



**Dunieskys Roberto González Larrudé**

**Nanotubos de carbono decorados com partículas de  
cobalto**

**Dissertação de Mestrado**

Dissertação apresentada como requisito parcial  
para obtenção do título de Mestre pelo Programa  
de Pós-Graduação em Física da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Fernando Lázaro Freire Júnior

Rio de Janeiro

Julho de 2007

# **Livros Grátis**

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

Milhares de livros grátis para download.



**Dunieskys Roberto González Larrudé**

**Nanotubos de carbono decorados com partículas de  
cobalto**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Física da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

**Prof. Fernando Lázaro Freire Júnior**  
Orientador  
Departamento de Física – PUC-Rio

**Prof. Dante Ferreira Franceschini Filho**  
Departamento de Física - UFF

**Prof. Aldo José Gorgatti Zarbin**  
Departamento de Química - UFPR

**Prof. José Eugenio Leal**  
Coordenador Setorial do Centro Técnico Científico - PUC-Rio

Rio de Janeiro, 20 de Julho de 2007

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

### **Dunieskys Roberto González Larrudé**

Licenciado em Física, Universidade da Habana, Cuba, 2001. Participou em diversos congressos e eventos dentro da area dos filmes finos e da nanotecnologia tanto em cuba quanto no Brasil.

#### Ficha Catalográfica

González Larrudé, Dunieskys Roberto

Nanotubos de carbono decorados com partículas de cobalto / Dunieskys Roberto González Larrudé; orientador: Fernando Lázaro Freire Júnior. – 2007.

100 f. : il. (col.) ; 30 cm

Dissertação (Mestrado em Física)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

Inclui bibliografia.

1. Física – Teses. 2. Nanotubos de carbono. 3. Nanopartículas. 4. Raman. 5. MET. 6. MEV. 7. Redução. 8. Carbono. 9. Cobalto. I. Freire Júnior, Fernando Lázaro. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Física. III. Título.

CDD: 530

## Resumo

González Larrudé, Dunieskys Roberto; Freire Júnior, Fernando Lázaro. **Nanotubos de carbono decorados com partículas de cobalto**. Rio de Janeiro, 2007. 100p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Os nanotubos de carbono desde seu descobrimento têm atraído crescentemente a atenção devido a sua estrutura original e propriedades eletrônicas únicas. Encontrando muitas possíveis aplicações, como na área de materiais suportes para catálise, dada sua grande área superficial e boa condutividade elétrica quando comparado aos materiais convencionais à base de carbono. Essas características favorecem uma maior dispersão e estabilização de nanopartículas metálicas o que propicia o acesso a um número maior de átomos cataliticamente ativos. Neste trabalho foram produzidos nanotubos de carbono de paredes múltiplas de uma boa qualidade estrutural utilizando o método de *Spray Pyrolysis*. Foram encontrados os parâmetros de crescimento ideais de nosso sistema tais como fluxo de gás e faixa de valores para a concentração da solução precursora, 1800 sccm e 2,0-2,9% em peso, respectivamente. Os nanotubos foram decorados com partículas de cobalto através de uma rota química sendo o processo mais eficiente o que envolve a dissolução do nitrato de cobalto em acetona para a formação de um pó homogêneo de nanotubos-óxido de cobalto para sua posterior redução em atmosfera de  $H_2$  a 573 K. A qualidade estrutural dos nanotubos produzidos bem como do material decorado foi avaliado através de diferentes técnicas de caracterização tais como espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura e de transmissão, e difração de raios-X.

## Palavras-chave

Nanotubos de carbono; Nanopartículas, Raman, Cobalto, Carbono.

