atribuído a presença dos óxidos Co_3O_4 e NiO , como observado no difratograma da Figura

4.20C. As demais curvas obtidas para os materiais *NTNiCo*, *NTNiCo-HCl* e *NTNiCo-HNO₃*, seguem o mesmo perfil e podem ser analisadas conjuntamente. As curvas das Figuras 5.7A, 5.7B e 5.7D, fornecem uma indicação desta influência da concentração de impurezas de carbono amorfo, e ASE das amostras, no valor da C_{irrev} . Observa-se ainda que o uso de tratamentos oxidativos fortes para a remoção das impurezas, leva a um grande aumento na capacidade reversível (C_{rev}). Esta capacidade reversível apresenta um valor de apenas 20 mA.h.g⁻¹ nas amostras *NTNiCo* e *NTNiCo-HCl*, como pode ser observado nas Figuras 5.9A e 5.9B. Nestas amostras os tratamentos realizados não levaram a uma diminuição da quantidade de impurezas de carbono, mas na amostra *NTNiCo-HNO₃* o valor de C_{rev} é de aproximadamente 250 mA.h.g⁻¹. Um valor bem superior ao observado nas demais amostras.

Todavia, como foi indicado nos resultados de análise por adsorção de nitrogênio e difração de raios-X (itens 4.4.2.1 e 4.4.2.2) a amostra *NTNiCo-HNO₃* é formada basicamente por estruturas grafíticas, não apresentando quantidades consideráveis de NTCPS. Deste modo, esta elevada capacidade é atribuída a eletroinserção de lítio nas nanopartículas de grafite, que levam a uma capacidade próxima da grafite cristalina (300 mA.h.g⁻¹).

Analisando-se agora as Figuras 5.8 e 5.10, vemos que o tratamento com gelatina apresentou uma significativa influência nas propriedades eletroquímicas das amostras estudadas, onde se nota inicialmente uma redução na C_{irrev} das amostras. Acredita-se que ocorra um processo de adsorção da gelatina na superfície das partículas de carbono, influenciando desta forma o processo de passivação. A camada de gelatina que reveste as partículas leva a uma conseqüente diminuição no processo de decomposição do eletrólito, reduzindo deste modo a C_{irrev} .

O tratamento com gelatina apresentou também uma forte influência na C_{rev} de algumas amostras. Observa-se, comparando-se as Figuras 5.10A e 5.10B com 5.9A e 5.9B, que ocorre um aumento da capacidade específica nos ciclos iniciais, e uma contínua diminuição da capacidade até cerca de 180 mA.h.g⁻¹ para a amostra *NTNiCo-Gel* e 30 mA.h.g⁻¹ para a amostra *NTNiCo-HClGel*.

Como pode ser visto na Figura 5.10D, a amostra *NTNiCo-HNO₃Gel* foi fortemente influenciada pelo tratamento com gelatina. Observa-se uma enorme diminuição na capacidade reversível. Este fato foi atribuído a uma maior adsorção de gelatina nesta amostra. Devido aos grupos funcionais presentes na superfície das partículas de carbono acredita-se que a gelatina se ligue mais fortemente e em maior quantidade. Este revestimento das partículas com uma camada mais espessa deve assim prejudicar o processo de eletroinserção de íons lítio além de provocar um eventual aumento na resistividade do material.

Os valores de capacidade irreversível (C_{irrev}) e capacidade reversível (C_{rev}) de cada uma das amostras caracterizadas estão indicadas na Tabela 5.1, assim como a alteração na C_{irrev} (Δ_{irrev}) em função do tratamento com gelatina; sendo este parâmetro negativo nas amostras que apresentaram uma diminuição na C_{irrev} ou positivo quando houve aumento.

Tabela 5.1. Valores de capacidade irreversível (C_{irrev} / mA.h.g⁻¹), capacidade reversível (C_{rev} / mA.h.g⁻¹) e Δ_{irrev} (variação na C_{irrev} em decorrência do tratamento com gelatina).

Amostra	Sem gelatina		Com gelatina		Δ_{irrev} (%)
	C_{irrev}	C_{rev}	C_{irrev}	C_{rev}	
<i>NTNiCo</i>	1104	28	1060	184	-4,0
<i>NTNiCo-HCl</i>	827	17	866	32	+4,7
<i>NTNiCo-HCl-TT</i>	199	228	80	45	-59,8
<i>NTNiCo-HNO₃</i>	286	242	38	6	-86,7

Observando-se a Tabela 5.1 pode-se observar as influências dos tratamentos utilizados na performance eletroquímica dos materiais. Os dados obtidos permitem observar que a remoção das impurezas de carbono, pelo uso de tratamentos oxidativos, leva a um aumento na capacidade reversível das amostras e também a uma redução na capacidade irreversível. Já o tratamento com gelatina leva a uma redução nas capacidades irreversíveis e a um aumento na capacidade reversível de algumas amostras. Acredita-se que este aumento na C_{rev} seja devido ao fato da gelatina levar a uma maior agregação do material, originando assim novos sítios intersticiais para eletroinserção de lítio.

Em relação a amostra *NTNiCo-HCl-TT*, observou-se que ela apresenta um comportamento eletroquímico diferente das demais amostras. Observa-se na Figura 5.7C que o perfil das curvas de descarga/carga deste material é formado por diversos patamares característicos de processos de inserção/extração de lítio. Para se estudar melhor estes processos de inserção/extração de lítio, foi utilizada a técnica de voltametria cíclica numa velocidade de varredura de $200 \mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$, cujos voltamogramas são mostrados na Figura 5.11.

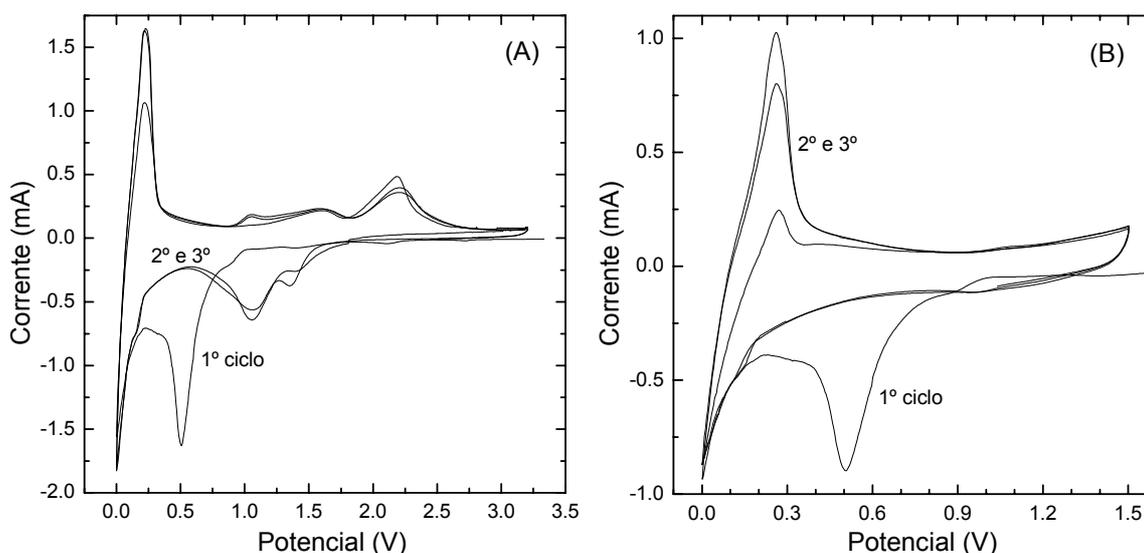
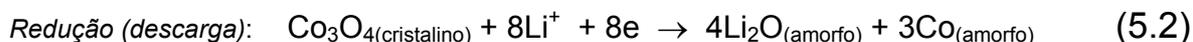
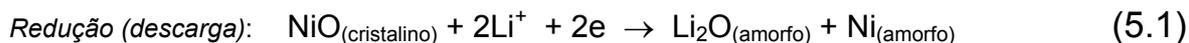


Figura 5.11. Voltamogramas cíclicos da amostra *NTNiCo-HCl-TT* numa velocidade de varredura de $200 \mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$, coletados na faixa de potencial de (A) 0 – 3,2 V e (B) 0 – 1,5 V.

Analisando-se os voltamogramas da Figura 5.11A, obtidos de 0 – 3,2 V, observa-se a existência de diversos picos que estão associados a reações de eletroinserção de íons lítio no material. Estes picos são atribuídos a presença dos óxidos Co_3O_4 e NiO nesta amostra. Estudos de óxidos de metais de transição do tipo MO (CoO , NiO , FeO , CuO , MnO) e do Co_3O_4 em reações eletroquímicas com lítio tem sido realizados por diversos autores,^[18,19,20] principalmente por *P. Poizot*.^[21, 22]

Estudos eletroquímicos e estruturais realizados nos óxidos NiO e Co_3O_4 tem demonstrado que as reações eletroquímicas com lítio ocorrem por meio das seguintes reações:



Estas reações levam as curvas de carga/descarga e voltametrias cíclicas a apresentarem a primeira descarga diferente das demais. Isso ocorre pois inicialmente os óxidos metálicos cristalinos (NiO e Co₃O₄) sofrem uma reação de decomposição e amorfização para a forma de metais (Co ou Ni) e Li₂O. Nas reações de carga/descarga seguintes as reações com lítio se processam com o material eletródico na forma de partículas amorfas. As curvas de descarga/carga destes materiais são caracterizadas assim por um patamar abaixo de 1 V, na primeira descarga, e nos ciclos seguintes um patamar próximo a 2 V nas curvas de carga, e um patamar próximo a 1,2 V nas curvas de descarga. Todavia, *P. Poizot*,^[23] demonstrou que óxidos na forma de nanopartículas, diferente de materiais policristalinos com partículas da ordem de micrometros, apresentam nos ciclos de voltametria cíclica dois picos próximos a 1 V nas reações de descarga, e dois picos próximos a 1,5 – 2 V nas reações de carga.

Deste modo, fica evidente que a voltametria cíclica da Figura 5.11A, apresenta duas regiões bem distintas: uma delas caracterizada pela reação de armazenagem de lítio nos NTCPS (inserção entre os tubos e processos de absorção), com picos de inserção/extração próximos a 0 V; e outra região que se estende de 1,0 – 2,5 V, onde são observados picos atribuídos as reações dos óxidos NiO e Co₃O₄ com íons lítio.

Analisando-se os voltamogramas da Figura 5.11, observa-se na região catódica do primeiro ciclo um grande pico em cerca de 0,5 V, que é atribuído a reação de decomposição dos óxidos cristalinos NiO e Co₃O₄ para Ni, Co e Li₂O amorfos. Na região catódica nota-se um grande pico próximo a 0 V, e na região anódica observa-se um pico em aproximadamente 0,25 V, que são característicos dos processos de inserção e extração de lítio no material carbonáceo. Os demais picos na região de 1,0 – 2,5 V, tanto na região catódica como anódica, são atribuídos

as reações envolvendo os óxidos amorfos e seus produtos formados nas reações de decomposição. Observa-se que na Figura 5.11B, limitada a faixa 0 – 1,5 V, ocorrem apenas as reações envolvendo a inserção de lítio no carbono.

Na Figura 5.12 são mostrados os 3 ciclos iniciais de descarga/carga obtidos para o material *NTNiCo-HCl-TT*, nas regiões de potencial 0 – 3,2 V e 0 – 1,5 V. A partir de 30 ciclos realizados foram calculadas as capacidades específicas em função do número de ciclos, como mostrado na Figura 5.13.

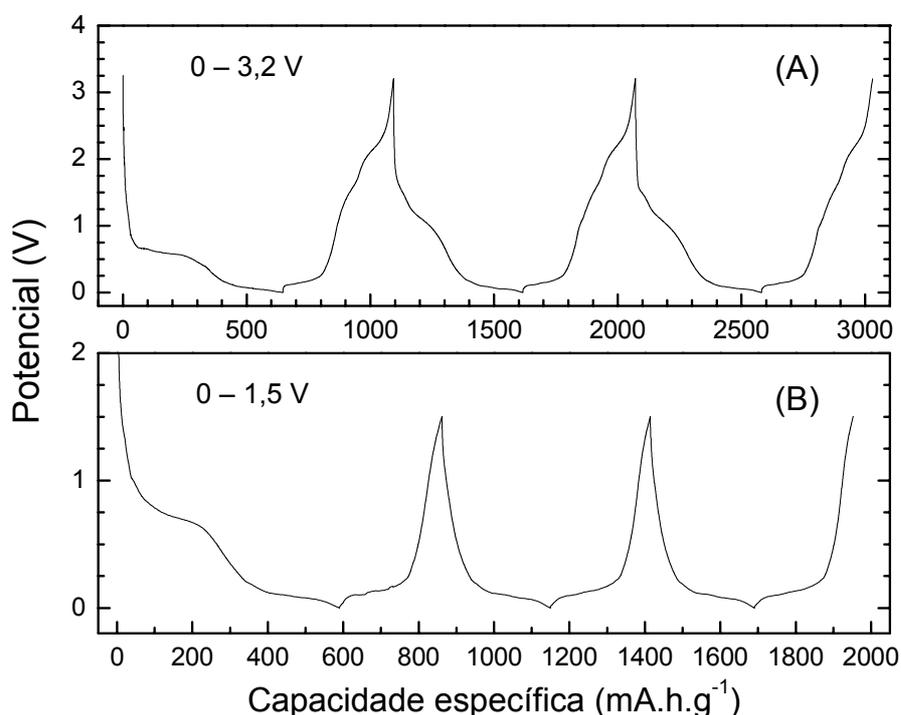


Figura 5.12. Curvas de descarga/carga obtidas para a amostra *NTNiCo-HCl-TT* com uma densidade de corrente de 30 mA.g⁻¹, na faixa de potencial (A) 0 – 3,2 V e (B) 0 – 1,5 V.

Observa-se na Figura 5.12 que as primeiras descargas de ambas as curvas, apresentam um perfil muito semelhante, indicando a ocorrência das mesmas reações (decomposição dos óxidos e inserção de lítio no carbono). Na Figura 5.12A observa-se nos ciclos seguintes os diversos patamares acima de 1 V, característicos das reações dos óxidos e seus produtos formados nas reações de decomposição. Já na Figura 5.12B, onde selecionou-se uma faixa de potencial que permitisse apenas a inserção de lítio no carbono, observa-se apenas um único patamar.

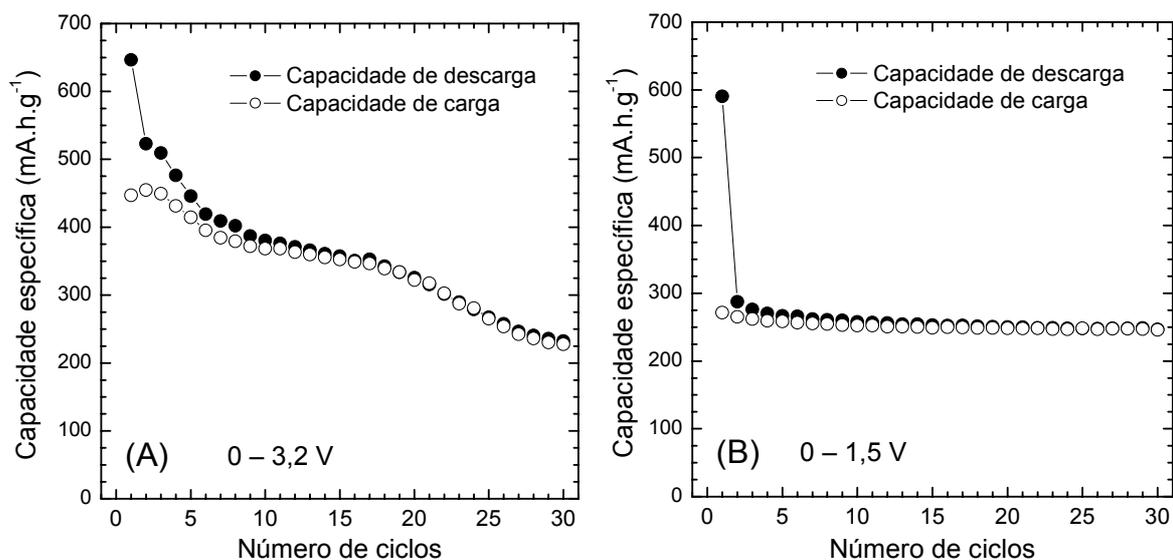


Figura 5.13. Curvas dos valores de capacidade de descarga e carga em função do número de ciclos realizados, para a amostra *NTNiCo-HCl-TT*, na região de potencial de (A) 0 – 3,2V e (B) 0 – 1,5V.

Na Figura 5.13, onde são mostradas as capacidades específicas deste material em função dos ciclos realizados pode-se observar claramente a influência da região de potencial utilizada. Na Figura 5.13A (0 – 3,2 V), observa-se inicialmente uma capacidade próxima a 600 mA.h.g⁻¹ que sofre uma queda contínua até cerca de 230 mA.h.g⁻¹ no 30º ciclo. Esta perda de capacidade foi atribuída a baixa reversibilidade das reações envolvendo os óxidos metálicos e seus produtos.

Analisando-se a Figura 5.13B observa-se que o material apresenta, nesta faixa de potencial, uma grande reversibilidade com uma perda de capacidade muito pequena durante os 30 ciclos. Nota-se que a capacidade de descarga inicial ocorre próximo a 600 mA.h.g⁻¹ (como na curva da Figura 23A), mas nas curvas seguintes estabiliza-se em aproximadamente 250 mA.h.g⁻¹. Este fato mostra portanto a grande reversibilidade das reações de inserção de lítio no material carbonáceo desta amostra. Acredita-se que esta capacidade específica seja devida principalmente ao processo de inserção de lítio nos feixes de NTCPS, que apresentam assim uma grande reversibilidade e uma boa capacidade reversível.

5.3. ESTUDO DE AMOSTRAS SUBMETIDAS À PURIFICAÇÃO – PARTE 2

As amostras *NTP_Sox*, *NTP_Perox*, *NTP_HNF* e *NTP_HNF/SDS*, foram caracterizadas eletroquimicamente em reações de eletroinserção de íons lítio, utilizando-se o eletrólito EC/DMC – LiPF₆, através de ciclos de descarga/carga e voltametrias cíclicas.

Na Figura 5.14A e 5.14B, são mostrados alguns ciclos de voltametria cíclica das amostras *NTP_Sox* e *NTP_HNF/SDS*, respectivamente. Podem-se observar algumas diferenças entre os voltamogramas das amostras estudadas.

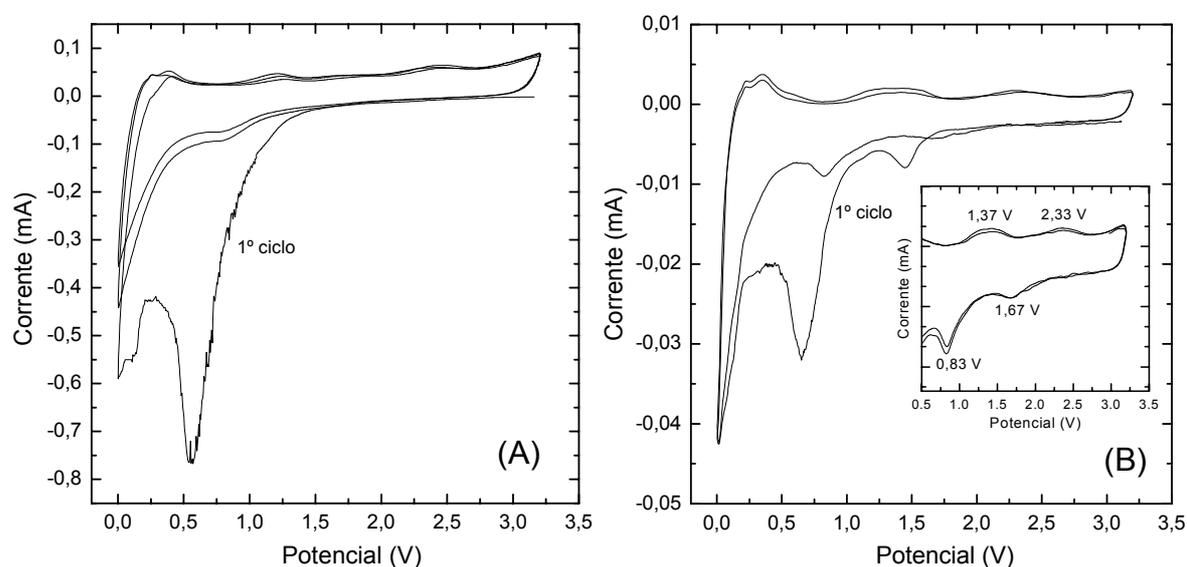


Figura 5.14. Voltamogramas cíclicos obtidos com os eletrodo das amostras (A) *NTP_Sox* e (B) *NTP_HNF/SDS*, em EC/DMC – 1,0 mol.L⁻¹ de LiPF₆, numa velocidade de varredura de 100 μV.s⁻¹ na faixa de potencial de 0 – 3,2 V. A Figura inserida corresponde a uma visão ampliada dos 2º e 3º ciclos na região de 0,5 – 3,5 V.

No primeiro ciclo da Fig. 5.14A, nota-se um grande pico na região catódica, em aproximadamente 0,55 V, que é atribuído a um processo de decomposição do eletrólito. Na Fig. 5.14B, observa-se que a intensidade deste pico atribuído à decomposição foi reduzida. Este fato se deve a grande diminuição na área superficial da amostra, quando submetida ao tratamento oxidante com H₂O₂. Uma maior ASE leva a uma maior decomposição dos eletrólitos e conseqüentemente a um maior C_{irrev}. Percebe-se ainda uma melhor definição de alguns picos na região de 0,5 – 3,0

V. Estes picos podem ser observados mais facilmente na figura inserida na Figura 5.14B, onde se nota dois picos na região catódica (1,67 e 0,83 V) e dois na região anódica (1,37 e 2,33 V). Estes picos podem atribuídos a processos de eletroinserção de lítio nos NTCPs em diferentes sítios de ligação, como por exemplo, no interior dos tubos, sítios intersticiais e sítios entre os NTCPs que se encontram ligados na forma de feixes por forças do tipo van der Waals.

Na Figura 5.15 são mostrados os ciclos iniciais (de 30 ciclos realizados) de descarga/carga das amostras *NTP_Sox*, *NTP_Per*, *NTP_HNF* e *NTP_HNF/SDS*, obtidos com uma densidade de corrente de 30 mA.g^{-1} , na região de 0,0 – 3,2 V.