## **Abstract**

González Larrudé, Dunieskys Roberto; Freire Júnior, Fernando Lázaro. **Carbon nanotubes decorated with cobalt particles.** Rio de Janeiro, 2007. 100p. Dissertação de Mestrado –Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Carbon nanotubes since they are observed for the first time have been attracted attention due to their structure and unique electronic properties. Many applications, as support materials for catalysts, are proposed because of their aspect ration and good electrical conductivity. These properties favor a better dispersion and stabilization of the metallic nanoparticles, increasing the number of catalytic active atoms. In this work, we produced multi-walled carbon nanotubes (MWNT) with good structural properties using the Spray Pyrolysis method. We found the optimum parameters for the growth of high quality MWNT, namely, the gas flux and the concentration of the precursor solution, 1800 sccm and 2,0-2,9 wt %, respectively. The nanotubes were decorated via a chemical route, being the most efficient process the one where the cobalt nitrate was diluted in acetone with the formation of a homogeneous cobalt oxide particles-MWNT powder, with a subsequent reduction in H<sub>2</sub> atmosphere at 573K. The structural characterization was performed by a multitechnique approach, including Raman spectroscopy, transmission and scanning electron microscopies (TEM and SEM) and x-ray diffraction (XRD).

## **Keywords**

Carbon Nanotubes; Nanoparticles; Raman; Cobalt; Carbon.

A minha mae,  
Às minhas queridas tías

## **Agradecimentos**

Ao meu orientador, Professor Fernando Lázaro Freire Junior, pelo apoio em todo momento e conhecimentos ensinados, sem os quais tivesse sido impossível a realização do presente trabalho.

Ao CNPq e à PUC-Rio, pelos auxílios concedidos, sem os quais este trabalho não poderia ter sido realizado.

Aos funcionários do Laboratório do Acelerador Van de Graaff, pela sua ajuda durante o desenvolvimento da etapa experimental.

A todos os professores e funcionários do Departamento pelos ensinamentos e pela ajuda.

Aos meus colegas do Departamento de Física.

E á minha família, namorada, e amigos que de uma forma ou de outra me estimularam e me ajudaram.

# Sumário

1	Introdução	16
1.1.	Nanotubos de Carbono	16
1.2.	Objetivos do Trabalho	18
1.3.	Desenvolvimento da Tese	19
2	Nanotubos de Carbono	20
2.1.	Alótropos do Carbono	20
2.2.	Estrutura e Propriedades dos Nanotubos de Carbono (NTC)	22
2.2.1.	Nanotubos de Carbono de Paredes Simples (NCPSs)	23
2.2.2.	Nanotubos de Carbono de Paredes Múltipla (NCPMs)	32
2.3.	Propriedades Eletrônicas dos Nanotubos de Carbono	34
2.3.1.	Propriedades Mecânicas dos Nanotubos de Carbono	37
2.3.2.	Propriedades Térmicas dos Nanotubos de Carbono	38
2.4.	Técnicas de Produção de Nanotubos de Carbono	39
2.4.1.1.	Método de Descarga por Arco	39
2.4.1.2.	Método de Ablação por Laser	41
2.4.1.3.	Método de Deposição Química por Vapor (CVD)	42
2.5.	Aplicações	44
2.5.1.	Aplicações Catalíticas	45
2.5.2.	Aditivos para Materiais Poliméricos	46
2.5.3.	Emissão de Campo a Partir de Nanotubos de Carbono	47
3	Produção de Nanotubos de Carbono	49
3.1.	Método de <i>Spray Pyrolysis</i>	49
3.1.1.	Procedimento Experimental	51
3.2.	Mecanismos de Crescimento	54
3.3.	Nanotubos de Carbono Decorados com Nanopartículas Metálicas	55
3.3.1.	Parte Experimental	56
3.3.2.	Reagentes	56
3.3.3.	Síntese de Nanotubos de Carbono Decorados com Cobalto	57

3.3.4. Linha Experimental	59
4 Resultados e Discussão	61
4.1. Caracterização dos Nanotubos de Carbono por Espectroscopia Raman	61
4.1.1. Caracterização das Amostras Antes de ser Misturadas com Cobalto	63
4.2. Caracterização dos Nanotubos de Carbono antes de ser Decorados com Cobalto por Microscopia de Transmissão	74
4.3. Caracterização dos Nanotubos de Carbono Decorados com Cobalto por Difração de Raios X	81
4.4. Caracterização das Amostras com Espectroscopia Raman Após Terem sido Misturadas com Cobalto e Reduzidas em Ambiente de Hidrogênio	83
4.5. Caracterização dos Nanotubos de Carbono Após Terem sido Decorados com Cobalto por Microscopia de Varredura (MEV)	88
5 Sumário e Conclusões	93
6 Referências Bibliográficas	95

## Lista de figuras

- Figura 1\_ Vista lateral e frontal da configuração atômica de uma seção de um nanotubo de carbono. A estrutura cristalina deste tubo particular é denotada como (7, 7). 16
- Figura 2\_ Estrutura do diamante, mostrando hibridização  $sp^3$ . 20
- Figura 3\_ Estrutura do grafite, mostrando hibridização  $sp^2$ . 21
- Figura 4\_ Estrutura da molécula de fulereno, mostrando hibridização  $sp^2$  ligeiramente deformada. 21
- Figura 5\_ Estrutura de um nanotubo de carbono, mostrando hibridização  $sp^2$  ligeiramente deformada. 22
- Figura 6\_ Representação esquemática de uma camada de grafite que ao ser enrolada origina um nanotubo. 23
- Figura 7\_ Estrutura hexagonal da rede do grafeno mostrando os vetores da rede  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$ . O vetor quiral  $\vec{c} = 8\vec{a}_1 + 4\vec{a}_2$  do tubo (8, 4) é mostrado com os 4 pontos da rede do grafeno indicados com círculos; o primeiro e o quarto coincidem se a folha é enrolada. Perpendicular a  $\vec{c}$  está o eixo z do tubo, o mínimo período translacional está dado pelo vetor  $\vec{a} = -4\vec{a}_1 + 5\vec{a}_2$ . Os vetores  $\vec{c}$  e  $\vec{a}$  formam um retângulo, o qual é a cela unitária do tubo, se esta é enrolada ao longo de  $\vec{c}$  em um cilindro. Os padrões *zig-zag* e *armchair* ao longo do vetor quiral dos tubos *zig-zag* e *armchair*, respectivamente, estão indicados. 24
- Figura 8\_ Estruturas geométricas de NCPSs. (a) nanotubo *armchair*, (b) nanotubo *zig-zag* e (c) nanotubo quiral. 26
- Figura 9\_ Estrutura dos tubos (17, 0), (10, 10) e (12, 8). As celas unitárias dos nanotubos estão destacados, indicando o período translacional  $a$ . 28
- Figura 10\_ Zona de Brillouin do grafeno mostrando os pontos de alta simetria,  $\Gamma$ , K e M, bem como as distâncias entre eles. 29
- Figura 11\_ Zona de Brillouin de um nanotubo *armchair* (7, 7) e um nanotubo *zig-zag* (13,0) (linhas sólidas). O fundo é um mapa de contorno da estrutura de bandas do grafeno (o branco indica os máximos de energia). A zona de Brillouin consiste de  $2n$  (isto é 14 e 26 respectivamente) linhas paralelas a  $k_z$ ,

onde  $k_z$  é o vetor da rede recíproca ao longo do eixo do tubo. Cada linha tem o índice  $m \in [-n, n]$ , onde  $m = 0$  corresponde á linha através do ponto

$\Gamma$  ( $k = 0$ ). A condição de contorno da zona de Brillouin  $\frac{\pi}{a}$  está dada

por  $\frac{\pi}{a_o}$  para os nanotubos *armchair* e por  $\frac{\pi}{\sqrt{3}a_o}$  para os nanotubos

zig-zag.

31

Figura 12\_ Representação esquemática de um nanotubo de carbono de paredes múltipla [27].

33

Figura 13\_ Mapa parcial de nanotubos metálicos e semicondutores. Os círculos verdes com circunferências em volta negras representam os nanotubos metálicos, e em circunferências azuis, os nanotubos semicondutores. Observa-se que os pontos com diferentes índices  $(n_1, n_2)$  que pertencem a um mesmo arco de circunferência, correspondem a NCPSs com igual diâmetro. Por exemplo, os nanotubos  $(5,5)$  e  $(6,4)$  apresentam aproximadamente iguais diâmetros [34].

35

Figura 14\_ Densidade de estado exibindo a banda de valência (valores negativos), a banda de condução (valores positivos) e a energia de Fermi ( $E_F$  centrada em 0 eV) para a) um nanotubo metálico *armchair*  $(5, 5)$  o qual mostra estados eletrônicos em  $E_F$  (característica de um metal); b) um nanotubo zig-zag  $(7, 0)$  mostrando um comportamento de semicondutor devido ao *gap* de energia entre a banda de valência e a banda de condução ( característica dos semicondutores). Os *spikes* mostrados na densidade de estado são chamados singularidades de van Hove e são os resultados da condução quântica unidimensional, as quais não estão presentes em um cristal de grafite infinito.