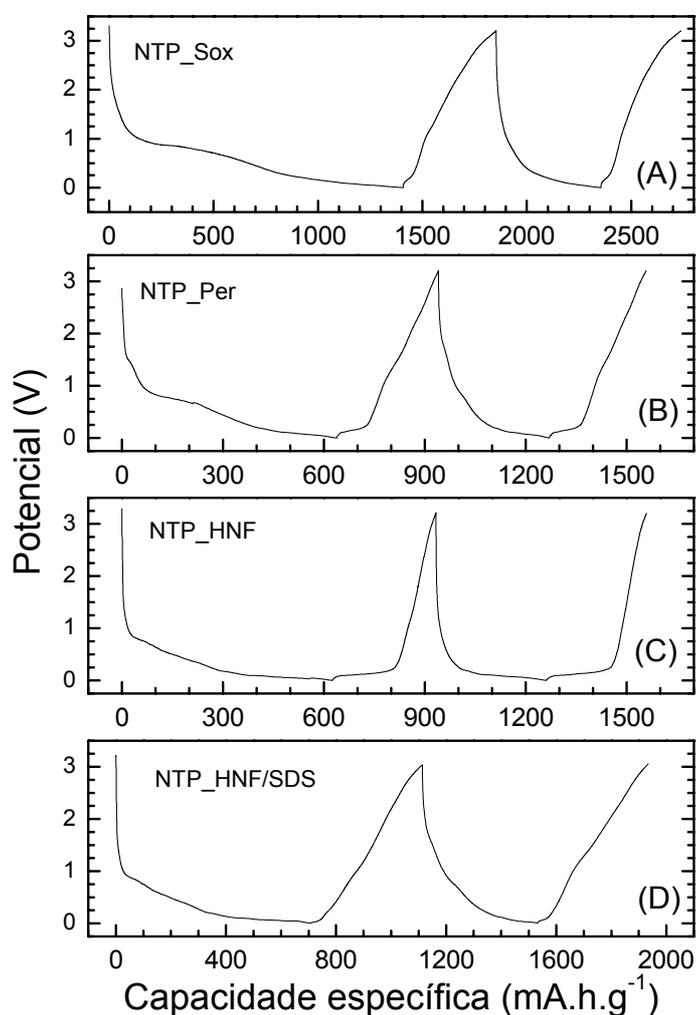


Figura 5.15. Curvas de descarga/carga das amostras (A) *NTP_Sox*, (B) *NTP_Per*, (C) *NTP_HNF* e (D) *NTP_HNF/SDS* em EC/DMC – $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de LiPF_6 , numa densidade de corrente de 30 mA.g^{-1} , de 0 – 3,2 V.

Observa-se inicialmente uma grande diferença no valor de capacidade específica da amostra *NTP_Sox*. A primeira descarga apresenta nesta amostra uma capacidade próxima a 1400 mA.h.g^{-1} , e nas outras amostras de 600 mA.h.g^{-1} (*NTP_Per* e *NTP_HNF*) e 700 mA.h.g^{-1} (*NTP_HNF/SDS*). Como abordado anteriormente, esta grande diferença de capacidade na primeira inserção ocorre devido aos processos de decomposição do eletrólito.

Analisando-se o perfil das curvas de descarga e carga (inserção e extração de lítio), observa-se uma grande semelhança entre eles, principalmente quando se analisa o segundo ciclo, onde não há o processo de formação da camada de passivação. Apenas o perfil da amostra *NTP_HNF*, se diferencia das demais. Nesta amostra se observa a formação de patamares em ambos os processos de descarga e carga. Estes patamares são característicos da presença de grafite na amostra. Como observado no estudo por microscopia eletrônica (HRTEM), esta amostra é a que apresenta uma maior quantidade de impurezas gráficas. Após o tratamento de dispersão e decantação em solução de SDS, estas impurezas são em grande parte removidas.

Deste modo na Figura 5.15D (*NTP_HNF/SDS*) temos um perfil de eletroinserção de lítio exclusivamente dos NTCPS. Observa-se a existência de uma irreversibilidade no primeiro ciclo em decorrência da formação da camada de passivação e de curvas sem a existência de patamares. O processo de inserção de lítio ocorre principalmente de $0 - 2 \text{ V}$, e a extração é bastante contínua, se estendendo por toda a faixa de potencial. Essa diferença entre os dois processos é caracterizada por uma grande histerese entre as curvas, que pode ser atribuída as interações entre os íons lítio e os átomos de carbono na estrutura dos NTCPS.

Na grafite, a intercalação de íons lítio entre os planos, que ocorre por interações iônicas Li-C, provoca um aumento nos comprimentos das ligações covalentes C-C e um conseqüente enfraquecimento das ligações. Devido aos átomos de lítio se posicionarem no centro dos hexágonos de carbono, que estão organizados na forma de planos, as distâncias Li-C são todas equivalentes. Este fato leva a ocorrência das alterações estruturais de uma maneira uniforme em toda a estrutura gráfica.

Já nos NTCPs as interações iônicas Li–C ocorrem de maneira diferenciada na sua estrutura devido a existência da curvatura no plano gráfico. Na Figura 5.16 é mostrada uma ilustração representativa das ligações Li–C na superfície externa dos NTCPs; onde, devido a curvatura do tubo, é possível observar ligações com comprimentos diferentes, Li–C1 e Li–C2. Este tipo de representação das interações Li–C têm sido utilizada recentemente em modelos propostos por *Liu et al.*,^[24] para a realização de estudos teóricos sobre a absorção de lítio em NTCPs.

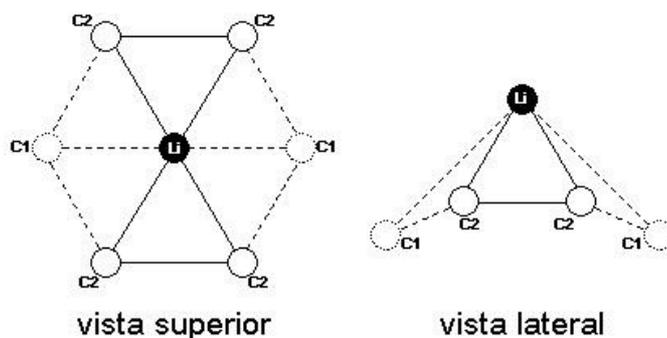


Figura 5.16. Ilustração representativa das interações Li – C, nos NTCPs

Nesta ligação Li–C, devido a existência de uma interação iônica, os elétrons 2s dos átomos de lítio são parcialmente deslocados para os átomos de carbono do NTCPs. Deste modo, espera-se que os átomos de carbono C2, que se encontram mais próximos dos átomos de lítio, apresentem uma carga mais negativa que os átomos de carbono C1, que se encontram mais distantes. Na grafite intercalada com lítio (LiC_6), todas as ligações Li–C apresentam o mesmo comprimento e todos os átomos de carbono possuem a mesma carga negativa e a mesma interação iônica com o lítio. A inserção de lítio na grafite leva a uma diminuição no comprimento das ligações C–C e num enfraquecimento da força de ligação.

Por outro lado, os cálculos apresentados por *Liu*, indicaram que a absorção de lítio na parede externa dos NTCPs leva a um aumento no comprimento das ligações C1–C2 e C2–C2, com um conseqüente enfraquecimento. Já o comprimento das ligações C1–C1 sofre uma diminuição, com um aumento na força de ligação pela absorção de lítio.

Todos estes efeitos observados na estrutura dos NTCPs, provocados pela inserção de lítio, como a diferenciação nos comprimentos das ligações C–C e Li–C,

além das transferências de carga entre os átomos de lítio e o NTCPS, podem ser interpretados como processos ativados, sendo responsáveis pela histerese observada durante as reações de eletroinserção/extração.

Na Figura 5.16 são mostrados os valores de capacidade específica dos processos de descarga (inserção) e carga (extração) em função do número de ciclos, obtidos para cada uma das amostras analisadas.

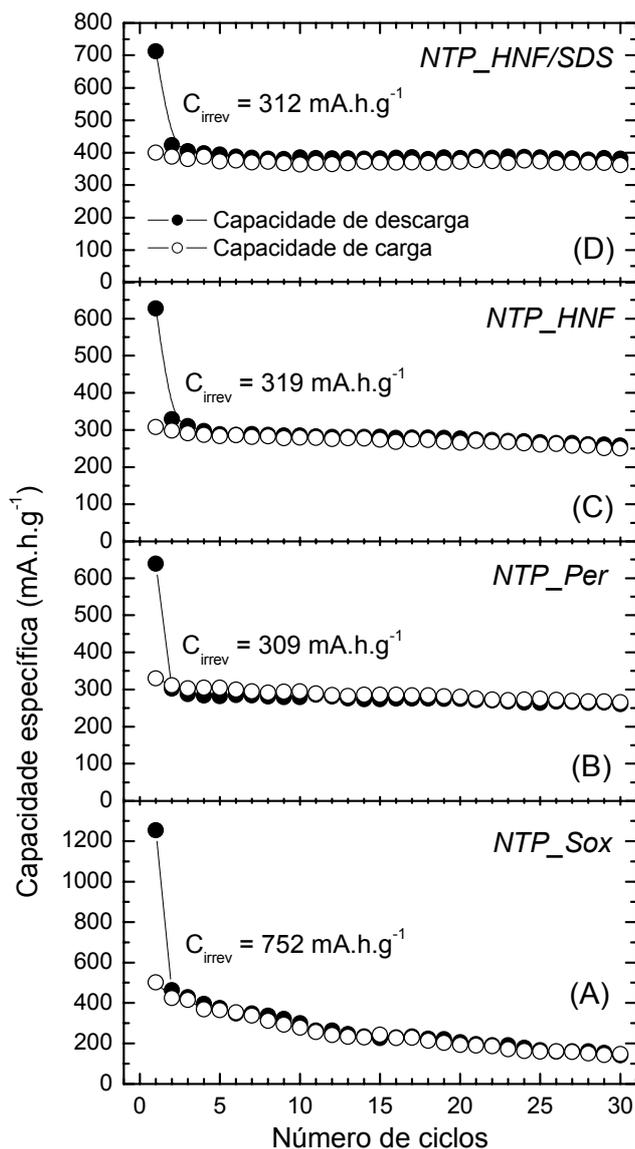


Figura 5.16. Valores das capacidades de descarga/carga das amostras (A) *NTP_Sox*, (B) *NTP_Per*, (C) *NTP_HNF* e (D) *NTP_HNF/SDS* em função do número de ciclos, obtidos em EC/DMC – 1,0 mol.L⁻¹ de LiPF₆, numa densidade de corrente de 30 mA.g⁻¹, de 0 – 3,2 V.

Nesta figura é possível observar mais facilmente a grande irreversibilidade existente nos primeiros ciclos. A amostra *NTP_Sox* apresenta a maior capacidade irreversível ($C_{\text{irrev}} = 752 \text{ mA.h.g}^{-1}$) em virtude da grande área superficial deste material. As demais amostras, apesar do tratamento para remoção das impurezas de carbono amorfo, que leva a uma considerável diminuição na área superficial, apresentam também uma grande C_{irrev} . Os resultados da Figura 5.16 mostram que a purificação das amostras contendo NTCPs permite a obtenção de uma capacidade reversível mais elevada, além de uma maior reversibilidade e uma menor perda de capacidade. A amostra *NTP_Sox* apresenta uma capacidade inicial de aproximadamente 500 mA.h.g^{-1} sofrendo um decréscimo para 120 mA.h.g^{-1} , após os 30 ciclos. O tratamento com peróxido leva a uma melhora significativa na capacidade reversível, como pode ser observada em ambas a amostra *NTP_Per* e *NTP_HNF*. Todavia, como observado na Figura 5.15, na amostra *NTP_HNF* a capacidade é dominada pelos processos de eletroinserção no material grafítico. Na amostra de NTCPs de alta pureza (*NTP_HNF/SDS*) observa-se uma C_{irrev} de 312 mA.h.g^{-1} ; ainda bastante elevada. A capacidade reversível dos NTCPs de aproximadamente 400 mA.h.g^{-1} , é ainda superior a da grafite cristalina ($\sim 300 \text{ mA.h.g}^{-1}$).

Um aspecto importante que deve ainda ser abordado é o que diz respeito aos mecanismos de armazenagem de energia nos nanotubos através do processo de inserção de íons lítio. É bem conhecido o fato de que a armazenagem de energia em materiais eletródicos tradicionais utilizados em baterias de lítio, ocorre por um processo de intercalação ou inserção dos íons na estrutura cristalina do material; como por exemplo no LiCoO_2 , LiFePO_4 , V_2O_5 , grafite, e muitos outros. Outros materiais sofrem um processo reacional com os íons lítio, um mecanismo de reações heterogêneas, como se observa por exemplo na pirita (FeS_2),^[16] em ligas metálicas e nos óxidos CoO , NiO e Co_3O_4 , como discutido anteriormente. Todavia, além destes mecanismos de absorção (reações de inserção) e mecanismos reativos (reações heterogêneas), mais recentemente começou-se a considerar um terceiro tipo; um mecanismo de adsorção que se dá por reações interfaciais reversíveis em materiais nanoestruturados. Este tipo de mecanismo já havia sido observado por *Bearlieu et al.*,^[25] que observaram uma armazenagem interfacial de lítio no composto

intermetálico SnMn_3C . Este material é eletroquimicamente inativo em relação ao lítio, mas na forma nanoestruturada apresenta uma capacidade de cerca de $150 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, devido a um processo de armazenagem de lítio na superfície dos grãos. De modo diferente dos eletrodos de intercalação, onde íons e elétrons são inseridos na estrutura, neste caso apenas uma das espécies é inserida. Em um caso os íons são inseridos e os elétrons se acumulam na superfície e em outro os elétrons são inseridos e os íons se acumulam na superfície.^[26]

No caso dos nanotubos de carbono (NTCPs), acredita-se que diferentes processos são responsáveis pela armazenagem de lítio. Um deles é um processo de inserção ou intercalação de lítio entre os feixes de nanotubos, que se comportam de modo semelhante à grafite, interagindo através de forças de *van der Waals*. Este processo deve ser responsável pela inserção/extração de lítio próxima a 0,2 V. Outros processos podem ocorrer de maneira semelhante aos observados em carbonos amorfos onde o lítio é absorvido em regiões como microcavidades^[6,7] e bordas de camadas gráficas^[8,9]. E ainda o processo de armazenagem interfacial, onde se acredita que os íons lítio são adsorvidos na superfície dos NTCPs e elétrons são injetados na sua estrutura. Este processo deve levar a efeitos semelhantes a uma pseudo-capacitância normalmente utilizada em supercapacitores, e deve ser responsável pelo perfil capacitivo observado nas voltametrias cíclicas.

Baseando-se portanto nos resultados obtidos, ficam evidentes diversos problemas que dificultam enormemente a aplicação de eletrodos de NTCPs em baterias recarregáveis de lítio. Como já comentado, a grande capacidade irreversível observada nestes materiais prejudica significativamente a reversibilidade dos dispositivos. Apenas uma amostra de NTCPs muito pura levou a uma capacidade reversível superior a da grafite. Atualmente a obtenção deste tipo de material é ainda um processo muito demorado e dispendioso, tornando impraticável uma aplicação em larga escala.

5.4. ESTUDO DIFUSIONAL DO LÍTIO EM NTCPs

No interesse de obter informações sobre a cinética das reações de inserção/extração de lítio nos NTCPs, e na tentativa de compreender a influência de

seus aspectos estruturais e eletrônicos nestas reações, planejou-se experimentos utilizando-se a técnica de titulação galvanostática intermitente (GITT), que demonstrou-se ser uma ferramenta valiosa neste tipo de estudo.^[27] Este estudo foi realizado utilizando-se eletrodos do material *NTP_HNF/SDS*, que apresenta uma alta concentração e alta pureza de NTCPS.

A GITT (*galvanostatic intermittent titration technique*) foi realizada de acordo com o procedimento descrito no item 2.8.4, com uma célula convencional de três eletrodos e o equipamento Mac Pile II, programado para aplicar pulsos de corrente de 100 μA por 0,1 hora (t_1), e com um tempo de relaxação (t_2) de 2 horas. Este procedimento foi realizado consecutivamente na região de potencial de 0 – 2,7 V, durante o processo de extração de lítio. Para isso a célula foi descarregada e carregada galvanostaticamente cinco vezes consecutivas, permanecendo ao final no seu estado descarregado (com lítio inserido). Este procedimento foi utilizado para permitir a ocorrência dos processos de decomposição do eletrólito, que poderiam interferir nos resultados obtidos. A partir de resposta eletroquímica obtida com a GITT é possível a partir dos procedimentos e cálculos desenvolvidos por *Weppner e Huggins*,^[28] calcular três parâmetros de grande importância no estudo dos processos difusionais. Estes parâmetros são o *coeficiente de difusão química* (\check{D}_{Li^+} / $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), o componente de difusividade ou *coeficiente de autodifusão* (D_{Li^+} / $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) e o *fator termodinâmico de intensificação* (Φ).

O *coeficiente de difusão química* (\check{D}_{Li^+}) é uma medida do movimento (transporte) dos íons lítio sobre o efeito de um gradiente de concentração (*primeira lei de Fick*)*, sendo ele um fator que determina a cinética de inserção de lítio no material ativo.

Já o *coeficiente de autodifusão* (D_{Li^+}) é um parâmetro que está relacionado com o movimento aleatório dos íons lítio na ausência de um gradiente de potencial

* A *primeira lei de Fick* pode ser representada da seguinte forma:

$$j_i = -D_i \left(\frac{\partial c_i}{\partial x} \right),$$

onde j é fluxo das espécies i , que representa o número de moles da espécie por unidade de área e por unidade de tempo, $(\partial c_i / \partial x)$ é o gradiente de concentração e D_i é o coeficiente de difusão das espécies i .

químico, e está relacionado também com a mobilidade iônica e reflete o movimento dos íons sem a influência de quaisquer forças. Este parâmetro é então dependente das características estruturais intrínsecas do material e das interações entre os íons e a estrutura.

Estes dois coeficientes, \check{D}_{Li^+} e D_{Li^+} , se relacionam entre si através da chamada relação de *Darken-Dehlinger*.^[29]

$$D_i = D_i \left[(1 - t_i) \frac{\partial \ln a_{i^x}}{\partial \ln c_{i^x}} - \sum_{j \neq i, e} t_j \frac{z_i}{z_j} \frac{\partial \ln a_{j^x}}{\partial \ln c_{i^x}} \right] = D_i \Phi \quad (5.3)$$

Esta relação introduz um parâmetro chamado de *fator termodinâmico de intensificação* (Φ), que pode ser representado pela equação geral mostrada entre colchetes, onde se observa que Φ é dependente de parâmetros cinéticos, como as mobilidades (z) e os números de transporte (t) e de parâmetros termodinâmicos como a estequiometria (x) e os coeficientes de atividade (a) das espécies i (Li^+) e j (elétrons).

A equação 5.3 estabelece as relações entre o transporte iônico e eletrônico em soluções sólidas com condução mista (íons e elétrons). O *fator termodinâmico de intensificação* (Φ) pode algumas vezes agir intensificando a densidade de fluxo iônico em um sólido, acima do que seria esperado a partir de um gradiente de concentração existente. Este efeito tem origem no fato de que o fluxo de elétrons na estrutura, durante os processos de inserção ou extração iônica, gera um campo elétrico interno que age acelerando os íons e ao mesmo tempo desacelerando os elétrons, mantendo-se assim a eletroneutralidade do sistema. Deste modo, o *fator termodinâmico* pode ser (i) maior que 1, o que indica uma intensificação do movimento dos íons lítio devido a uma influência do movimento simultâneo, e rápido, dos elétrons ou (ii) menor que 1, o que indica um movimento mais lento dos íons lítio devido a imobilidade dos elétrons que prejudicam assim o balanço de carga na estrutura.^[30]

Deste modo, a partir dos cálculos desenvolvidos por *Weppner e Huggins*, calculou-se inicialmente o *coeficiente de difusão química* (\check{D}_{Li^+}) utilizando-se a equação abaixo:

$$D_{Li^+} = \frac{4}{\pi} \left(\frac{V_M m_x}{M_x S} \right)^2 \left[\frac{\frac{\Delta E_s}{t_1}}{\left(\frac{dE}{d\sqrt{t}} \right)} \right]^2 \quad (5.4)$$

onde S é a área superficial aparente do eletrodo (cm^2), t_1 é o tempo de aplicação do pulso de corrente (segundos), m_x é a massa de material ativo (gramas), M_x é o peso molecular (g.mol^{-1}), V_m é o volume molar do material ($\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$) e ΔE_s e $dE/d\sqrt{t}$, são parâmetros obtidos a partir da curva GITT. O parâmetro ΔE_s é indicado na Figura 2.1, e $dE/d\sqrt{t}$ é a inclinação da curva $E \times \sqrt{t}$ (obtida a partir da curva GITT) para cada pulso de corrente aplicado.

Já o *fator termodinâmico de intensificação* (Φ) foi calculado a partir da equação:

$$\Phi = \left(\frac{xF}{RT} \right) \left| \frac{dE}{dx} \right| \quad (5.5)$$

onde F é a constante de Faraday ($96485 \text{ A.s.mol}^{-1}$), T é a temperatura do sistema (Kelvin), R é a constante dos gases ($8,3145 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$), x é o grau de intercalação (estequiometria) e dE/dx é a inclinação local da curva termodinâmica, obtida a partir da curva GITT.

O coeficiente de auto-difusão (D_{Li^+}) foi calculado a partir dos valores obtidos do coeficiente de difusão química (\check{D}_{Li^+}) e do fator termodinâmico de intensificação (Φ), utilizando-se a equação 5.3 ($\check{D}_{Li^+} = D_{Li^+}.\Phi$).

Deste modo, os valores destes parâmetros difusionais, calculados a partir das equações 5.3, 5.4 e 5.5, são mostrados na Figura 5.17, juntamente com a curva de capacidade diferencial (dQ/dV) obtida a partir da primeira derivada da curva termodinâmica, onde o tempo foi convertido para carga ($Q = i.t$). Esta curva de capacidade diferencial (dQ/dV) destaca os potenciais onde se observam os processos de extração de lítio no material, de maneira semelhante a uma voltametria cíclica.

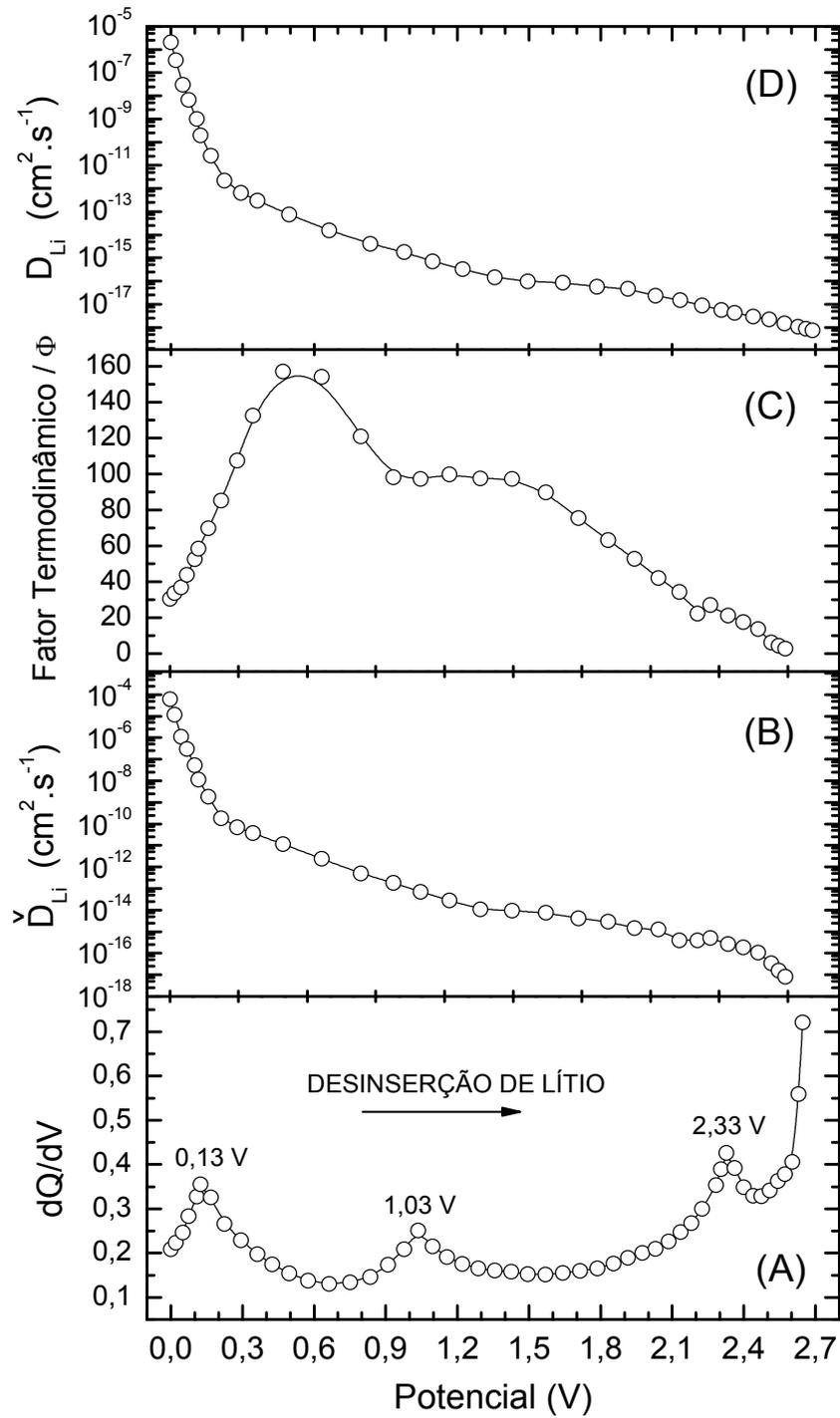


Figura 5.17. (A) Curva de capacidade diferencial, (B) Coeficientes de difusão química (\check{D}_{Li+}), (C) Fatores termodinâmicos (Φ) e (D) Coeficientes de autodifusão (D_{Li+}), para a extração de lítio em eletrodos de NTCPS.

Observando-se a curva dQ/dV na Figura 5.17A, nota-se a existência de três picos em 0,13 V, 1,03 V e 2,33 V. Estes picos estão associados a processos de extração de lítio nos NTCPS, e estão de acordo com o resultado obtido por voltametria cíclica (Fig. 5.14B).

Uma análise da Figura 5.17B mostra que os *coeficientes de difusão química* nos NTCPS se estendem por uma larga faixa de $10^{-4} - 10^{-17} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, mas são predominantemente baixos, de $10^{-10} - 10^{-17} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Todavia estes valores são ainda superiores aos observados normalmente em reações de eletroinserção de lítio em outros compostos de carbono como o coque, MCMB (*mesocarbon-microbeads*), fibras de carbono e derivados de álcool polifurfural, onde se observa $10^{-15} - 10^{-28} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.^[31,32] Estes valores de \check{D}_{Li^+} para NTCPS aqui apresentados, estão em acordo com o resultado obtido anteriormente por *Claye e Fischer*,^[33] que obtiveram um valor de aproximadamente $10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, utilizando a técnica de impedância eletroquímica (EIS). Na Figura 5.17B se observa que \check{D}_{Li^+} se modifica significativamente com o potencial de célula, e conseqüentemente com a estequiometria de lítio inserido, e sofre um contínuo decréscimo na medida em que o lítio é removido do eletrodo de NTCPS. Entretanto, nota-se que quedas mais significativas em \check{D}_{Li^+} ocorrem quando quantidades mais expressivas de lítio são removidas, como se observa comparando-se as curvas das Figuras 5.17A e 5.17B. Como comentado anteriormente, o coeficiente \check{D}_{Li^+} pode ser compreendido como produto entre o *coeficiente de autodifusão* (D_{Li^+}) e o *fator termodinâmico* (Φ), onde D_{Li^+} representa a contribuição estrutural à difusão e Φ a contribuição das interações entre os transportes eletrônico e iônico.

Deste modo, os valores de Φ mais elevados, tendem a provocar uma melhora no processo difusional nos NTCPS. Como se observa na Fig. 5.17D, o coeficiente D_{Li^+} apresenta valores da ordem de $10^{-12} - 10^{-18} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Na região em torno de 0,6 V, onde se observam valores elevados de Φ (~ 150), ocorre uma intensificação no processo difusional, onde um *coeficiente de autodifusão* da ordem de $10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ é elevado para valores da ordem de $10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (*coeficiente de difusão química*). Já no final do processo de extração, onde Φ é próximo de zero, não se observam grandes alterações nos coeficientes de difusão.

Observa-se na Figura 5.17C que o fator Φ apresenta valores elevados, de até 150. O fator termodinâmico (Φ) apresenta baixos valores na região de potencial próximo a 0,13 V. Este fato é atribuído ao perfil da curva de extração, potencial vs. estequiometria de lítio extraído. Nesta região de potencial a curva de potencial apresenta um pequeno patamar, o que leva a baixos valores de Φ . Este fato se deve a dependência de Φ da razão $(\partial \ln a_i / \partial \ln c_i)$, onde a_i corresponde a atividade dos íons e c_i a concentração destas espécies. Pela equação de *Nernst* sabe-se que o potencial é diretamente proporcional ao logaritmo natural do coeficiente de atividade ($\ln a_i$) e que a estequiometria de lítio esta relacionada a concentração de lítio na matriz (c_i). Sendo assim, uma pequena variação no potencial com uma grande variação na estequiometria (a formação de um patamar) devem proporcionar baixos valores de Φ ; como observado na Figura 5.17C, próximo a 0,13 V. Todavia, acima de 0,6 V, a extração de lítio leva a um decréscimo em Φ para valores próximos de zero.

O perfil da curva da Fig. 5.17C, ou seja, o comportamento do *fator termodinâmico* (Φ) em função da concentração de lítio inserido nos NTCPS, pode ser relativamente compreendido a partir das alterações na condutividade eletrônica do material e na concentração eletrônica e iônica na estrutura. Esta dependência pode ser observada na equação abaixo, onde z_i é a mobilidade iônica.^[34]

$$\Phi = t_e \left(1 + z_i^2 \frac{c_i}{c_e} \right) \quad (5.6)$$

Weppner demonstrou que grandes *fatores de intensificação* (Φ) podem ser obtidos quando a concentração iônica é alta, quando comparada à concentração eletrônica. No entanto, a concentração iônica (c_i) não deve ser muito maior que a concentração eletrônica (c_e), de maneira a se manter o número de transferência dos elétrons (t_e) próximo a 1. Esta situação é mais favorável para semicondutores, o qual preenche ambas condições. Um caráter metálico, com elevada concentração eletrônica e alta mobilidade, leva a valores de Φ próximos a 1.

Estudos envolvendo a inserção de espécies doadoras de elétrons, como sódio, lítio, potássio e rubídio, em NTCPS, demonstraram que ocorre um processo de transferência de carga com um significativo aumento na condutividade eletrônica

destes materiais.^[35] Observou-se que os metais alcalinos diminuem a resistividade dos feixes de NTCPS por um fator de 30 – 100, numa temperatura de 300 K.^[36] Observou-se que esta intensificação no transporte eletrônico é uma propriedade intrínseca dos feixes,^[37] e que este fenômeno pode ser explicado pela transferência dos elétrons de valência dos metais alcalinos para os orbitais π anti-ligantes do carbono, o qual desloca a energia de Fermi (E_F) para uma região com maior densidade de estados, aumentando assim a condutividade eletrônica. Deve-se citar que a ocorrência de processos de armazenagem de lítio por reações interfaciais leva também a inserção de elétrons na estrutura dos NTCPS.

Todos estes fatores podem assim ajudar a esclarecer o comportamento da curva $\Phi \times V$ na Figura 5.17C. *Bendiab et al.*,^[38] demonstraram que amostras de NTCPS dopadas com Rb sofrem um contínuo aumento na condutividade. Demonstraram ainda que a dopagem numa condição de saturação leva o material a uma mudança na condutividade para um caráter metálico global. Este caráter metálico foi também confirmado por medidas de resistividade em função da temperatura. Deste modo, como comentado anteriormente, um caráter metálico leva a baixos valores de Φ , em acordo com o observado na Figura 5.17C próximo a 0 V, onde os íons lítio são inseridos ao máximo na capacidade dos NTCPS. Observa-se que após a extração de lítio indicada pelo pico em 0,13 V na curva dQ/dV , o *fator de intensificação* sofre um aumento atingindo um máximo em cerca de 160 quando o potencial é de aproximadamente 0,6 V. Este aumento ocorre em função da extração de lítio que leva a uma perda do caráter metálico, atingindo uma condição mais favorável nas concentrações iônica e eletrônica, favorecendo assim valores mais elevados de Φ . Após 0,6 V, Φ sofre um contínuo decréscimo na sua intensidade. Observa-se que esta queda é provocada pela extração de lítio, sendo ela mais significativa justamente nos picos em 1,03 e 2,33 V na curva dQ/dV , onde a extração é mais intensa. Estes processos de extração levam assim a uma contínua diminuição na condutividade eletrônica e nas concentrações eletrônica e iônica, ocasionando na queda do *fator de intensificação*. Deve-se citar que os valores de Φ muito próximos a zero na amostra de NTCPS sem lítio é uma consequência direta das propriedades eletrônicas do material, onde, segundo Kong et al.,^[39] os NTCPS com caráter

semicondutor se comportam como do tipo p, onde os portadores de carga majoritários são buracos. Deste modo, esta baixa concentração eletrônica prejudica significativamente a intensidade do *fator de intensificação*.

Já o comportamento do *coeficiente de autodifusão* (D_{Li^+}) se mostrou inicialmente contrário ao esperado, pois, em compostos de intercalação normalmente utilizados em baterias, como óxidos do tipo $LiCoO_2$ e $LiCo_{0.5}Ni_{0.5}O_2$, o coeficiente D_{Li^+} sofre um aumento a medida que o lítio é extraído da sua estrutura.^[27] Nestes materiais este efeito é explicado pelo fato da extração provocar um aumento do espaçamento interplanar e pelo surgimento de novos sítios livres para o processo de difusão; estes dois fatores tendem a facilitar o processo difusional nestes materiais. Já nos feixes de NTCPS, efeitos similares eram esperados, mas ao contrário, observou-se um aumento na dificuldade para remover os íons lítio inseridos à medida que mais lítio é extraído. Este efeito é claramente visto na Figura 5.17D. Todavia, este comportamento pode ser compreendido a partir das considerações feitas anteriormente na explicação do processo de formação da histerese nas curvas de capacidade específica. Como já comentado anteriormente, a absorção de lítio pelos feixes de NTCPS é energeticamente bastante favorável, ocorrendo até mesmo um aumento na estabilidade estrutural do material, devido ao aumento nas forças de ligação entre C1–C1 (Fig. 5.16). Este fato foi também recentemente observado experimentalmente por *Chen et al.*^[40] Deste modo, o aumento na estabilidade estrutural provocado pela inserção de pequenas quantidades de lítio, que se constitui num processo energeticamente favorável, leva a um aumento na dificuldade para a remoção destes íons lítio absorvidos na estrutura. Já a extração de lítio quando o material se encontra saturado (potenciais próximos a 0 V) é facilitada em função da grande quantidade de lítio existente na estrutura e na pequena contribuição que eles exercem sobre esta estabilização estrutural. Sendo assim, podem-se compreender os baixos valores dos *coeficientes de autodifusão* observados, além da significativa queda deste coeficiente (D_{Li^+}) a medida que mais lítio é removido da estrutura dos feixes de NTCPS.

Deste modo, ficam evidentes a grande influência das propriedades eletrônicas dos NTCPS e das modificações sofridas durante os processos de extração de lítio na cinética do sistema.

5.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] D. Aurbach, B. Markovsky, I. Weissman, Y. Einely, *Electrochimica Acta* **45** (1999) 67.
- [2] G.E. Blomgren, *J. Power Sources* **81-82** (1999) 112.
- [3] J.O. Besenhard, *Carbon* **14** (1976) 111.
- [4] F. Pico, J.M. Rojo, M.L. Sanjuán, A. Ansón, A.M. Benito, M.A. Callejas, W.K. Maser, M.T. Martínez, *J. Electrochem. Soc.* **151** (2004) A831.
- [5] M. Inaba, H. Yoshido, Z. Ogumi, *J. Electrochem. Soc.* **143** (1996) 2572.
- [6] A. Mabuchi, K. Tokumitsu, H. Fujimoto, T. Kasuh, *J. Electrochem. Soc.* **142** (1995) 1041.
- [7] K. Tokumitsu, A. Mabuchi, H. Fujimoto, T. Kasuh; *J. Electrochem. Soc.* **143** (1996) 2235.
- [8] H.Q. Xiang, S.B. Fang, Y.Y. Jiang; *J. Electrochem. Soc.* **144** (1997) L187.
- [9] W. Xing, R.A. Dunlap, J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **145** (1998) 62.
- [10] J.R. Dahn, T. Zheng, Y. Liu, J.S. Xue, *Science* **270** (1995) 590.
- [11] C.S. Wang, G.T. Wu, X.B. Zhang, Z.P. Qi, W.Z. Li, *J. Electrochem. Soc.* **145** (1998) 2751.
- [12] C.S. Wang, G.T. Wu, W.Z. Li, *J. Power Sources* **76** (1998) 1.
- [13] M. Gaberscek, M. Bele, J. Drogenik, R. Dominko, S. Pejovnik, *Electrochem. Solid State Lett.* **3 / 4** (2000) 171.
- [14] J. Drogenik, M. Gaberscek, R. Dominko, M. Bele, S. Pejovnik, *J. Power Sources* **94** (2001) 97.
- [15] M. Gaberscek, M. Bele, J. Drogenik, R. Dominko, S. Pejovnik, *J. Power Sources* **97-98** (2001) 67.
- [16] L.A. Montoro; *Tese de Mestrado, Pirita (FeS₂) e LiCo_{0.5}Ni_{0.5}O₂: desenvolvimentos e caracterizações físico-químicas relevantes a área de baterias de íons de lítio*, Universidade de São Paulo / FFCLRP (2001).
- [17] L.A. Montoro, J.M. Rosolen, *Solid State Ionics* **159** (2003) 233.
- [18] G.X. Wang, Y. Chen, K. Konstantinov, J. Yao, J. Ahn, H.K. Liu, S.X. Dou, *Journal of Alloys and Compounds* **340** (2002) L5.
- [19] Z. Yuan, F. Huang, C. Feng, J. Sun, Y. Zhou, *Mat. Chem. Phys.* **79** (2003) 1.

- [20] F. Badway, I. Plitz, S. Grugeon, S. Laruelle, M. Dolle, A. S. Gozdz, J.-M. Tarascon, *Electrochem. and Solid-State Letters* **5** (2002) A115.
- [21] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, J.-M. Tarascon, *Nature* **407** (2000) 496.
- [22] S. Laruelle, S. Grugeon, P. Poizot, M. Dollé, L. Dupont, J.-M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.* **149** (2002) A627.
- [23] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, J.-M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.* **149** (2002) A1212.
- [24] Y. Liu, H. Yukawa, M. Morinaga, *Comput. Mat. Sci.* **30**, 50 (2004).
- [25] L.Y. Beaulieu, D. Larcher, R.A. Dunlap, J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **147** (2000) 3206.
- [26] J. Jamnik, J. Maier, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5** (2003) 5215.
- [27] L.A. Montoro, J.M. Rosolen, *Electrochimica Acta* **49** (2004) 3243.
- [28] W. Weppner, R.A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.* **124** (1977) 1569.
- [29] M. Kizilyalli, J. Corish, R. Metselaar, *Pure Appl. Chem.* **71** (1999) 1307.
- [30] W. Weppner, em P.G. Bruce (Ed), *Solid State Electrochemistry*, Cambridge University Press, UK, 1995, 199.
- [31] T. Uchida, Y. Morikawa, H. Ikuta, M. Wakihara, K. Suzuki, *J. Electrochem. Soc.* **143** (1996) 2606.
- [32] P. Liu, H.Q. Wu, *Solid State Ionics* **92** (1996) 91.
- [33] A. Claye, J.E. Fischer, A. Métrot, *Chem. Phys. Lett.* **330**, 61 (2000).
- [34] W. Weppner, R.A. Huggins, *Ann. Rev. Mater. Sci.* **8** (1978) 269.
- [35] A.S. Claye, N.M. Nemes, A. Janossy, J.E. Fischer, *Phys. Rev B* **62** (2000) 4845.
- [36] R.S. Lee, H.J. Kim, J.E. Fischer, A. Thess, R.E. Smalley, *Nature* **388** (1997) 255.
- [37] R.S. Lee, H.J. Kim, J.E. Fischer, J. Lefebvre, M. Radosavljevic, J. Hone, A.T. Johnson; *Phys. Rev. B* **61** (2000) 4526.
- [38] N. Bendiab, L. Spina, A. Zahab, P. Poncharal, C. Marlière, J. L. Bantignies, E. Anglaret, J. L. Sauvajol, *Phys. Rev. B* **63** (2001) 153407.
- [39] J. Kong, N.R. Franklin, C. Zhou, M.G. Chapline, *Science* **287** (2000) 622.
- [40] G. Chen, C.A. Furtado, S. Bandow, S. Iijima, P.C. Eklund, *Phys. Rev. B* **71** (2005) 45408.

“Eu não acredito que seja necessário unir o estudo das ciências naturais e da religião; e minha relação com companheiros religiosos e cientistas sempre foram duas coisas distintas.”

Michael Faraday (1791 – 1867)

6

Preparação e estudo de NTCPM

(Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas)

Realizou-se um trabalho de preparação e estudo de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPM) com o objetivo de obter amostras de materiais de boa qualidade para a realização de estudos de funcionalização química e desenvolvimento de novas metodologias de síntese. Deste modo iniciou-se um trabalho de construção de reatores para síntese dos NTCPM pelo método de CVD, utilizando-se como precursores de carbono, gases e vapores de compostos orgânicos.

6.1. PREPARAÇÃO DE NTCPM PELO MÉTODO DE CVD

Os métodos de CVD (*chemical vapour deposition*) são os mais utilizados para a obtenção de NTCPM. Como abordado no capítulo 1, diferentes variações da técnica já foram desenvolvidas, apresentando cada uma vantagens e desvantagens. Todavia, para a preparação de NTCPM metodologias clássicas são bastante eficientes, além da simplicidade do sistema e de apresentarem um custo bastante reduzido. Deste modo iniciou-se pela construção de um sistema de CVD clássico para a preparação de amostras de NTCPM.

O método de síntese consiste basicamente em se passar um fluxo de um gás precursor de carbono como o metano, acetileno ou etileno em um tubo aquecido

onde se encontra um substrato previamente tratado com um composto catalisador. Este gás, em concentração, fluxo e temperatura do reator adequadas, sofre uma reação de decomposição na superfície das partículas catalisadoras, com a formação de um material carbonáceo rico em nanotubos de carbono. Os catalisadores normalmente utilizados consistem de sais metálicos ou nanopartículas de metais depositadas em diversos tipos de substratos, como zeólitas, silício, alumina ou sílicas.^[1]

Deste modo foi construído um reator simples para preparação dos NTCPM de acordo com o esquema ilustrado na Figura 6.1. Este reator consiste em um sistema de fluxo contínuo e leito fixo.

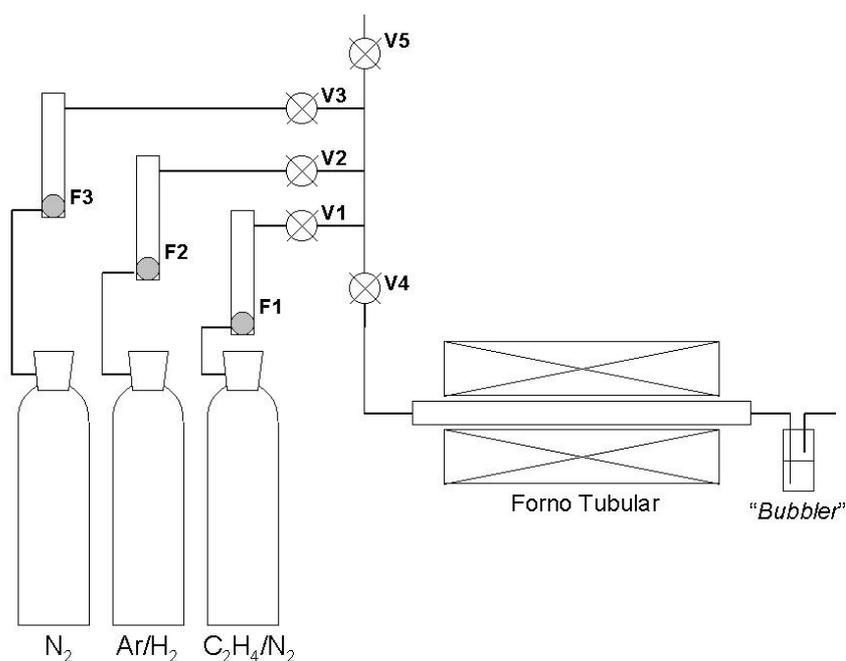


Figura 6.1. Ilustração representativa do reator construído para a preparação dos nanotubos de carbono com paredes múltiplas (NTCPM), pelo método de deposição de vapor químico (CVD); onde F1, F2 e F3, são fluxômetros para gases e V1, V2, V3, V4 e V5 são válvulas para admissão dos gases no interior do tubo de quartzo inserido no forno tubular.

O reator construído consta basicamente de um tubo de quartzo (\varnothing 1”), onde nas extremidades são adaptadas tampas confeccionadas em latão e projetadas para uma completa vedação por meio de anéis *o-ring* de silicone. Caso seja necessário esta tampa podem ser refrigeradas internamente por circulação de água corrente,

para evitar um eventual sobre-aquecimento. Utilizou-se um forno tubular marca *Lindberg/Blue*, com controle da velocidade de aquecimento até uma temperatura de 1100 °C. O sistema possui três fluxômetros para gases (Dwyer) com um ajuste de fluxo de até 500 cm³.min⁻¹, além de três válvulas, V1, V2 e V3, para entrada dos gases e duas válvulas V4 e V5, para admissão de ar e para entrada dos gases no tubo de quartzo. Na saída do reator utilizou-se ainda um borbulhador ou “*bubbler*”, com óleo de silicone. Ao sistema foram conectados cilindros dos gases nitrogênio, mistura de nitrogênio/etileno e mistura argônio/hidrogênio. Entretanto os gases podem ser modificados em função das necessidades. A mistura de C₂H₄/N₂ (20/80) foi utilizada como precursor de carbono, a mistura de Ar/H₂ (90/10) para eventuais procedimentos de preparação do catalisador através da redução de óxidos metálicos, e o N₂ como gás de arraste para os tratamentos térmicos iniciais na mistura catalisadora.

A mistura catalisadora utilizada na preparação dos NTCPM foi preparada pelo método de impregnação,^[2] onde de sais de cobalto e manganês foram suportados em zeólita comercial. Neste método, 1,5 g de zeólita 5 Å (Aldrich) triturada na forma de um pó fino foi misturada a uma solução contendo 1,25 g de acetato de cobalto II (Alfa Aesar) e 1,25 g de acetato de manganês (Alfa Aesar) em 10 mL de água, sendo a seguir agitada, seca a 140 °C e novamente triturada.

A preparação dos nanotubos consistiu em se espalhar cerca de 200 mg da mistura catalisadora em um substrato de titânio que foi levado ao interior do reator. O forno foi então aquecido até 650 °C sob um fluxo de nitrogênio de 100 cm³.min⁻¹. Após 20 minutos de aquecimento o fluxo de nitrogênio foi substituído pela mistura precursora de N₂/C₂H₄ (80/20, v/v) com um fluxo constante de 150 cm³.min⁻¹. Após um período de reação de 30 minutos o forno foi desligado e a mistura de N₂/C₂H₄ foi substituída por um fluxo de nitrogênio de 100 cm³.min⁻¹, mantido durante o resfriamento do forno.