36

Figura 15\_ Mecanismo de formação de nanotubos de carbono. O carbono é evaporado do anodo e depositado no catodo [55].

40

Figura 16\_ Representação esquemática do aparato experimental de ablação por laser [58].

41

Figura 17\_ Representação esquemática de um sistema típico de deposição química na fase vapor.

43

Figura 18\_a) Representação esquemática do aparato experimental de *Spray*

<i>Pyrolysis</i> , e b) nosso sistema de crescimento.	50
Figura 19_ Representação esquemática da agulha capilar do aparato experimental de <i>Spray Pyrolysis</i> .	51
Figura 20_ a) Produto final do processo de crescimento de <i>Spray Pyrolysis</i> antes de ser retirado das paredes do tubo de quartzo. b) NTC após serem recolhidos do tubo de quartzo. c) Ampliação de umas das amostras.	53
Figura 21_ Linha Experimental para o decorado dos NTC com cobalto. O 1 em a) é a barquinha de alumina onde são depositadas as amostras para serem reduzidas em ambiente de hidrogênio. b) e c) fotografias de nosso sistema experimental.	60
Figura 22_ Espectro Raman da amostra B, feito com um laser de He-Ne, de energia de excitação de 2,54 eV (488 nm) na Universidade de Trento. Os números indicam os valores dos centros dos picos em unidades de $\text{cm}^{-1}$ .	64
Figura 23_ Região de baixas frequências do espectro Raman da amostra B, mostrando picos possivelmente correspondentes aos modos de respiração radial.	65
Figura 24_ Banda G do espectro Raman da amostra B. O espectro pode ser decomposto em bandas utilizando a função de Lorentz.	66
Figura 25_ Raman espectro da banda D e G' da amostra B. Este mostra as intensidades relativas para ambas bandas. Na figura a banda G foi removida.	67
Figura 26_ Espectro Raman da amostra A, feito com um laser de Ar, de energia de excitação de 2,54 eV (488 nm) na Universidade de Trento. Os números indicam os valores dos centros dos picos em unidades de $\text{cm}^{-1}$ .	69
Figura 27_ Espectro Raman da amostra C, feito com um laser de He-Ne, de energia de excitação de 1,96 eV (632,8 nm) na UFRGS. Os números indicam os valores dos centros dos picos em unidades de $\text{cm}^{-1}$ .	70
Figura 28_ Espectro Raman da amostra D, feito com um laser de He-Ne, de energia de excitação de 1,96 eV (632,8 nm) na UFRGS. Os números indicam os valores dos centros dos picos em unidades de $\text{cm}^{-1}$ .	71
Figura 29_ Espectro Raman da amostra E, feito com um laser de He-Ne, de energia de excitação de 1,96 eV (632,8 nm) na UFRGS. Os números indicam os valores dos centros dos picos em unidades de $\text{cm}^{-1}$ .	72
Figura 30_ Espectros Raman das amostras C, D e E mostrando somente	