Como o material obtido apresenta impurezas formadas pela mistura catalisadora, como os metais e a zeólita, foram utilizados alguns procedimentos para purificação. Este procedimento de purificação consistiu num tratamento inicial com ácido fluorídrico (HF) para a remoção da zeólita,^[3] no qual o material obtido foi

misturado a cerca de 20 mL de ácido fluorídrico em béquer plástico e mantido sob agitação por 24 horas. Após este período adicionaram-se 20 mL de ácido nítrico e dodecil sulfato de sódio (SDS), mantendo-se sob agitação ultra-sônica por 1 hora. A mistura foi então diluída com água, filtrada e lavada. A seguir o material resultante foi misturado a uma solução $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de ácido clorídrico e aquecido a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ sob refluxo por 5 horas. Após filtração, lavagem abundante com água e lavagem com acetona, o material foi seco em estufa a $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Na Figura 6.2 é mostrada uma micrografia desta amostra obtida por microscopia eletrônica de varredura (SEM – JEOL 6330 / LME-LNLS), onde é possível se observar a boa qualidade do material com uma grande quantidade de nanotubos e com alta pureza.

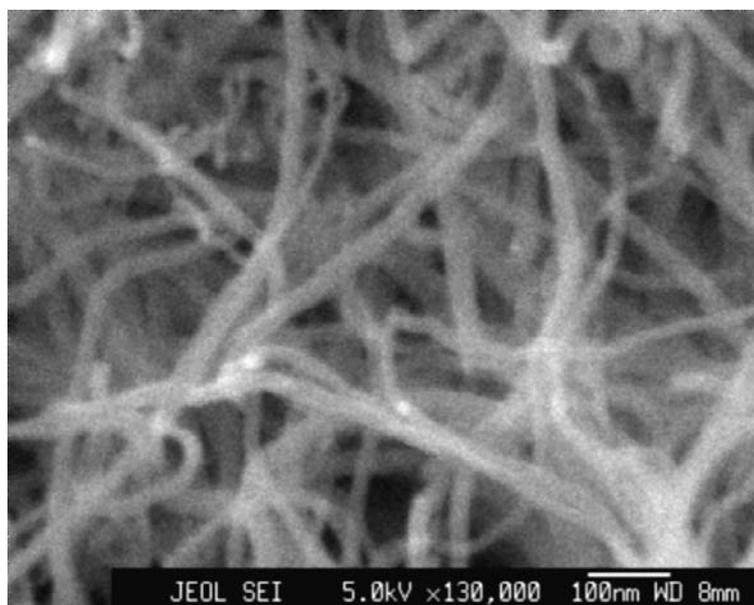


Figura 6.2. Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da amostra de nanotubos de paredes múltiplas (NTPM) preparada pelo método de CVD a partir de etileno e mistura catalisadora de zeólita/Co/Mn.

Esta amostra foi também analisada por microscopia eletrônica de transmissão com alta resolução (HRTEM). Algumas das micrografias obtidas são mostradas na Figura 6.3, onde se observa a estrutura de paredes múltiplas dos nanotubos. Observou-se ainda que os tubos são bastante irregulares, apresentando diâmetros de 10 – 40 nm, além de alguns defeitos na estrutura.

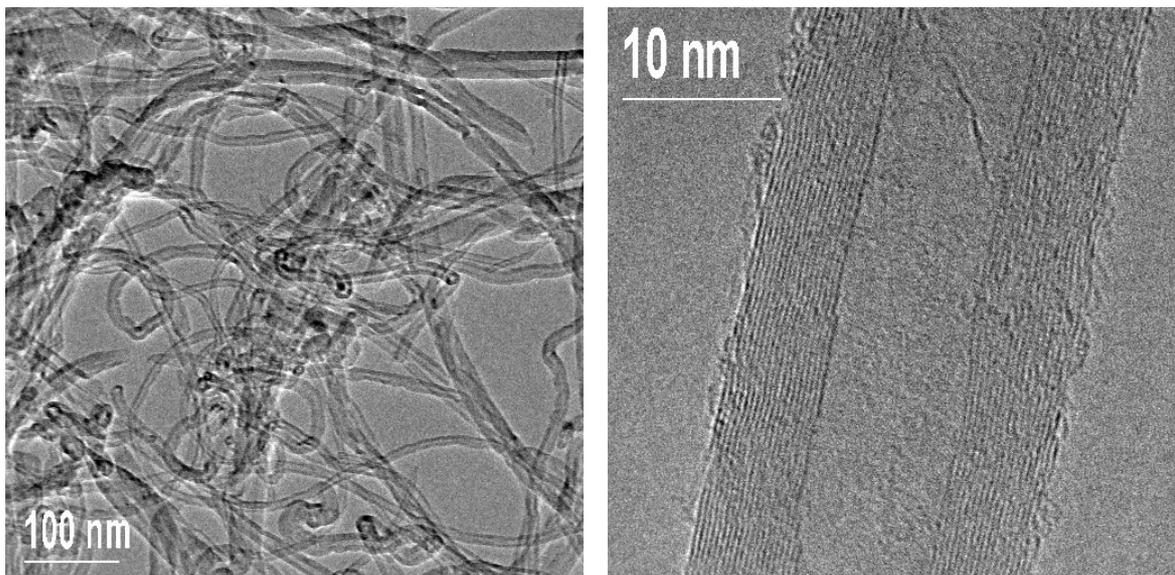


Figura 6.3. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão com alta resolução (HRTEM) da amostra de nanotubos de paredes múltiplas (NTCPM) preparada pelo método de CVD a partir de etileno e mistura catalisadora de zeólita/Co/Mn.

Esta metodologia se mostrou assim adequada à preparação de NTCPM, abrindo caminho para a obtenção de materiais para diversos estudos e investigações.

6.1.1. Caracterização por adsorção de nitrogênio

Este estudo foi realizado do mesmo modo apresentado no capítulo 4, e a isoterma de adsorção/desorção e a curva do método-t obtidas, são mostradas na Figura 6.4. Comparando-se a isoterma da Figura 6.4A com as isotermas de adsorção classificadas por BDDT, observa-se que ela também é do tipo II. Como já comentado este tipo de isoterma é característica de materiais não-porosos, e a pequena histerese observada entre as curvas de adsorção/desorção é uma indicação da existência de mesoporos formados pela agregação dos NTCPM. Observa-se ainda que não há uma definição do ponto-B, indicando que a adsorção ocorre basicamente num processo monocamada-multicamada, concomitante. A análise pelo método de BET indicou uma área superficial específica (ASE) relativamente grande com $119,3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

A curva do método- t , mostrada na Figura 6.4B, indica que a extrapolação da região linear coincide no ponto (0;0). Este fato indica uma ausência de microporos. Observa-se ainda que a curva desvia da linearidade em regiões de alta pressão relativa (P/P_0). Este fato indica a ocorrência de processos de adsorção monocamada-multicamada seguido de condensação capilar, indicando a presença de estruturas mesoporosas.

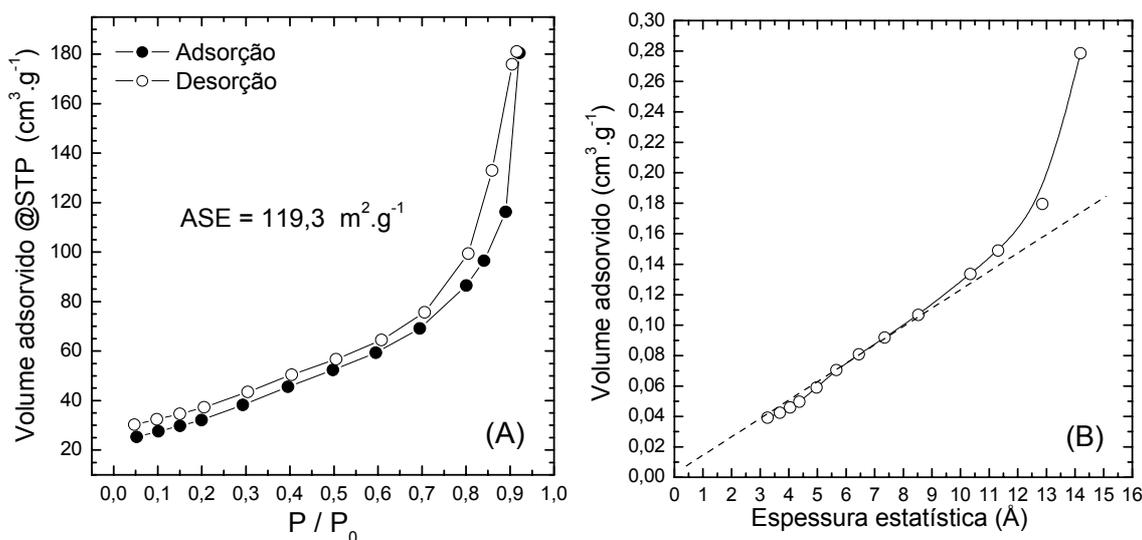


Figura 6.4. (A) Isotherma de adsorção/desorção de N_2 e (B) curva obtida pelo método- t da amostras de NTCPM preparada pelo método de CVD com etileno.

6.1.2. Caracterização eletroquímica

O procedimento para caracterização eletroquímico foi o mesmo descrito anteriormente. A amostra de NTCPM foi inicialmente seca sob pressão reduzida (95 KPa) a 100 °C por 24 horas e preparada na forma de eletrodo compósito misturando-se o material eletroquimicamente ativo (85% em massa) com um aditivo de condutividade (negro de acetileno / *MMM Carbon* –10%) e um polímero (PVDF, polifluoreto de vinilideno / *Aldrich* – 5%). A mistura preparada em acetona foi então espalhada em um substrato de cobre e após secagem em atmosfera cortou-se os eletrodos (discos de 8 mm) que foram secos sob pressão reduzida (95 Kpa) numa temperatura de 100 °C por 24 horas e armazenados em câmaras secas (*Dry-box MBraun*, argônio e $H_2O < 3$ ppm). Utilizaram-se células de três eletrodos com lítio

metálico como eletrodo auxiliar e referência, separadores do tipo Celgard[®] 2400 e o eletrólito EC/DMC – LiPF₆ (*Battery Electrolyte, Merck – Selectipur[®]*).

Na Figura 6.5 são mostrados os ciclos iniciais de voltametria cíclica obtidos com uma velocidade de varredura de 200 $\mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$. Observa-se claramente a formação de um grande pico em cerca de 0,7 V apenas durante o primeiro ciclo. Este pico, de maneira semelhante ao observado em eletrodos de NTCPs se deve a um processo inicial de decomposição do eletrólito com a formação de uma camada de passivação, que recobre a superfície do material.

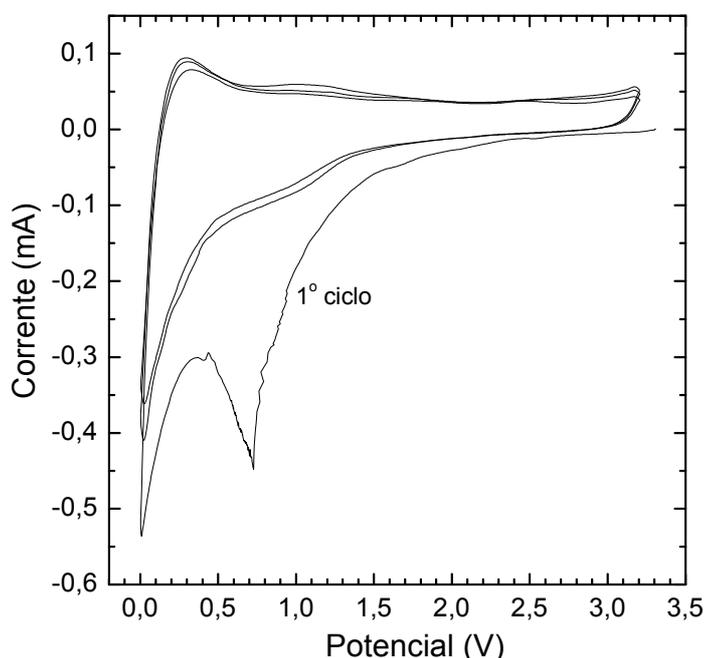


Figura 6.5. Voltamograma cíclico obtido para o eletrodo de NTCPM obtido por CVD com etileno, em EC/DMC – 1,0 mol.L⁻¹ de LiPF₆, numa velocidade de varredura de 200 $\mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$.

A partir do segundo ciclo o perfil da curva se estabiliza indicando um processo relativamente reversível. A inserção de lítio ocorre na região catódica basicamente nos potenciais em aproximadamente 1 V e com maior intensidade próximo a 0 V. A extração de lítio é observada em 0,3 V e 1,1 V. A região entre 2 e 3,5 V é caracterizada por um perfil que indica a ocorrência de processos capacitivos. De maneira semelhante ao discutido anteriormente para os NTCPs acredita-se que parte da capacidade observada para os NTCPM é devida a reações interfaciais de armazenagem de lítio por adsorção. Como os NTCPM não se agrupam na forma de

feixes como os NTCPs, não se observa aqui a inserção de lítio no interior destas estruturas.

Na Figura 6.6 são mostrados alguns ciclos descarga/carga obtidos com uma densidade de corrente de 30 mA.g^{-1} e as curvas de capacidade específica obtidas durante 30 ciclos.

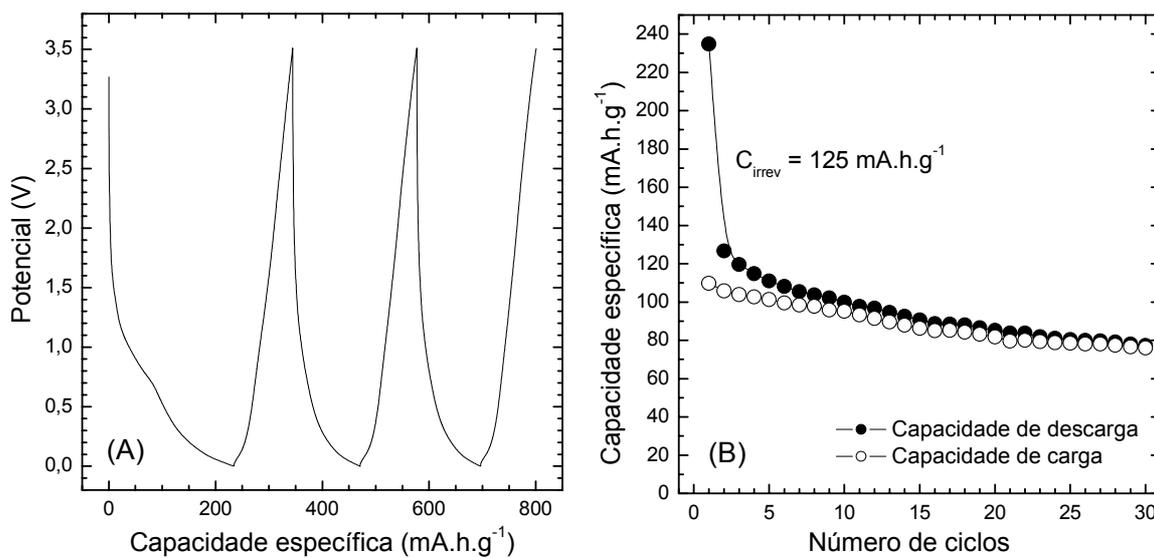


Figura 6.6. (A) Curvas iniciais de descarga/carga e (B) curvas da variação das capacidades específicas de descarga e carga em função do número de ciclos, obtidas para o eletrodo de NTCPM, sob uma densidade de corrente de 30 mA.g^{-1} , com EC/DMC – LiPF_6 .

Observa-se na Figura 6.6A que as curvas são bastante semelhantes sem a presença de patamares associados à inserção/extração significativa de lítio. Apenas durante a primeira inserção se observa um pequeno patamar em cerca de 0,8 V associado ao processo de decomposição do eletrólito conforme observado no primeiro ciclo da voltametria cíclica. A Figura 6.6B mostra as capacidades específicas do 30 ciclos de descarga/carga realizados, onde se observa a baixa capacidade de carga inicial, cerca de 110 mA.h.g^{-1} , associada a uma capacidade irreversível de 125 mA.h.g^{-1} . Após os 30 ciclos a capacidade se estabiliza em aproximadamente 76 mA.h.g^{-1} . Este resultado indica uma baixa capacidade reversível dos NTCPM, além de uma C_{irrev} , que apesar de bem menor que a observada nos NTCPs, que prejudica a performance eletroquímica do material. Deste modo os resultados obtidos indicam os NTCPM utilizados não são adequados

ao uso em baterias recarregáveis uma vez que apresentam uma baixa C_{rev} , uma C_{irrev} indesejável, além do perfil das curvas de descarga/carga se mostrarem inadequadas pois os processos de inserção/extração ocorrem na ausência de patamares, durante toda a extensão da curva numa larga faixa de potencial.

6.2. PREPARAÇÃO DE NTCPM POR DECOMPOSIÇÃO DE VAPORES ORGÂNICOS

Na tentativa de otimizar a metodologia de obtenção dos NTCPM pelo método de CVD, além de buscar alternativas mais econômicas para a produção das amostras, o reator inicialmente construído foi modificado para a utilização de vapores de solventes como precursor de carbono na reação catalítica de decomposição. Para isso foi utilizado nitrogênio como gás de arraste, adaptado a um recipiente com o solvente desejado. Este recipiente é mantido imerso em um banho de óleo de silicone, permitindo assim um controle da temperatura. O gás de arraste é então borbulhado no solvente permitindo o arraste do vapor que é injetado no interior do tubo de quartzo. Uma ilustração representativa do sistema é mostrada na Figura 6.7.

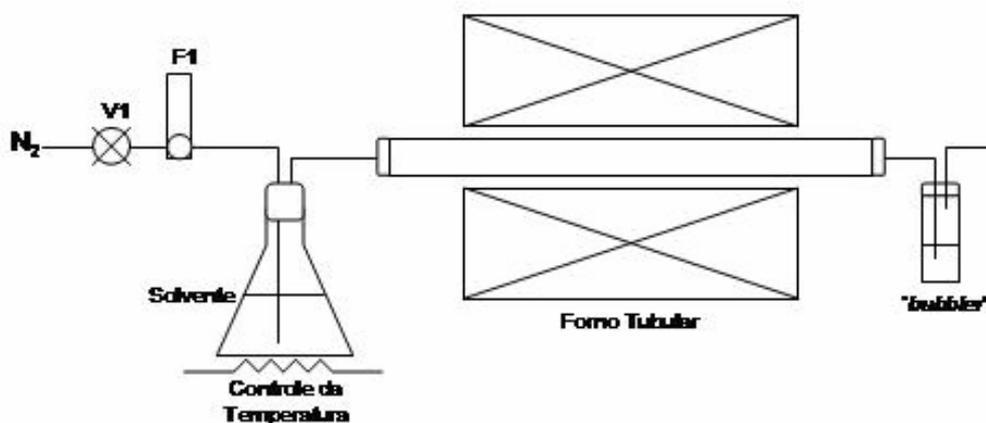


Figura 6.7. Ilustração representativa do reator construído para a preparação dos nanotubos de carbono com paredes múltiplas (NTCPM) pelo método de deposição de vapor químico (CVD) a partir de vapores de solventes; onde F1 e V1 são, respectivamente, um fluxômetro e válvula para admissão do gás de arraste.

Utilizou-se neste estudo a mesma mistura catalisadora descrita anteriormente, preparada pelo método de impregnação a partir de acetatos de cobalto e manganês suportados em zeólita.

Após alguns testes iniciais para otimização dos parâmetros de síntese foi possível obter NTCPM utilizando-se vapor de acetona como precursor de carbono. Deste modo outros compostos orgânicos foram utilizados, de maneira a permitir uma análise sistemática dos efeitos da estrutura química dos compostos nas amostras de nanotubos obtidas. Para isso utilizaram-se vapores de metanal (formol ou formaldeído), 2-propanol (álcool isopropílico), 2-propanona (acetona), etanol (álcool etílico) e 2-butanona.

Para a preparação das amostras, aproximadamente 200 mg da mistura catalisadora foram uniformemente espalhados na superfície de uma folha de titânio que foi inserida no tubo de quartzo, mantendo o catalisador na região central do forno tubular. Esta mistura foi então ativada através de um aquecimento a 650 °C sob um fluxo de nitrogênio de 100 cm³.min⁻¹ por um período de tempo de 20 minutos. Com a temperatura fixa em 650 °C, injetou-se no sistema o vapor orgânico com um fluxo de nitrogênio de 200 cm³.min⁻¹ por cerca de 30 minutos. A temperatura do banho foi mantida em aproximadamente 40 °C. Após os 30 minutos o forno foi resfriado mantendo-se apenas um fluxo de nitrogênio de 100 cm³.min⁻¹. Todos os compostos orgânicos utilizados levaram a formação de um material carbonáceo no interior do reator, com exceção do metanal (formaldeído).

Os materiais obtidos a partir dos vapores orgânicos de acordo com o procedimento acima descrito, foram então submetidos a tratamentos de purificação de maneira a eliminar os resíduos da mistura catalisadora, como a zeólita, óxidos e metais. Este procedimento foi o mesmo descrito anteriormente baseando-se em tratamentos com os ácidos fluorídrico, nítrico e clorídrico adicionados de SDS.

Estes materiais preparados partir dos vapores de 2-propanol, 2-propanona, etanol e 2-butanona, que serão identificados respectivamente como *NT_isoOH*, *NT_Acet*, *NT_EtOH* e *NT_But*, foram então inicialmente caracterizados pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (SEM - JEOL 6330, LME/LNLS).

Algumas das micrografias obtidas são apresentadas na Figura 6.8, onde é possível observar que houve a formação de nanotubos de carbono, mas com características bastante diferentes. As amostras *NT_EtOH* (Fig. 7.8A) e *NT_Acet* (Fig. 6.8B) apresentaram as melhores características, com a presença de uma maior quantidade de estruturas semelhantes a fios. Já as micrografias das amostras *NT_isoOH* (Fig. 6.8C) e *NT_But* (Fig. 6.8D) indicaram a presença de grande quantidade de estruturas irregulares e possivelmente amorfas.

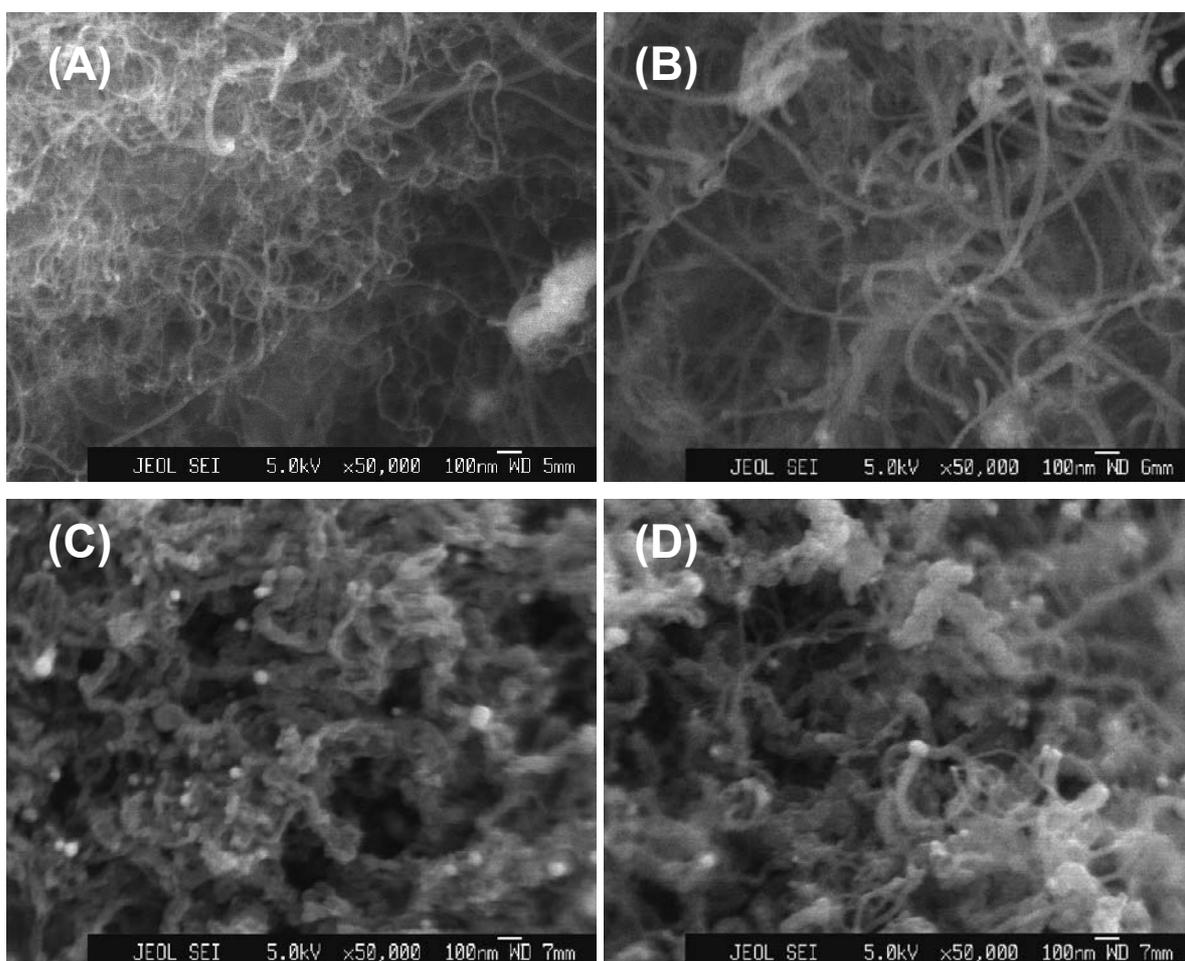


Figura 6.8. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (SEM) das amostras, (A) *NT_EtOH*, (B) *NT_Acet*, (C) *NT_isoOH* e (D) *NT_But*.