as bandas G', obtidas com a energia de excitação de 1.96 eV.	73
Figura 31_ Micrografia MET mostrando arranjos de NCPMs da amostra B antes analisada por Raman. (a) Presença de NCPMs de diâmetro interior do ordem ou menor dos 2 nm. (b) material encapsulado dentro dos nanotubos.	75
Figura 32_ Micrografia MET mostrando arranjos de NCPMs da amostra B. Esta imagem mostra NCPMs de diferentes diâmetros bem como nanopartículas de ferro, material utilizado como catalisador. A letra a mostra a grade usada no MET.	77
Figura 33_ Micrografia MET mostrando NCPMs da amostra A. Nesta pode-se apreciar um aumento significativo das partículas catalisadoras devido a uma possível supersaturação de carbono sobre elas.	78
Figura 34_ Micrografia MET mostrando nanotubos de carbono alinhados obtidos utilizando como solvente benzilamina da amostra obtida ao 2 % em peso.	80
Figura 35_ Micrografia MET de CN <sub>x</sub> -NCPMs alinhados mostrando uma morfologia compartimentalizada tipo bambu, com partículas de ferro encapsuladas dentro durante o processo de crescimento, da amostra obtida ao 2 % em peso.	80
Figura 36_ Micrografia MET da amostra obtida ao 8 % em peso usando como solvente benzilamina. A aglomeração do catalisador impede o crescimento dos tubos.	81
Figura 37_ Difratoograma da amostra B após ter sido misturada com o nitrato de cobalto e aquecida a uma temperatura de 573 K para permitir a formação do óxido de cobalto. Estão indicados os planos cristalográficos correspondentes à fase Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> do óxido de cobalto.	82
Figura 38_ Espectro Raman da amostra B após esta ter sido misturada com o nitrato de cobalto (10 % em peso) e ser reduzida em ambiente de hidrogênio durante duas horas. O espectro aponta tanto os picos correspondente a NCPMs quanto os correspondentes à fase Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> do óxido de cobalto na região de baixas frequências.	84
Figura 39_ Espectro Raman do Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (linhas sólidas) e do Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> reduzido in H <sub>2</sub> a 627 K (linhas de pontos). As bandas de Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> desaparecem devido à redução, dando novas bandas, provavelmente caracterizando fases amorfas	

do óxido de cobalto. O espectro foi tomado à temperatura ambiente depois de que as amostras foram passivadas [107]. 85

Figura 40\_ Espectro Raman da amostra B após esta ter sido misturada com o nitrato de cobalto (10 % em peso) e ser reduzida em ambiente de hidrogênio durante duas horas. Esta apresenta uma melhoria no processo de redução devido à diminuição dos picos correspondentes à fase  $\text{Co}_3\text{O}_4$  do óxido de cobalto. 86

Figura 41\_ Espectro Raman da Amostra B, esta apresenta uma melhoria no processo de redução em  $\text{H}_2$  devido á desapareição quase completa das bandas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , ou a uma diminuição do tamanho de partículas. 87

Figura 42 \_Fotografia de MEV da amostra B após esta ter sido misturada com cobalto através do processo 1 e reduzida em ambiente de  $\text{H}_2$  durante duas horas. Nesta imagem se pode ver nanotubos de carbono possivelmente decorados com partículas de cobalto. 89

Figura 43\_ Análise feita por EDS de uma região da imagem mostrada na figura 41, mostrando os picos característicos representando os elementos presentes na amostra. 90

Figura 44\_ Fotografia de MEV da amostra B após esta ter sido misturada com cobalto através do processo 3 e reduzida em ambiente de  $\text{H}_2$  durante doze horas. Nesta imagem se pode ver nanotubos de carbono muito mais dispersados junto com partículas de cobalto menores. 91

Figura 45\_ Análise feita por EDS de uma região da imagem mostrada na figura 43, mostrando os picos característicos representando os elementos presentes na amostra. 92

## Lista de tabelas

Tabela 1_ Parâmetros estruturais dos nanotubos <i>armchair</i> (A), <i>zig-zag</i> (Z) e quiral (Q).	29
Tabela 2_ Atividade catalítica comparado com outros materiais carbonosos.	46
Tabela 3_ Condições experimentais de crescimento dos nanotubos de carbono.	52
Tabela 4_ Diversos reagentes empregados durante o processo de formação do nano compósito.	56
Tabela 5_ Comparação entre a relação entre as intensidades e áreas entre as diferentes amostras antes de ser misturadas com cobalto.	74
Tabela 6_ Comparação entre a relação entre as intensidades das diferentes amostras após terem sido misturadas com cobalto.	88

# 1 Introdução

## 1.1. Nanotubos de Carbono

A *nanotecnologia* vem despertando muito interesse nas comunidades científicas, e principalmente ao longo das últimas décadas, muito esforços foram feitos no sentido de atingir o tão desejado controle em nível atômico e molecular sobre os processos industriais. Com o surgimento dos materiais nanoestruturados e objetos de dimensões nanométricas, e em função deles, novas técnicas de caracterização foram projetadas e implementadas.