As amostras foram também caracterizadas pela técnica de microscopia eletrônica de transmissão com alta resolução (HRTEM), e algumas das micrografias obtidas são apresentadas nas Figuras 6.9 a 6.12.

A amostra *NT_EtOH*, observada na Figura 6.9, apresentou nanotubos de diferentes diâmetros com uma grande irregularidade e sinuosidade na forma. Além disso, observou-se a presença de grande quantidade de nanopartículas metálicas que não puderam ser removidas com os tratamentos de purificação. Este fato se deve ao recobrimento destas nanopartículas metálicas por carbono amorfo e devido a estarem ocasionalmente inseridas no interior dos tubos, impedindo assim o ataque ácido dos tratamentos. Apesar desta grande irregularidade de diâmetros e formas, os nanotubos desta amostra são do tipo paredes múltiplas, como pode ser observado na Figura 6.9.

A amostra preparada com vapor de acetona, *NT_Acet*, apresentou as melhores características estruturais, indicando uma amostra de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPM) de excelente qualidade. Como se pode observar na Figura 6.10, os nanotubos desta amostra apresentam diâmetros bastante uniformes, sendo ainda estruturas lineares e contínuas, com pouca sinuosidade; além de apresentarem uma estrutura com poucos defeitos e paredes bem formadas e paralelas. Nesta amostra foi possível remover praticamente todas as impurezas da mistura catalisadora, além de não serem observadas estruturas amorfas.

A amostra *NT_isoOH* apresentou uma menor concentração de nanotubos, onde na Figura 6.11 é possível observar a formação de estruturas irregulares e amorfas em grande quantidade. Os nanotubos formados nesta amostra são do tipo paredes múltiplas apresentando, todavia, defeitos na sua estrutura tubular. De maneira semelhante, a amostra *NT_But* (Figura 6.12) apresentou uma concentração muito baixa de nanotubos, sendo formada predominantemente por estruturas de carbono irregulares e amorfas. Como se pode observar na Figura 6.12, os nanotubos formados são do tipo paredes múltiplas, mas com uma estrutura rica em defeitos. Ambas as amostras, *NT_isoOH* e *NT_But*, apresentam ainda impurezas metálicas que não puderam ser removidas nos tratamentos de purificação.

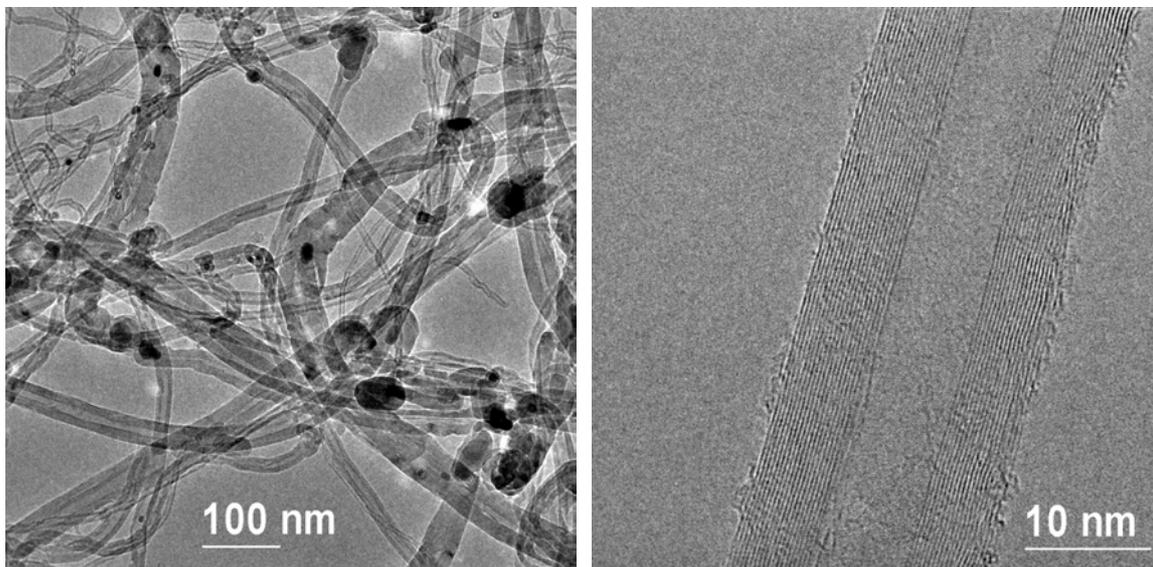


Figura 6.9. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão com alta resolução (HRTEM), da amostra *NT_EtOH*.

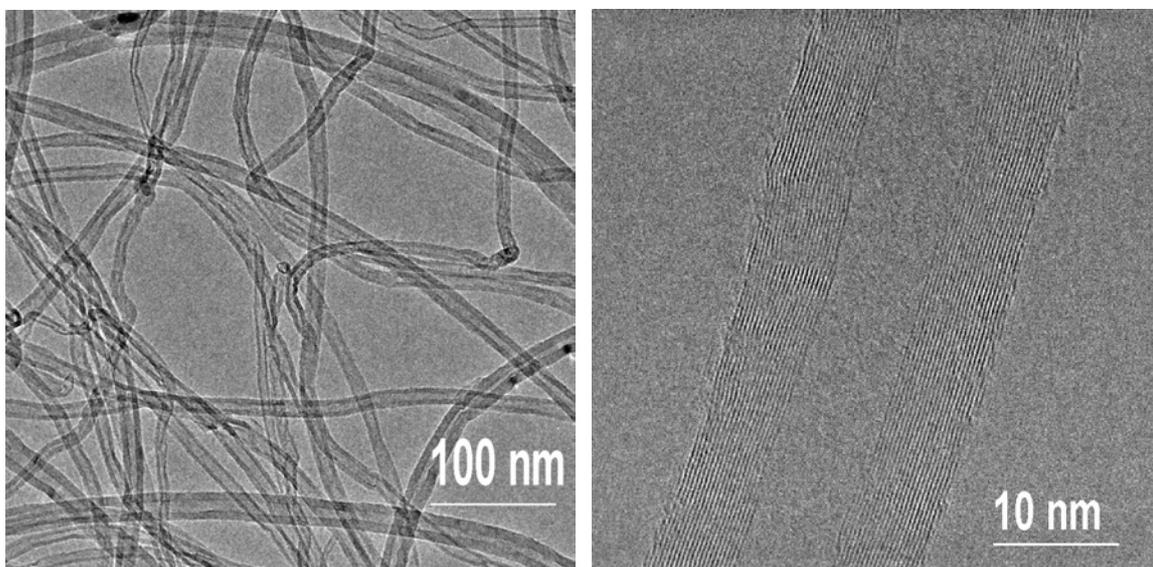


Figura 6.10. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão com alta resolução (HRTEM), da amostra *NT_Acet*.

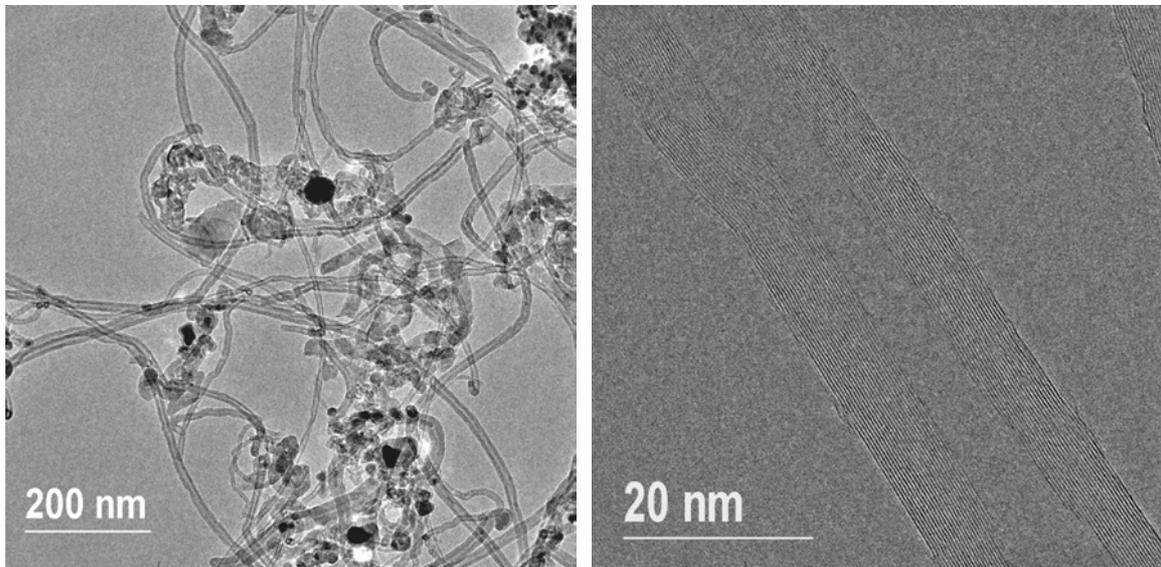


Figura 6.11. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão com alta resolução (HRTEM), da amostra *NT_isoOH*.

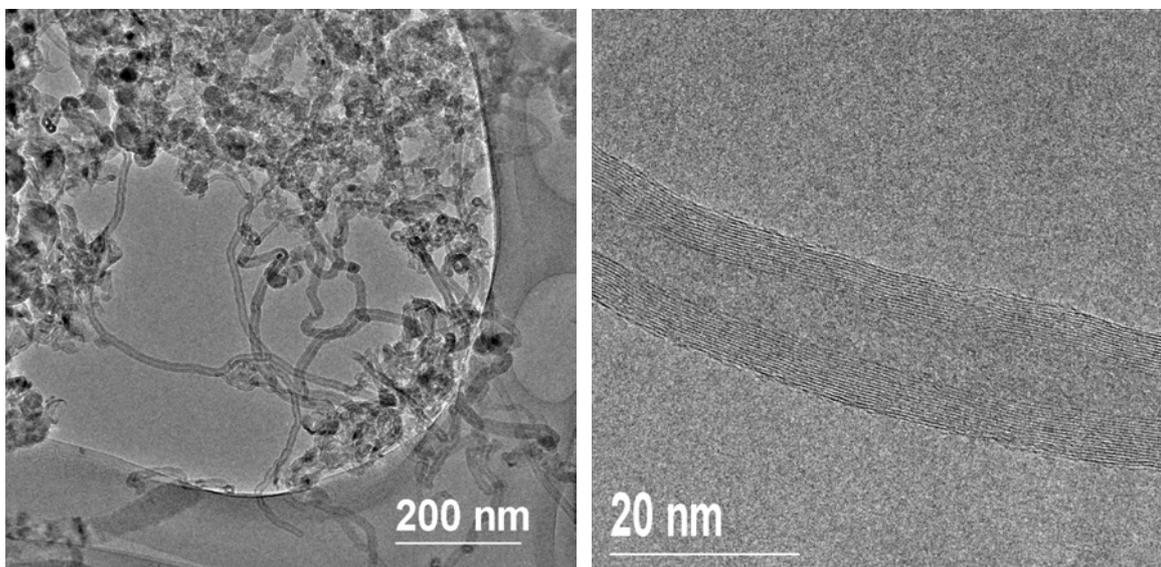


Figura 6.12. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão com alta resolução (HRTEM), da amostra *NT_But*.

6.2.1. Caracterização por análise termogravimétrica (TGA)

Na Figura 6.13 são apresentados os resultados de análise térmica na forma da primeira derivada (DTG) da curva de TGA das amostras de nanotubos após tratamento para eliminação da mistura catalisadora. Esta caracterização foi realizada em um equipamento Shimadzu TG-50, com uma velocidade de aquecimento de 5 °C/min em atmosfera de ar sintético. Nesta figura os picos observados indicam as temperaturas onde se observa a perda de massa devido a oxidação do carbono; e os picos são mais intensos quanto mais significativa a perda de massa. Os resultados da Figura 6.13 refletem, portanto, a resistência à oxidação das amostras.

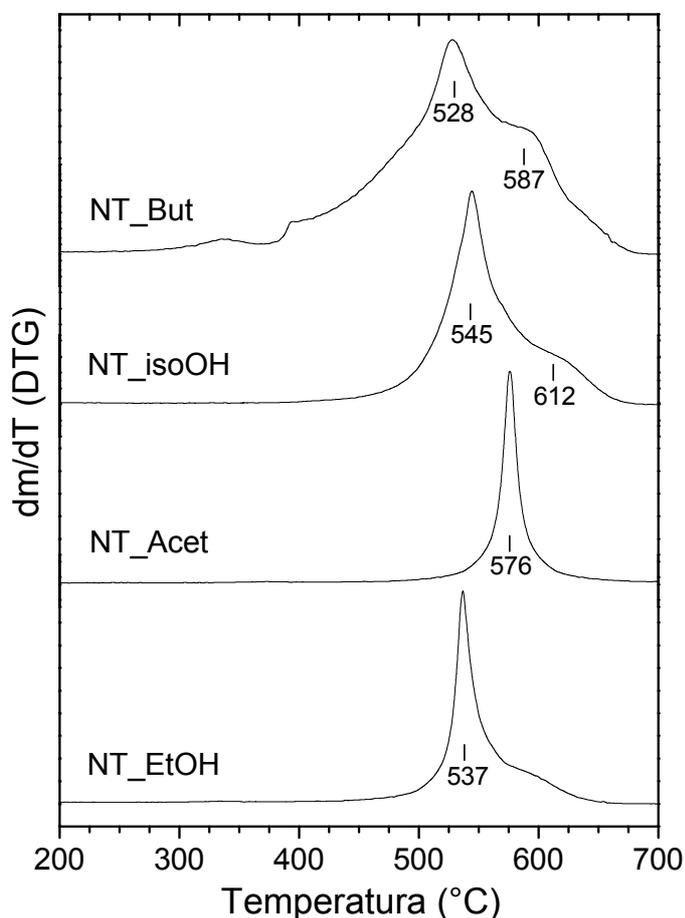


Figura 6.13. Primeira derivada das curvas de análise termogravimétrica das amostras obtidas no reator de CVD após tratamentos de purificação.

Deste modo, pela Figura 6.13 se pode observar que as amostras *NT_isoOH* e *NT_But* apresentam perda de massa em duas regiões de temperatura. Os picos em temperaturas mais elevadas, 587 e 612 °C, são atribuídos a reações de oxidação de impurezas gráficas existentes nas amostras, como foi observado nas micrografias apresentadas. Estas estruturas, devido a simetria aproximadamente esférica, podem apresentar uma maior resistência a oxidação térmica, levando ao aparecimento de picos em temperaturas mais elevadas. De maneira semelhante, o pequeno ombro observado na amostra *NT_EtOH* pode ser atribuído às impurezas existentes; principalmente estruturas gráficas que revestem partículas metálicas.

Os picos mais intensos observados em cada uma das curvas são referentes a oxidação térmica dos nanotubos presentes nas amostras. Como se pode observar, a amostra que apresentou uma maior resistência a oxidação foi a *NT_Acet*, com um pico em 576 °C. Este resultado está portanto em acordo com o observado nas micrografias de HRTEM; onde esta amostra apresentou as melhores características estruturais, como a baixa concentração de defeitos e uma grande uniformidade. Estas características são evidenciadas pela decomposição em uma alta temperatura e pela forma estreita do pico formado na curva de DTG.

Já os nanotubos das amostras *NT_But*, *NT_isoOH* e *NT_EtOH*, apresentaram uma temperatura mais baixa de decomposição. Este fato se deve a grande concentração de defeitos estruturais que tornam o material mais susceptível a oxidação térmica.

6.2.2. Caracterização por espectroscopia Raman

Utilizou-se ainda a técnica de espectroscopia Raman para o estudo das amostras de NTCPM. Na Figura 6.14 são mostrados os espectros obtidos no equipamento *Jobin-Yvon T64000*.

Os espectros Raman de amostras de NTCPM são ligeiramente diferentes dos observados com NTCPs.^[4] No estudo de NTCPM a espectroscopia Raman é útil em análises comparativas, onde se pode determinar o grau de pureza e qualidade das amostras. Em NTCPs a banda G ou banda tangencial, está relacionada a vibrações no sentido do eixo do tubo e é característica destas estruturas. No entanto, como os

NTCPM são formados de tubos concêntricos eles apresentam esta mesma banda em uma posição em torno de 1578 cm^{-1} . A assimetria da banda G^* , encontrada em cerca de 2690 cm^{-1} , é também uma característica do espectro dos NTCPM.

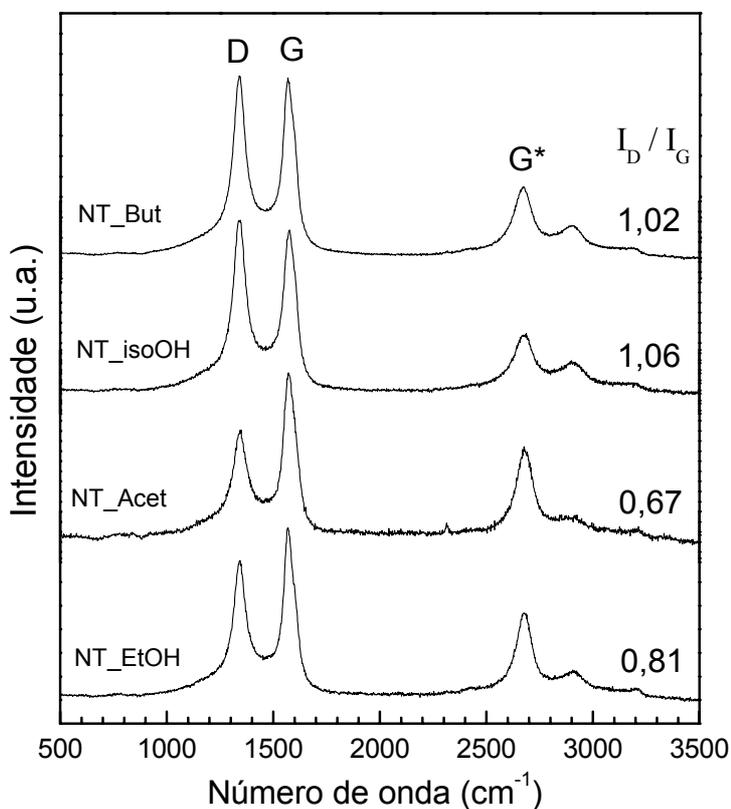


Figura 6.14. Espectros Raman das amostras de NTCPM obtidas pelo método de CVD após tratamento para purificação.

Já a banda D, encontrada em 1350 cm^{-1} , é uma banda induzida por desordem. A intensidade desta banda está relacionada à desordem nas paredes dos NTCPM ou a presença de carbono amorfo revestindo as estruturas. Portanto, uma banda D com baixa intensidade é uma indicação de amostras de boa qualidade. Deste modo a intensidade da banda D, ou mais frequentemente, a razão entre as intensidades das bandas D e G (I_D/I_G) é utilizada para estimar a qualidade dos NTCPM, onde pequenos valores da razão indicam amostras de boa qualidade.^[5,6]

Analisando-se os espectros na Figura 6.14, observa-se que a banda D é bastante intensa nas amostras *NT_isoOH* e *NT_But*, confirmando a má qualidade destas amostras, devido à existência de muitos defeitos estruturais, como observado

por HRTEM. Na Figura 6.14 estão indicados também os valores da razão I_D/I_G para cada uma das amostras. A partir destes valores é possível confirmar a boa qualidade dos NTCPM na amostra *NT_Acet*, que apresenta o menor valor de I_D/I_G .

6.2.3. Caracterização por adsorção de nitrogênio

As isotermas de adsorção das amostras de NTCPM obtidas pela decomposição de vapores orgânicos são mostradas na Figura 6.15, e na as curvas obtidas pelo método-t na Figura 6.16.

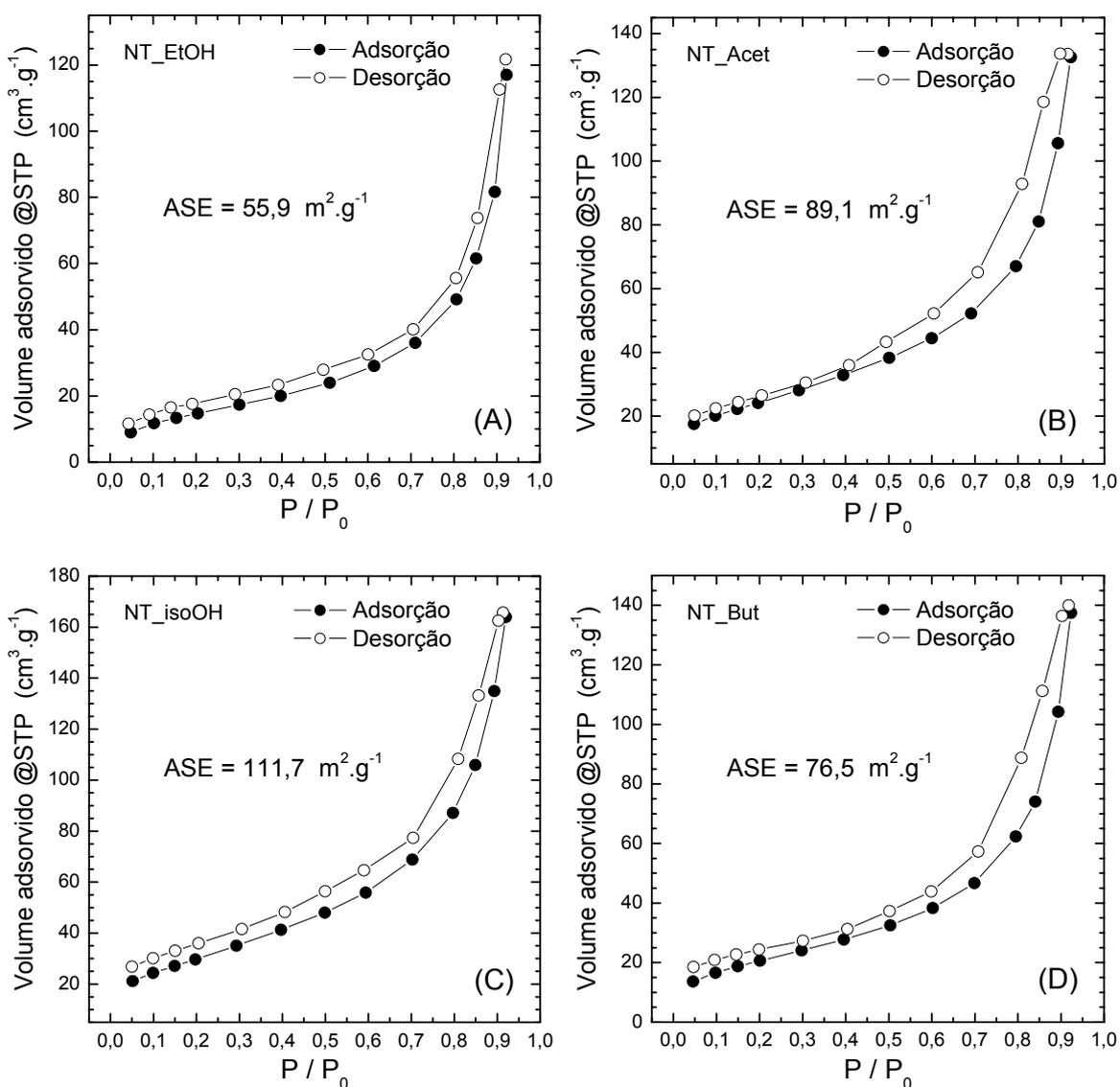


Figura 6.15. Isotermas de adsorção/desorção de N₂ das amostras (A) *NT_EtOH*, (B) *NT_Acet*, (C) *NT_isoOH* e (D) *NT_But*.

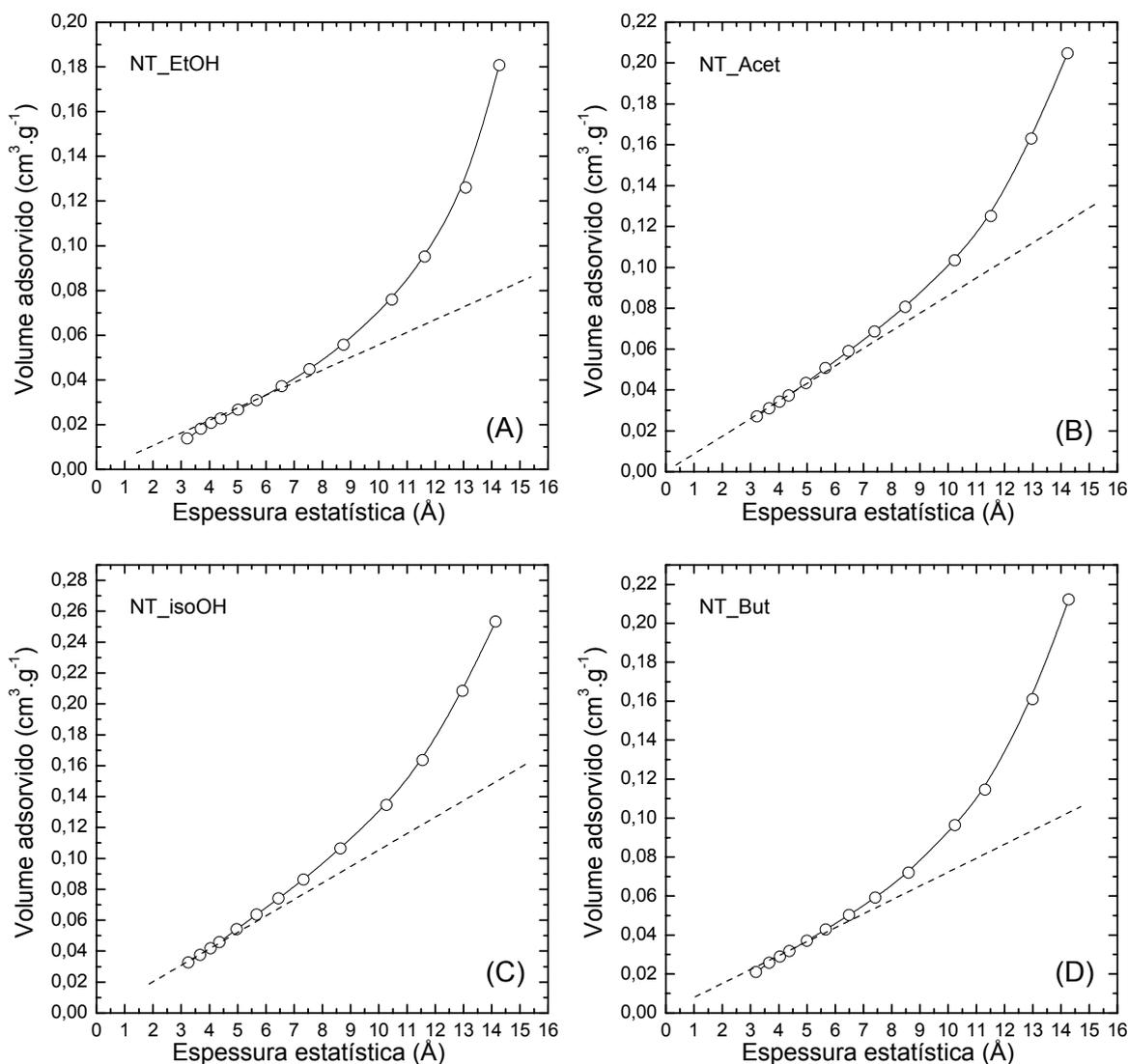


Figura 6.16. Curvas obtidas pelo método-*t* das amostras (A) *NT_EtOH*, (B) *NT_Acet*, (C) *NT_isoOH* e (D) *NT_But*.

Analisando-se as isotermas da Figura 6.15 observa-se que também são do tipo II, indicando materiais não-porosos. A histerese observada entre as curvas de adsorção/desorção indicam também a existência de mesoporos formados pela agregação dos NTCPM. Estas isotermas indicam a ocorrência de um processo adsorção pela formação de monocamada-multicamada concomitantes, seguido de condensação capilar nos mesoporos de agregados. A análise pelo método de BET indicou que as amostras *NT_EtOH*, *NT_Acet*, *NT_isoOH* e *NT_But*, apresentam respectivamente áreas superficiais (ASE) com $55,9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, $89,1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, $111,7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e

76,5 m².g⁻¹. Estes resultados indicaram que as amostras mais ordenadas apresentam ASE menores, em comparação às amostras mais desordenadas, onde a *NT_isoOH* apresentou a maior ASE.

As curvas obtidas pelo método-t, mostradas na Figura 6.16, indicam uma ausência de microporos nos materiais, a partir da extrapolação da região linear que coincide no ponto (0;0). Observa-se ainda um desvio da linearidade em regiões de alta pressão relativa (P/P_0), confirmando a ocorrência de processos de adsorção monocamada-multicamada seguido de condensação capilar, indicando a presença de estruturas mesoporosas formados pelos agregados de NTCPM.

7.2.4. Considerações finais

Estes resultados aqui apresentados permitiram observar que o precursor de carbono utilizado na síntese de nanotubos pelo método de CVD apresenta uma grande influência nas características do material obtido. Procurando-se estabelecer possíveis relações entre os precursores de carbono utilizados neste trabalho e as características das amostras obtidas, foram analisados inicialmente alguns parâmetros físico-químicos relacionados aos compostos utilizados. Estes parâmetros são mostrados nas Tabelas 6.1 e 6.2. Na Tabela 6.1, são mostradas as fórmulas química e estrutural dos compostos, além das suas entalpias de formação e ponto de ebulição. Na Tabela 6.2 estão indicadas as entalpias médias de ligação dos diferentes tipos de ligações químicas encontradas nas substâncias empregadas.

Um aspecto importante a ser observado inicialmente é o fato do metanal não levar a formação de um depósito de carbono durante a síntese, se mostrando assim um precursor de carbono ineficiente. Este fato permite concluir que o carbono originário da ligação C = O não está envolvido no processo de formação dos nanotubos. Este fato se deve provavelmente a elevada entalpia de ligação (ΔH_B), que para a C = O apresenta um valor médio de 743 KJ.mol⁻¹, como pode ser observado na Tabela 6.2. Deste modo, acredita-se que nas cetonas 2-propanona e 2-butanona, o carbono envolvido na ligação C = O não participa do processo de crescimento das nanoestruturas de carbono, estando envolvidos no processo de decomposição

catalítica, e posterior crescimento das nanoestruturas, apenas os carbonos dos grupos $\cdot\text{CH}_3$ e $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_3$.

Tabela 6.1. Entalpias de formação e pontos de ebulição dos precursores de carbono utilizados na síntese de nanotubos pelo método CVD.

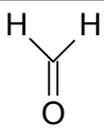
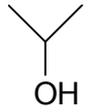
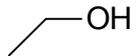
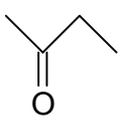
Precursor	Fórmula	ΔH_f° (KJ.mol ⁻¹)	p.e. (K)
Metanal	 <chem>CH2O</chem>	-115.9	254
2-Propanona	 <chem>(CH3)2CO</chem>	-218.5	329
2-Propanol	 <chem>iso-C3H7OH</chem>	-272.8	356
Etanol	 <chem>C2H5OH</chem>	-235.3	351
2-Butanona	 <chem>C2H5COCH3</chem>	-238.6	353

Tabela 6.2. Entalpias médias de ligação de alguns tipos de ligações químicas.

Ligação	ΔH_B (KJ.mol ⁻¹)
C = O	743
O – H	463
C – H	412
C – O	360
C – C	348

Realizando-se uma comparação entre as amostras obtidas a partir de álcoois e cetonas é possível fazer algumas observações. Comparando-se inicialmente as amostras obtidas a partir de 2-propanona e 2-propanol, moléculas muito semelhantes, vemos diferenças significativas nas características dos nanotubos de

carbono obtidos. Como foi apresentada anteriormente nas micrografias a amostra *NT_Acet* apresentou nanotubos de boa qualidade, com baixa concentração de defeitos e boa uniformidade. Já a amostra *NT_isoOH* apresentou uma menor concentração de nanotubos, com grande quantidade de carbono amorfo e estruturas desordenadas. Esta característica sugere que o grupo funcional exerce uma influência significativa na qualidade do material. Este fato é atribuído à formação de radicais $\cdot\text{OH}$, no caso do 2-propanol. Esta geração de radicais $\cdot\text{OH}$ durante a reação de decomposição do 2-propanol contribui para a formação de estruturas amorfas, irregulares e ricas em defeitos, devido ao forte caráter oxidante deste radical. Como estes radicais são gerados “*in-situ*” durante o processo de decomposição catalítica do 2-propanol e posterior crescimento dos nanotubos, eles provocam uma oxidação parcial das estruturas favorecendo assim a formação de materiais ricos em defeitos. Uma outra característica que deve prejudicar a eficiência do 2-propanol como fonte de carbono é a sua elevada entalpia de formação ($\Delta H_f^\circ = -272,8 \text{ KJ.mol}^{-1}$), que prejudica assim o processo de formação do carbono precursor. Da mesma forma a mais baixa entalpia de formação da 2-propanona ($\Delta H_f^\circ = -218,5 \text{ KJ.mol}^{-1}$) deve favorecer o processo de crescimento dos nanotubos a partir deste precursor.

Como foi visto anteriormente, a 2-butanona levou a formação de um material com poucos nanotubos e grande quantidade de carbono amorfo e estruturas irregulares. Diferente do 2-propanol, esta característica não pode ser atribuída a formação dos radicais $\cdot\text{OH}$. Acredita-se que esta característica possa ser atribuída a um possível excesso na concentração de carbono precursor no sítio catalítico durante o processo de crescimento dos nanotubos. Como a temperatura de crescimento destas amostras é relativamente baixa, o processo de transporte de massa é um fator determinante nas características da amostra. Acredita-se que uma concentração elevada de carbono nas proximidades do sítio catalítico de crescimento dos nanotubos ocasione num processo de saturação com uma conseqüente desorganização do material formado. De fato, efeitos semelhantes já foram descritos em reações de crescimento de nanotubos a partir de alguns hidrocarbonetos.^[7,8] Este processo de saturação que se observa em sínteses a baixas temperaturas leva a formação de materiais desordenados e freqüentemente carbono amorfo.

Deste modo observa-se que o uso de vapores de compostos orgânicos como fontes de carbono na síntese de nanotubos pode ser extremamente vantajoso, uma vez que permite a obtenção de materiais de excelente qualidade, como no caso do vapor de acetona, além de ser um método de baixo custo.

6.3. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] K. Henardi, A. Fonseca, J. B. Nagy, D. Bernaerts, J. Riga, *Synth. Met.* **77** (1996) 31.
- [2] K. Mukhopadhyay, A. Koshio, T. Sugai, N. Tanaka, H. Shinohara, Z. Konya, J. B. Nagy; *Chem. Phys. Lett.* **303** (1999) 117.
- [3] J. F. Colomer, P. Piedigrosso, A. Fonseca, J. B. Nagy, *Synth. Met.* **103** (1999) 2482.
- [4] C. J. Lee, J. Park, *Carbon* **39** (2001) 1891.
- [5] Y. J. Yoon, J. C. Bae, H. K. Baik, S. J. Cho, S.-J. Lee, K. M. Song, N. S. Myung, *Chem. Phys. Lett.* **366** (2002) 109.
- [6] A. M. Rao, A. Jorio, M. A. Pimenta, M. S. S. Dantas, R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Phys. Chem. Lett.* **84** (2000) 1820.
- [7] H. Cui, G. Eres, J. Y. Howe, A. Puretzky, M. Varela, D. B. Geohegan, D. H. Lowndes, *Chem. Phys. Lett.* **374** (2003) 222.
- [8] K. Hernadi, A. Fonseca, J.B. Nagy, A. Siska, I. Kiricsi; *Applied Catalysis A: General* **199** (2000) 245.

“Até o final seguirei sendo simplesmente, Michael Faraday.”

Michael Faraday (1791 – 1867)

7

Reator de arco em água

Preparação de nanoestruturas de carbono

Com a finalidade de se estudar novas metodologias de preparação de nanotubos de carbono, iniciou-se um estudo do método de arco em água. De maneira semelhante ao reator de arco para NTCPs, este sistema é também baseado na formação de um arco de plasma entre dois eletrodos de grafite, mediante a aplicação de uma corrente elevada, onde o ânodo é consumido com a formação de um depósito. Todavia, não se utiliza uma câmara com atmosfera inerte, mas sim um ambiente de água pura ou soluções aquosas de sais inorgânicos.

A primeira tentativa de se preparar nanotubos de carbono em um ambiente de meio líquido foi feita por *Ishigami et al.*,^[1] utilizando nitrogênio líquido. O procedimento utilizado levou a formação de nanotubos de paredes múltiplas (NTCPM), carbono amorfo, partículas de grafite e material carbonáceo rico em nanoestruturas como os “ônions” (estruturas esféricas ou quase-esféricas com diversas camadas sobrepostas) multi-camadas com formas irregulares, e os chamados “nanohorns”, que são pequenos nanotubos de carbono de paredes múltiplas com as extremidades irregulares e com um comprimento de alguns nanômetros (e não micrometros, como normalmente observado). Mais recentemente, *Sano et al.*,^[2] iniciou o uso do arco em meio aquoso para a produção de nano-ônions com forma esférica.

Esta metodologia foi então largamente empregada na produção de nanoestruturas de carbono, onde se tem conseguido atualmente a produção de nanotubos de carbono com múltiplas camadas (NTCPM). Para isso têm sido utilizados eletrodos com catalisadores metálicos (Fe, Ni, Y) e/ou soluções aquosas de sais inorgânicos, como sulfatos, acetatos ou nitratos de metais de transição.^[3,4] O uso de soluções de sais inorgânicos tem levado a obtenção de NTCPM preenchidos com metais. O uso de sais de cobalto levou a observação de cobalto metálico no interior dos tubos,^[5] e o uso de PdCl₂, levou a observação de NTCPM preenchidos com nanopartículas de paládio metálico.^[6] Apenas muito recentemente observou-se a formação de NTCPS utilizando arco em meio líquido. *Sano et al.*,^[7] através de um processo de arco em nitrogênio líquido, com eletrodos preenchidos com níquel, observou a formação de NTCPS de baixa qualidade e pequeno comprimento.

O reator aqui utilizado é bastante simples e foi construído utilizando-se uma cuba de vidro com capacidade para 6 litros. A esta cuba foi adaptada uma tampa de material plástico com dois eletrodos de aço-inóx recobertos por uma camada plástica isolante. A estes dois eletrodos de aço são adaptados os eletrodos de grafite, tendo o cátodo, 12 x 65 mm e o ânodo, 6 x 100 mm. O eletrodo onde é adaptado o ânodo pode ser horizontalmente deslocado, o que permite manter uma distância entre os eletrodos constante, enquanto o ânodo é consumido durante a formação do arco. Uma ilustração representativa do reator é mostrada na Figura 7.1.

7.1. PREPARAÇÃO E ESTUDO DOS MATERIAIS

Neste estudo realizado, iniciou-se com a preparação de materiais em ambiente de água desionizada e com eletrodos de grafite pura, sem a adição de catalisadores. A preparação foi feita mergulhando-se os eletrodos em 3 litros de água desionizada a temperatura ambiente, mantendo-se os eletrodos cerca de 10 cm abaixo da superfície. Os eletrodos utilizados são de grafite de alta pureza, tendo como impurezas basicamente 0,6 ppm de Si e 0,5 ppm de Mg (UF4S, *Carbon of America / Ultra Carbon Division*). Nos eletrodos foi aplicada uma corrente CC de 65 A, com um potencial de cerca de 25 V, que é conseguido através do ajuste da distância entre os eletrodos (≈ 1 mm). O plasma foi mantido por aproximadamente 20

minutos, até o consumo quase total do ânodo de grafite. A velocidade de produção do material foi de aproximadamente 125 mg/min. Todavia, o plasma obtido em ambiente aquoso, se mostrou bastante instável, ocorrendo ocasionalmente interrupções no plasma, o levava a necessidade de reiniciá-lo. O processo leva a um considerável aumento na temperatura da água, que ao final do processo pode entrar em ebulição na região mais próxima ao plasma; mas mantém uma temperatura média de 80 °C, e uma evaporação relativamente pequena e que não influencia o processo de síntese.

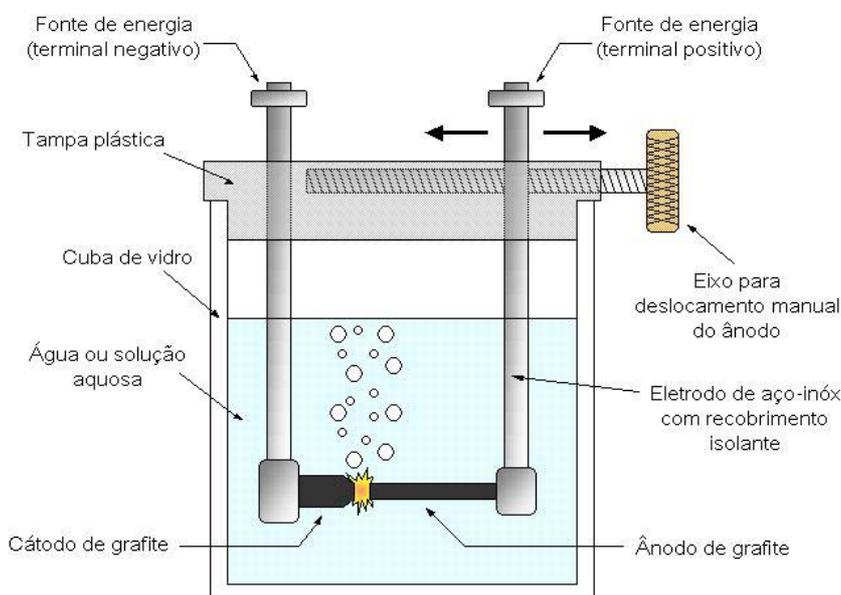


Figura 7.1. Ilustração representativa do reator de arco em água.

Após a evaporação do ânodo, o material formado se acumula preferencialmente no fundo da cuba. Ele foi coletado por filtração e lavado com água desionizada e acetona, e caracterizado pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura (SEM) e microscopia eletrônica de transmissão com alta resolução (HRTEM). Os equipamentos utilizados foram o SEM – JEOL 6330 e o HRTEM – JEOL 3010, existentes no LNLS / Campinas. Uma micrografia obtida por SEM é mostrada na Figura 7.2, sendo ela uma imagem representativa de toda a amostra. Observa-se a presença de uma grande quantidade de partículas de grafite com um

diâmetro estimado de 10 – 600 nm, e a existência de uma pequena quantidade de estruturas alongadas, semelhantes a agulhas.

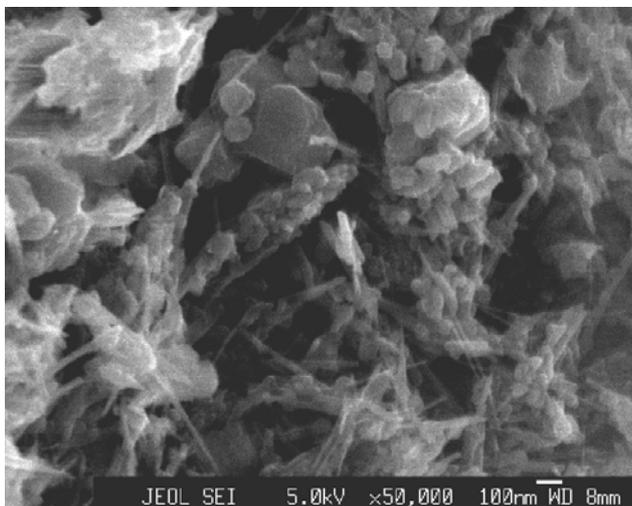


Figura 7.2. Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura, do material preparado em água desionizada e grafite pura, no reator de arco em água.

Na Figura 7.3 são mostradas micrografias obtidas por HRTEM, onde é possível ver em detalhes a estrutura do material na forma de agulhas. A caracterização por HRTEM permitiu observar a existência de nanotubos do tipo paredes-múltiplas com o comprimento de alguns micrometros e um diâmetro entre 20 – 30 nm. No entanto, observou-se também a existência de estruturas do tipo “*nano-horns*” e partículas poliedrais com múltiplas-paredes, como mostrado na Figura 7.3. Estes resultados são similares aos obtidos por diversos autores em condições semelhantes.

Em uma tentativa de melhorar o rendimento na produção de nanotubos de carbono pelo processo de arco em água, planejaram-se experimentos utilizando-se uma solução aquosa contendo um sal de vanádio ou vanadila. A escolha da solução contendo vanádio foi feita devido as suas propriedades que promovem o crescimento de estruturas de carbono mais ordenadas. Já foi demonstrado por alguns autores que o vanádio pode agir como um agente de nucleação durante o tratamento térmico do carbono coque,^[8] promovendo a formação de estruturas altamente cristalinas, de maneira semelhante ao observado no uso de níquel e cobalto como catalisadores de

processos de grafitação.^[9] Foi também demonstrado que a adição de V_2O_5 a resinas para síntese de carbonos poliméricos levou a obtenção de estruturas bastante ordenadas, quando comparado a carbonos poliméricos sem vanádio.^[10] Tem sido sugerido que os grupos VO atuam como agentes de nucleação, promovendo este crescimento de estruturas mais bem ordenadas.^[11]

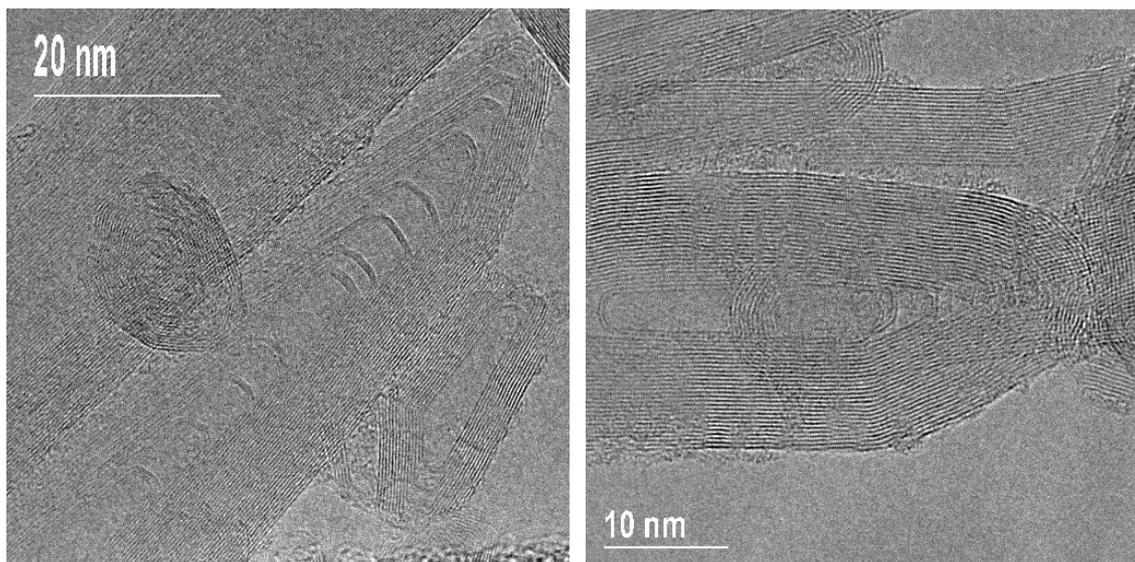


Figura 7.3. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão com alta resolução, do material preparado em água desionizada e grafite pura.

Deste modo, na escolha do sal de vanádio, para se evitar a presença de contra-íons na solução do arco, utilizou-se a forma policondensada do ácido metavanadático (que pode ser representado por H_3VO_4 ou $VO(OH)_3$), preparado através de um processo de troca iônica, normalmente utilizado na preparação de pentóxido de vanádio ($V_2O_5 \cdot nH_2O$) pelo método sol-gel. De acordo com o procedimento estabelecido por *Livage*,^[12] vanadatos podem ser acidificados através de uma resina de troca iônica gerando o ácido metavanadático (H_3VO_4). Devido a adição nucleofílica de moléculas de água ocorre um processo espontâneo de condensação a partir de reações de olação. Após alguns dias obtêm-se um gel viscoso de cor vermelho escuro. Este gel foi preparado a partir de uma solução $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de metavanadato de sódio (Alfa Aesar), que foi eluída através de uma coluna contendo resina catiônica de troca (Levawit S100 – Bayer). O hidrogel resultante foi

envelhecido por oito dias, obtendo-se um gel viscoso. Este material foi então solubilizado em água deionizada até uma concentração de 80 mg.L^{-1} de vanádio.

O processo de síntese foi realizado nas mesmas condições descritas anteriormente. Foram utilizados eletrodos de grafite de alta pureza com uma corrente CC de 65 A e um potencial de 25 V (gap $\approx 1 \text{ mm}$), mergulhados em 3 litros de solução do gel de vanádio em água deionizada. O plasma foi mantido por 20 minutos e o depósito formado no fundo da cuba foi coletado por filtração e lavado com água deionizada, para remover eventuais produtos solúveis, e acetona. Uma micrografia deste material, obtida por SEM é mostrada na Figura 7.4.

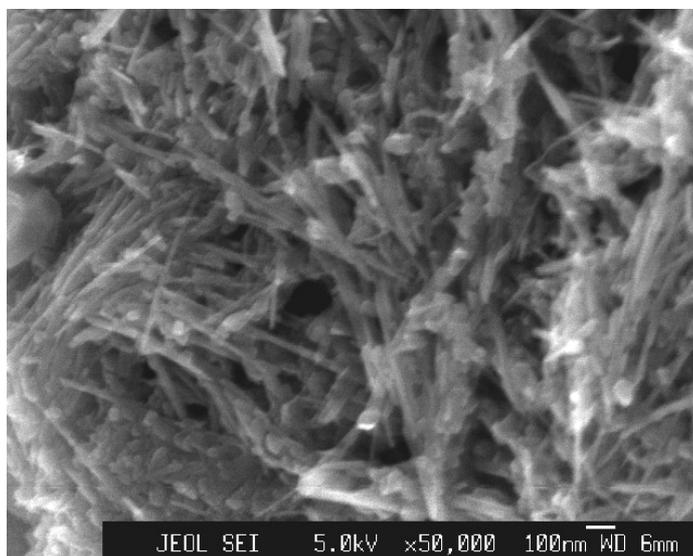


Figura 7.4. Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura, do material preparado no reator de arco em água com grafite pura e solução de ácido metavanadático.

A micrografia da Figura 7.4 permite observar a existência de uma grande quantidade de estruturas alongadas com forma de agulhas, além de outras nanopartículas poliedrais.

Na Figura 7.5 são mostradas algumas micrografias obtidas por HRTEM. Estas micrografias mostram a presença de nanotubos do tipo parede-simples, que podem ser vistos nas Figuras 7.5A e 7.5B, na forma de feixes ou “bundles”. Estes NTCPS se encontram misturados a nanopartículas de grafite e carbono amorfo.

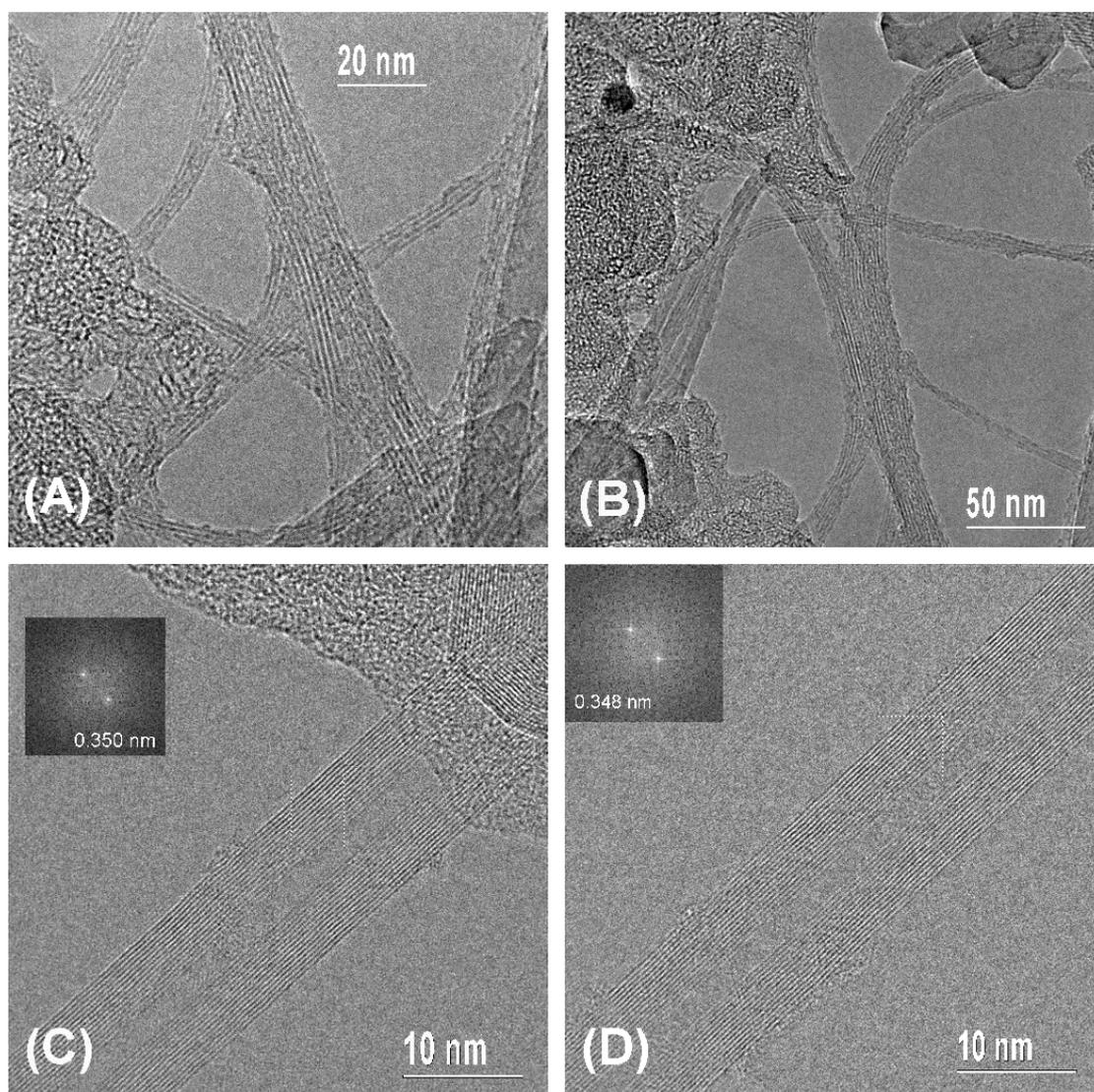


Figura 7.5. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão com alta resolução, do material preparado no reator de arco em água com grafite pura e solução de ácido metavanádico.

Nas Figuras 7.5C e 7.5D observa-se a existência de NTCPM, que são identificados pelas camadas gráficas dispostas paralelamente ao eixo do tubo. Estas imagens mostram que os NTCPM existentes na amostra são altamente cristalinos e apresentam uma estrutura bem ordenada, praticamente sem defeitos. Os diversos NTCPM observados apresentam um diâmetro externo de 10 – 20 nm e um espaçamento entre as camadas gráficas de 0,35 nm aproximadamente.

Deve-se destacar que a observação de nanotubos de parede simples em amostras preparadas em sistemas de arco em ambiente aquoso não havia sido ainda relatada; sendo assim, estes resultados descrevem a primeira observação de NTCPS por arco em água.

Esta formação dos NTCPS e NTCPM altamente cristalinos foi assim atribuída a presença do composto de vanádio, onde o grupo VO deve atuar como catalisador e agente de nucleação favorecendo a formação destas nanoestruturas de carbono.

De maneira semelhante ao reator de arco para produção de NTCPS, este sistema de arco em água leva a ocorrência de reações na região próxima ao plasma. Todavia, devido ao processo de evaporação do ânodo de grafite e a conseqüente formação de gases, uma bolha de gás se forma ao redor da região de plasma entre os eletrodos. Acredita-se que nesta bolha de gás, que se constitui num pequeno reator, é que as reações de formação das nanoestruturas de carbono se processam. Sendo assim, é apresentada uma proposta simplificada de um possível modelo reacional para a formação de nanoestruturas no reator de arco em água. Uma ilustração esquemática deste modelo proposto é apresentada na Figura 7.6, onde estão representados os eletrodos de grafite imersos no ambiente aquoso e a bolha de gás formada com a ocorrência do plasma. O interior da bolha foi dividido em três regiões básicas, onde se processam as reações. Na *Região I*, que é a zona entre os eletrodos de grafite e onde ocorre a formação do plasma, estima-se que a temperatura se eleve a valores em torno de 4000 °C (temperatura de sublimação da grafite). Nesta região o ânodo de grafite é sublimado com a formação do plasma de carbono: $C_{\text{graf}} \rightarrow C^+ + e$ e $C_{\text{graf}} + e \rightarrow C^-$. Ocorre então um processo de transferência de massa, onde as espécies ionizadas se deslocam para uma zona intermediária da bolha, denominada de *Região II*. Nesta região ocorre o início da formação das nanoestruturas de carbono, como os NTCPS, NTCPM, “nano-horns”, ônions multi-camadas, partículas poliedrais multi-camadas e o carbono amorfo. O crescimento destas estruturas pode ocorrer espontaneamente ou induzido pela eventual presença de catalisadores existentes no meio. Estas estruturas em formação, além do vapor de carbono atômico, são então deslocadas para a região mais externa da bolha, próximos da interface água / gás, denominada de *Região III*. Nesta região ocorre a

evaporação da água presente na interface e seu transporte para o interior da bolha. Este vapor d'água pode então reagir com o carbono formado no interior da bolha de acordo com a reação:



A formação destes gases, monóxido de carbono e hidrogênio, foi determinada experimentalmente por *Hsin et al.*,^[6] em um sistema de arco em água.

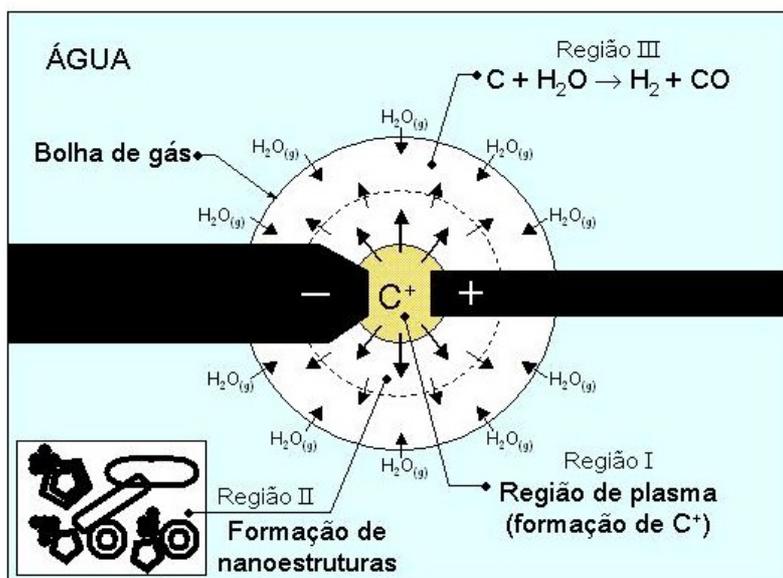


Figura 7.6. Ilustração representativa do modelo proposto para a formação de nanoestruturas de carbono pelo método de arco de plasma em ambiente aquoso.

Deste modo, as nanoestruturas formadas se deslocam para fora da bolha e se depositam no fundo da cuba; todavia o processo apresenta um baixo rendimento em virtude de grande parte do carbono atômico gerado no plasma levar a formação dos gases CO e H₂.

Este sistema se constitui assim um método de preparação de nanoestruturas extremamente versátil, onde diferentes configurações e diferentes parâmetros podem ser explorados na otimização do sistema e obtenção de diferentes materiais. O uso de soluções aquosas de sais permite ainda uma extensa exploração das propriedades de diversas substâncias na obtenção de nanoestruturas. A metodologia proposta para a preparação de NTCPs a partir de catalisadores a base de vanádio está ainda sendo mais bem estudada; mas os resultados iniciais têm indicado que

outros compostos de vanádio não levam a formação destas estruturas. O reator está sendo ainda modificado, procurando-se configurações onde se obtenha um maior rendimento na produção de nanoestruturas.

7.2. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-
- [1] M. Ishigami, J. Cummings, A. Zettl, S. Chen, *Chem. Phys. Lett.* **319** (2000) 457.
- [2] N. Sano, H. Wang, M. Chhowalla, I. Alexandrou, A. J. Amaratunga, *Nature* **92**, (2002) 2783.
- [3] H. W. Zhu, X. S. Li, B. Jiang, C. L. Xu, Y. F. Zhu, D. H. Wu, X. H. Chen, *Chem. Phys. Lett.* **366** (2002) 664.
- [4] L. P. Biró, Z. E. Horváth, L. Szlamás, K. Kertész, F. Wéber, G. Juhász, G. Radnóczy, J. Gyulai, *Chem. Phys. Lett.* **372** (2003) 339.
- [5] Y. L. Hsin, K. C. Hwang, F-R. Chen, J-J. Kai; *Adv. Mater.* **13** (2001) 830.
- [6] D. Bera, S.C. Kuiry, M. McCutchen, A. Kruize, H. Heinrich, M. Meyyappan, S. Seal; *Chem. Phys. Lett.* **386** (2004) 364.
- [7] N. Sano, J. Nakano, T. Kanki, *Carbon* **42** (2004) 686.
- [8] S. Oi, T. Imamura, M. Komatsu, *Abstracts, 13th Conference on Carbon*, 310 (1977).
- [9] X. Song, X. Chu, K. Kinoshita, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1995, 393 (Materials for electrochemical energy storage and conversion batteries, capacitors and fuels cells).
- [10] Y. Wu, S. Fang, W. Ju, Y. Jiang, *J. Power Sources* **70** (1998) 114.
- [11] Y. Wu, S. Fang, Y. Jiang, *J. Power Sources* **75** (1998) 167.
- [12] J. Livage, *Solid State Ionics*, **86-88** (1996) 935.

“Especulações? Eu nada sei sobre especulações. Eu me baseio em certezas. Eu sei que meu Redentor vive, e devido a ele viver, eu viverei também.”

Michael Faraday (1791 – 1867)

Quando questionado sobre a vida após a morte

8

Funcionalização de nanotubos

Diversos procedimentos de funcionalização de nanotubos de carbono tem sido desenvolvidos. Inicialmente os procedimentos de funcionalização das extremidades dos tubos foram utilizados, devido a maior facilidade com o qual podem ser realizados. A funcionalização de nanotubos de paredes simples (NTCPS) foi inicialmente feita através de tratamentos com ácidos oxidantes como o ácido nítrico, que levava a abertura dos tubos com a conseqüente oxidação das extremidades e funcionalização com grupos como $-COOH$ e $-CO$. Todavia esta metodologia não permitia a funcionalização das paredes laterais dos NTCPS, pois o forte ataque oxidante levava a uma completa degradação do material.

Deste modo, novas metodologias tornaram-se necessárias, sendo utilizados procedimentos de fluoração,^[1,2] hidrogenação,^[3] ligação com cadeias alquílicas^[4] e polímeros,^[5] cicloadição 1,3-dipolar,^[6] reações com compostos de diazônio,^[7] carbenos e nitrenos.^[8] Diversos destes procedimentos abrem caminho, após prévia funcionalização, para outras reações que permitem modificar os grupos laterais da maneira desejada.

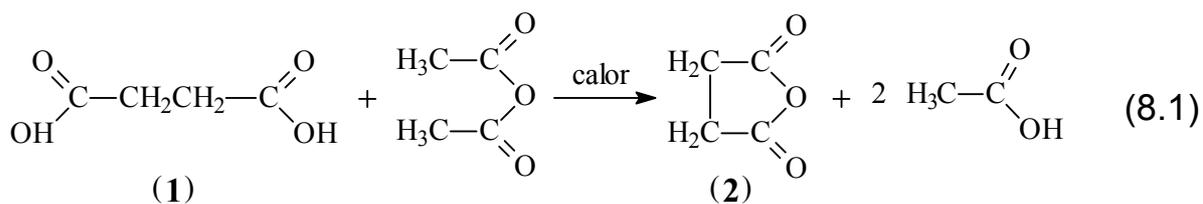
Todavia, um grupo funcional que permite diversas reações relativamente simples de substituição são os ácidos carboxílicos. Através de reações com aminas, reações de esterificação e principalmente com cloreto de tionila, é possível imaginar inúmeras possibilidades de substituição em função das aplicações desejadas. Deste modo, uma metodologia que abre caminho para este tipo de funcionalização são as

reações com radicais livres. Este tipo de reação tem sido executada a partir de peróxidos orgânicos como o peróxido de benzoíla e o peróxido de lauroíla.^[9] Todavia, outros peróxidos de diacila, RC(O)O–OC(O)R, abrem caminho para a funcionalização com grupos –COOH, através da formação de radicais livres.^[10]

8.1. FUNCIONALIZAÇÃO A PARTIR DE PERÓXIDOS DE DIACILA

Entre os peróxidos de diacila, um reagente que despertou interesse para a funcionalização de nanotubos de carbono (tanto NTCPM quanto NTCPS) foi o peróxido de succinoíla HO₂C–CH₂CH₂–C(O)O–OC(O)–CO₂H, que sob aquecimento leva a formação de radicais 2-carboxietil, ·CH₂CH₂COOH.^[11,12] O procedimento escolhido para síntese do peróxido de succinoíla foi a partir de uma reação de oxidação do anidrido succínico com peróxido de hidrogênio (H₂O₂).^[13] O anidrido succínico foi preparado a partir do ácido succínico em uma reação clássica com anidrido acético.^[14]

A síntese inicial do anidrido succínico foi realizada de acordo com a equação 8.1, misturando-se cerca de 20,0 g de ácido succínico (1) com 30,0 mL de anidrido acético em um balão de 250 mL. Adaptou-se um condensador de refluxo com um tubo de dessecante na saída e manteve-se o sistema sob aquecimento com refluxo durante cerca de uma hora. Deixou-se o sistema resfriar e armazenou-se em geladeira por uma noite. O material cristalizado foi então filtrado, lavado com álcool, éter e seco em estufa a 100 °C. A reação deste procedimento é mostrada abaixo.



O produto intermediário (2) corresponde ao anidrido succínico e sua formação foi confirmada através da determinação do seu ponto de fusão e por espectroscopia de infravermelho (FTIR), realizada em um equipamento Nicolet 5ZDX. Os espectros do ácido succínico (1) e do anidrido succínico (2) são mostrados respectivamente nas Figuras 8.1 e 8.2.

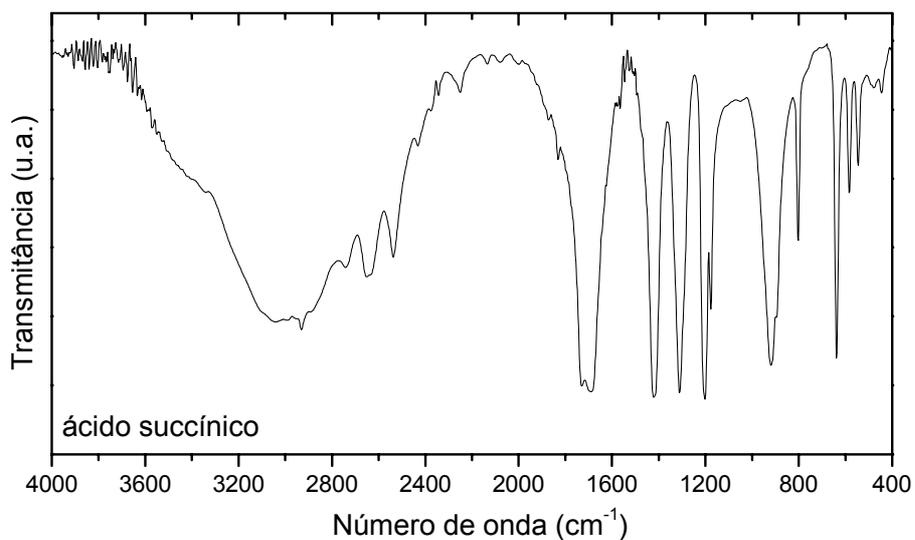


Figura 8.1. Espectro de infravermelho (FTIR) do ácido succínico utilizado na preparação do anidrido succínico.

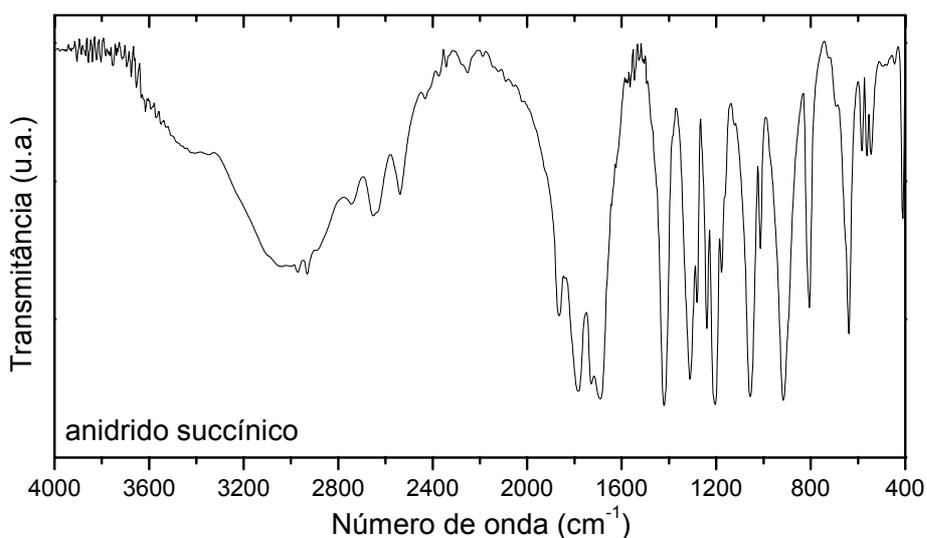
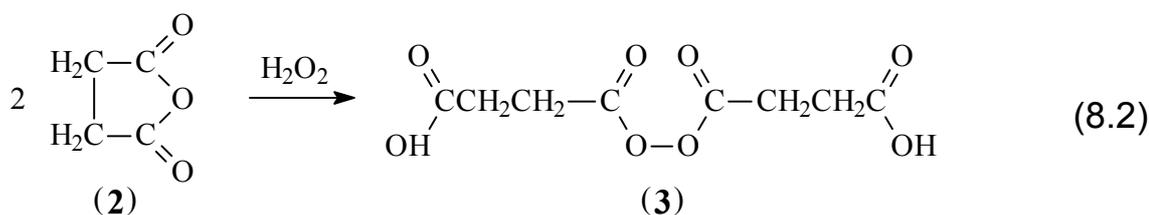


Figura 8.2. Espectro de infravermelho (FTIR) do anidrido succínico utilizado na preparação do peróxido de succinoíla.

O espectro da Figura 8.1 referente ao ácido succínico apresenta a banda característica entre 3000 e 3500 cm^{-1} atribuída ao estiramento O–H, além das bandas entre 2500 e 2700 cm^{-1} referente aos estiramentos C–H. Em 1700 cm^{-1} observa-se ainda a banda forte devido ao grupo carbonila C=O. A reação de preparação do anidrido succínico a partir do ácido succínico levou ao aparecimento

no espectro deste composto, como se vê na Figura 8.2, das bandas referentes ao grupo anidrido em aproximadamente 1800 cm^{-1} . As bandas fortes em 1780 , 1865 e 1050 cm^{-1} são uma clara indicação da formação do anidrido.

O próximo passo foi a preparação do peróxido de succinoíla a partir do anidrido succínico.^[17] A reação consistiu na mistura de $10,0\text{ g}$ de anidrido succínico com $25,0\text{ mL}$ de peróxido de hidrogênio 30% . Esta mistura foi mantida em banho de gelo controlando-se a temperatura em cerca de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nesta reação, representada pela equação 8.2, o anidrido (2) é convertido ao peróxido de succinoíla (3).



O material foi então filtrado e lavado rapidamente com água e álcool. A determinação do ponto de fusão e o espectro de infravermelho, mostrado na Figura 8.3, indicaram a formação deste composto.

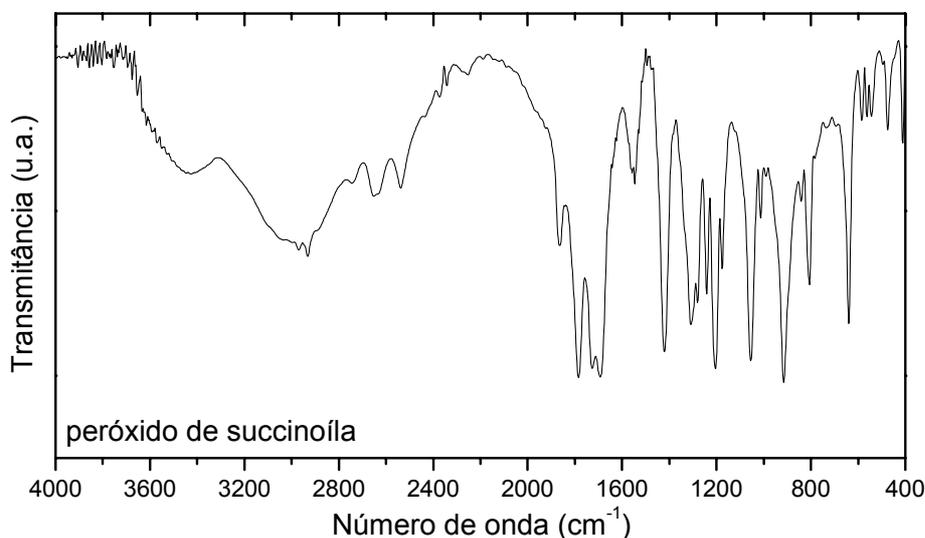
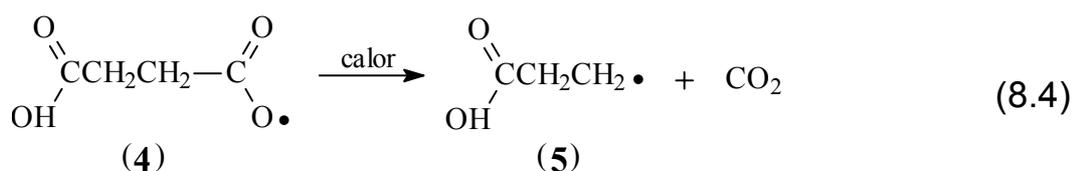
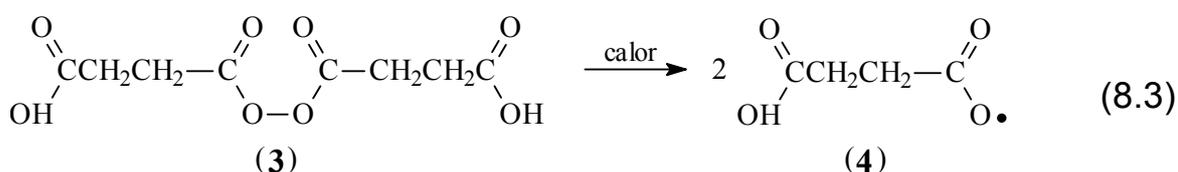


Figura 8.3. Espectro de infravermelho (FTIR) do peróxido de succinoíla.

A formação do peróxido é confirmada na Figura 8.3 através da presença da banda em 1550 cm^{-1} , característica do estiramento $\text{O}-\text{O}$ do peróxido de acila.

Deste modo o peróxido de succinoíla preparado foi utilizado em uma reação de funcionalização dos NTCPM preparados como descrito anteriormente.

O procedimento de funcionalização dos nanotubos consistiu na mistura de cerca de 200 mg de nanotubos purificados com 250 mL de clorobenzeno. Esta mistura foi colocada sob agitação ultra-sônica por 20 minutos e a seguir colocada sob aquecimento com um condensador de refluxo. Adicionou-se 1,0 g do peróxido de succinoíla e manteve-se a temperatura em aproximadamente 95 °C. Este aquecimento foi mantido por 8 dias, sendo que a cada dia foi adicionado mais 1,0 g do peróxido. Este procedimento foi utilizado de maneira a manter uma alta concentração de radicais livres, uma vez que a sua elevada reatividade levaria a uma rápida diminuição na sua concentração, caso o peróxido fosse adicionado de uma única vez. Utilizou-se ainda uma quantidade em grande excesso de peróxido de maneira a tentar uma funcionalização efetiva. O peróxido de succinoíla se decompõe nestas condições de temperatura em duas etapas, conforme representado as equações 8.3 e 8.4.



A primeira etapa (equação 8.3) leva a formação de radicais aciloxil (4), que sofrem a seguir (equação 8.4) uma rápida descarboxilação com a liberação de CO₂ e formação dos radicais ·CH₂CH₂CO₂H (5). Estes radicais sofrem então uma reação nas paredes laterais e extremidades dos nanotubos levando a sua funcionalização com os grupos CH₂CH₂COOH.

8.2. CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA FUNCIONALIZADA

A caracterização dos NTCPM, submetidos a esta reação de funcionalização, foi feita pelas técnicas de espectroscopia de infravermelho com acessório de reflexão total atenuada (FTIR-ATR), análise térmica (TGA e DTA) e microscopia eletrônica de transmissão com alta resolução. Os resultados obtidos pela técnica de FTIR-ATR são mostrados na Figura 8.4.

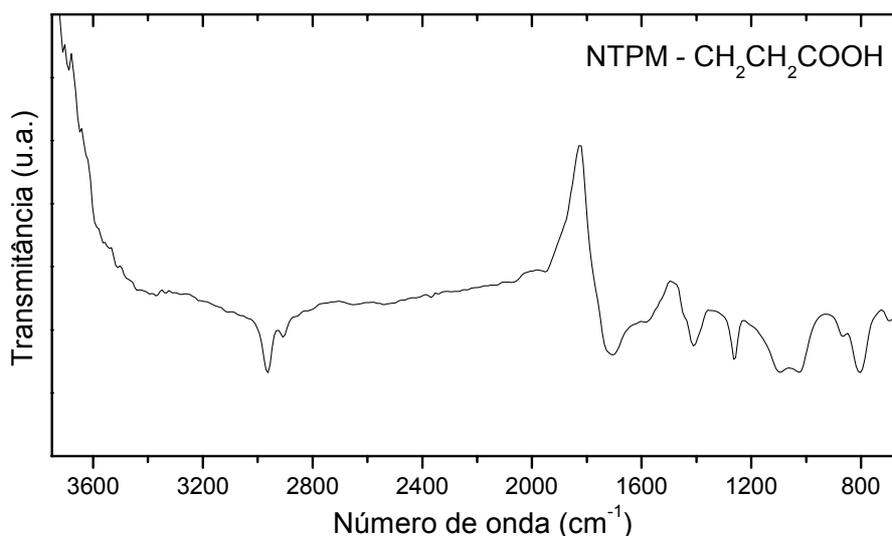


Figura 8.4. Espectro de infravermelho (FTIR) obtido com acessório de reflexão total atenuada (ATR) da amostra de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTPM) submetida a reação de funcionalização com peróxido de succinoíla.

O espectro da Figura 8.4 sugere de fato a funcionalização dos NTCPM com os grupos $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$. Pode-se observar no espectro a presença da banda em aproximadamente 3500 cm^{-1} devido ao estiramento O–H, e as bandas em cerca de 2960 cm^{-1} devido aos estiramentos C–H. Nota-se ainda uma banda em 1700 cm^{-1} característica do estiramento C=O.

Na Figura 8.5 estão os resultados de análise térmica pelas técnicas de análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DTA), realizados nos equipamentos Shimadzu TG-50 e DTA-50, com atmosfera de ar sintético. Na Figura 8.5A observa-se a curva de análise termogravimétrica onde se nota a perda de massa devido a oxidação da amostra. Esta perda de massa ocorre de maneira significativa em aproximadamente $565\text{ }^\circ\text{C}$, que corresponde a oxidação dos

nanotubos de carbono. Todavia, observa-se uma ligeira perda de massa em temperaturas próximas de 400 °C. Estas reações de oxidação podem ser mais facilmente identificadas na Figura 8.5B, na curva de análise térmica diferencial. Nota-se claramente a existência de dois picos exotérmicos que podem ser atribuídos aos processos oxidativos. Em amostras puras de NTCPM observa-se geralmente um único pico bem definido; todavia, nesta amostra, devido aos grupos funcionais ligados a superfície dos nanotubos, ocorre a formação de um pico numa temperatura de 390 °C. Este pico indica o processo de oxidação dos grupos carboxietil, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, que apresentam uma menor estabilidade térmica que as nanoestruturas.

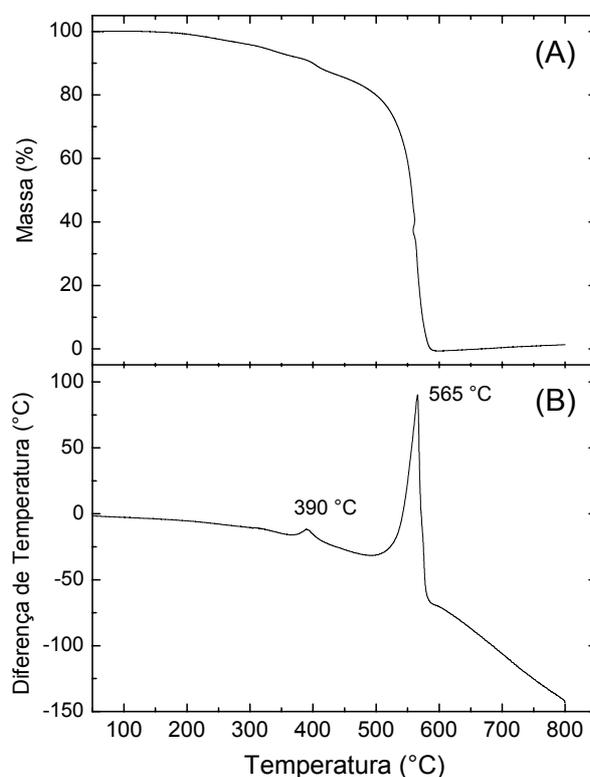


Figura 8.5. Resultados de (A) análise termogravimétrica (TGA) e (B) análise térmica diferencial (DTA) da amostra de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPM) submetida a reação de funcionalização com peróxido de succinoíla.

Finalmente, a caracterização pela técnica de microscopia eletrônica de transmissão com alta resolução (HRTEM) forneceu evidências desta funcionalização superficial dos nanotubos. Na Figura 8.6 é possível visualizar nas micrografias

apresentadas a estrutura tubular dos nanotubos submetidos a funcionalização (Figura 8.6B) e de uma amostra sem tratamento (Figura 8.6A).

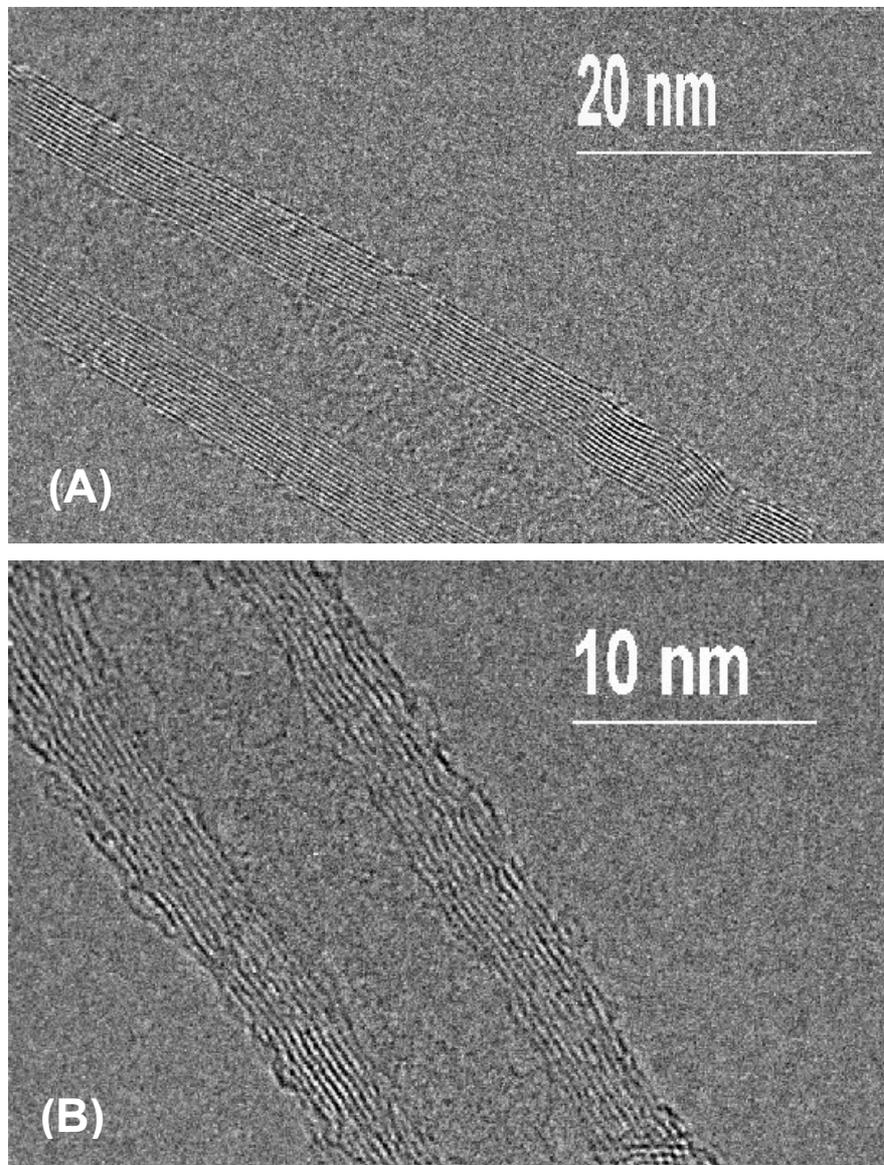


Figura 8.6. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão com alta resolução (HRTEM) de uma amostra pura de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (A) e da amostra submetida a reação de funcionalização com peróxido de succinoíla (B).

Como é possível observar na Figura 8.6A, os nanotubos preparados apresentam uma estrutura bastante ordenada e cristalina, com uma baixa

concentração de defeitos. Já a amostra submetida a funcionalização (Figura 8.6B) permite visualizar o efeito provocado pelo tratamento na superfície externa dos nanotubos. Nota-se a formação de irregularidades que sugerem de fato a ligação dos grupos carboxietil na superfície do material.

Deste modo, constatou-se que o procedimento desenvolvido e o peróxido de succinoíla permitiram uma funcionalização efetiva das paredes laterais dos nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPM), abrindo caminho para diversas aplicações e projetos na área de compósitos, sensores, entre outros.

8.3. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-
- [1] E.T. Michelson, C.B. Huffman, A.G. Rinzier, R.E. Smalley, R.H. Hauge, J.L. Margrave; *Chem. Phys. Lett.* **296** (1998) 188.
- [2] E.T. Michelson, I.W. Chiang, J.L. Zimmerman, P.J. Boul, R.E. Smalley, R.H. Hauge, J.L. Margrave; *J. Phys. Chem. B* **103** (1999) 4318.
- [3] S. Pekker, J.P. Salvetat, J.M. Bonard e L. Forró, *J. Phys. Chem. B* **105** (2001) 7938.
- [4] J. Chen, H. Hu, Y. Chen, A.M. Rao, P. Ecklund e R.C. Haddon, *Science* **282** (1998) 95.
- [5] J.E. Riggs, Z. Guo, D.L. Carrol, e Y.P. Sun *J. Am. Chem. Soc.* **122** (2000) 5879.
- [6] V. Georgakilas, K. Kordatos, M. Holzinger e A. Hirsch, *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 760.
- [7] J.L. Bahr e J.M. Tour, *Chem. Mater.* **13** (2001) 3823.
- [8] M. Holzinger, O. Vostrowsky, A. Hirsch, F. Hennrich, M. Kappes, R. Weiss, F. Jellen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **40** (2001) 4002.
- [9] H. Peng, P. Reverdy, V. N. Khabashesku, J.L. Margrave, *Chem. Comm.* (2003) 362.
- [10] J. Forrey, D. Lefort e J. Sorba; *Free Radicals in Organic Chemistry*, Ed. John Wiley & Sons, Paris, 1995.
- [11] L.F. Fieser e R.B. Turner, *J. Am. Chem. Soc.* **69** (1947) 2338.
- [12] G.R. Pettit, L.E. Roughton, *J. Chem. Soc. C* (1971) 509.
- [13] L.F. Fieser e M. Fieser; *Reagents for Organic Synthesis*, Ed. John Wiley & Sons, New York, 1967.
- [14] D. Gonçalves, E. Wal e R.R. de Almeida; *Química Orgânica e Experimental*, Ed. McGraw-Hill, São Paulo, 1988.

“Trabalhe, conclua, publique!”

Michael Faraday (1791–1867)

9

Conclusões

Durante o desenvolvimento deste trabalho construiu-se um reator de arco para preparação de nanotubos de carbono. Este reator foi aperfeiçoado durante o desenvolvimento do trabalho e chegou-se a um equipamento bastante versátil, de fácil manuseio e com excelente desempenho na preparação de NTCPS. Todavia, ele pode ainda ser adaptado para preparação de fulerenos, NTCPM, para a obtenção de ligas metálicas pelo método de fusão por plasma, para procedimentos de “*annealing*” térmico, e diversas outras aplicações.

Na síntese de NTCPS, as diversas misturas catalisadoras utilizadas permitiram observar as influências no rendimento do processo e nas propriedades estruturais dos nanotubos. O uso de catalisadores baseados em óxidos e em compostos com lítio permitiu observar influências significativas no rendimento e qualidade dos NTCPS preparados e no diâmetro dos tubos. Diversos catalisadores a base de ligas e compostos intermetálicos foram também preparados e utilizados na síntese de NTCPS; todavia estes resultados não foram aqui apresentados. Entre os diversos catalisadores utilizados a mistura Fe/Ni/Co foi a que apresentou os melhores resultados, no entanto alguns resultados não apresentados indicaram também a grande eficiência de catalisadores a base de manganês, como o Mn/Ni/Co e óxidos Fe₂O₃/NiO/CoO.

Muito trabalho e tempo foram gastos no desenvolvimento de procedimentos e metodologias para purificação de NTCPS. Procedimentos extremamente importantes

para o estudo de NTCPS, uma vez que eles são obtidos em uma forma bastante impura, com a presença de impurezas de carbono amorfo, nanopartículas gráficas e nanopartículas metálicas. O desenvolvimento destas metodologias foi um trabalho demorado e tedioso, mas conseguiu-se estabelecer alguns procedimentos para obtenção de amostras de NTCPS de elevada pureza.

Caracterizações eletroquímicas dos materiais em reações de eletroinserção de lítio mostraram que a resposta eletroquímica, como capacidade reversível, capacidade irreversível (C_{irrev}) e reversibilidade, são fortemente dependentes do grau de pureza da amostra de NTCPS. Capacidades irreversíveis bastante elevadas foram observadas em eletrodos de NTCPS. Mesmo em amostras de elevada pureza esta C_{irrev} se manteve muito elevada para aplicações práticas dos NTCPS em baterias recarregáveis. Tratamentos das amostras de NTCPS com um polieletrólito a base de gelatina foram utilizados na tentativa de diminuir esta C_{irrev} , mas os resultados obtidos foram pouco significativos. Apenas eletrodos de NTCPS de alta pureza forneceram capacidades reversíveis acima de valores obtidos para a grafite (material utilizado em baterias recarregáveis). Em função da grande dificuldade de preparação de NTCPS e do custo atingido por este material, associado aos diversos problemas eletroquímicos, como a elevada C_{irrev} , os NTCPS não se mostram candidatos promissores a aplicação em baterias recarregáveis.

Foi ainda construído um sistema de arco de plasma em meio aquoso, para a preparação de nanoestruturas de carbono. Alguns estudos realizados neste sistema levaram pela primeira vez a obtenção de NTCPS em sistemas de arco em água, sendo que apenas muito recentemente haviam sido preparados em meio líquido (nitrogênio líquido).

Estudos de preparação de NTCPM permitiram obter interessantes resultados sobre a influência de vapores de compostos orgânicos como precursores de carbono em sínteses pelo método de CVD. Excelentes resultados foram obtidos com vapor de acetona, permitindo a obtenção de NTCPM de boa qualidade, bastante ordenados e livres de defeitos. Este método se mostrou assim de custo muito baixo e extremamente interessante para produção de NTCPM de excelente qualidade.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)