Um dos frutos desse interesse pelo domínio das pequenas dimensões foi a obtenção dos nanotubos de carbono (NTC) observados pela primeira vez por Sumio Iijima em 1991 [1] durante os estudos da superfície dos eletrodos de grafite utilizados para a síntese de fulerenos [2]. Imediatamente após o seu descobrimento na forma de paredes múltipla, nanotubos de carbono de paredes simples foram encontrados [3, 4].

A Figura (1) mostra uma ilustração da configuração atômica de uma seção de um nanotubo de carbono.

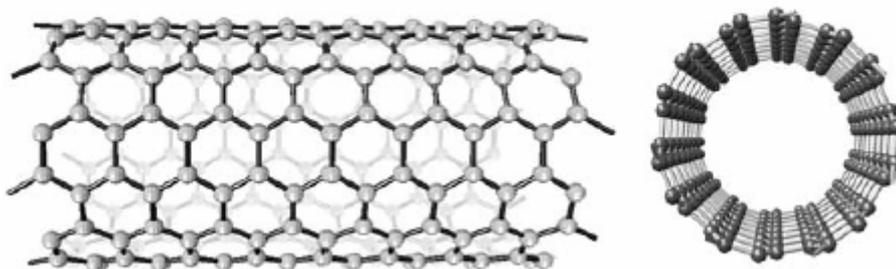


Figura 1\_ Vista lateral e frontal da configuração atômica de uma seção de um nanotubo de carbono. A estrutura cristalina deste tubo particular é denotada como (7, 7).

Em um nanotubo, os átomos de carbono formam uma estrutura cilíndrica quase unidimensional feita de uma camada de grafite, podendo chegar até alguns micrometros de comprimento e um nanômetro de diâmetro. Ao longo da direção do eixo do cilindro podem ser considerados como infinitamente compridos (aproximadamente  $10^4$  átomos ao longo de um micrometro), enquanto que ao longo da circunferência têm só uns poucos átomos ( $\approx 20$ ). Tais sistemas de baixas dimensões devem exibir um número interessante de propriedades físicas, motivo pelas quais têm sido tema de pesquisas no mundo todo, abrindo novos horizontes para seu estudo mais completo [5], gerando assim, novos conceitos e uma grande variedade de experiências. Suas propriedades eletrônicas são verdadeiramente impressionantes e tem recebido a maioria das atenções, pois, embora os nanotubos de carbono sejam constituídos puramente de átomos de carbono, suas propriedades físicas podem variar significativamente dependendo sensivelmente da estrutura microscópica do tubo. O mais proeminente é seu caráter metálico ou semicondutor, aproximadamente 2/3 das possíveis estruturas de nanotubos são semicondutoras e 1/3 são metálicas. Também foi relatado que podem suportar correntes de até  $10^9$  A/cm<sup>2</sup> [6] e são considerados as fibras mais resistentes da natureza com um módulo de Young medido em nanotubos de paredes simples da ordem de 1 T Pa, aproximadamente 1000 vezes maior do que o aço, e uma resistência a tensão de aproximadamente 1 GPa [7]

Os esforços sistemáticos para caracterizar e desenvolver novas técnicas de síntese têm aberto o caminho para medir e controlar as propriedades dos nanotubos individuais. Diversas propriedades físicas e químicas tem sido mostradas e estão sendo estudadas para uma grande variedade de aplicações, como por exemplo, os nanotubos de carbono como emissores de campo em painéis eletrônicos, nanosondas em microscopia de varredura, microeletrodos em reações bioeletroquímicas, trilhas condutoras em nanotransistores, meios para estocagem de hidrogênio, como fibras para a elaboração de “músculos” artificiais, e estão atraindo a atenção como novos materiais para suporte de catálise heterogênea [8-13].

Neste último campo da catálise os NTC tem sido usados satisfatoriamente e têm se mostrado até o presente como materiais para suporte de catalisadores com propriedades superiores aos outros materiais conhecidos tais como: o carbono

ativado, fuligem, ou grafite [14]. A principal vantagem de utilizar os NTC como materiais suportes para catálise é devido ao fato de possuírem uma grande área superficial (grande razão comprimento-diâmetro) e uma boa condutividade elétrica, quando comparados aos materiais de carbono convencionais, o que faz com que tenha um papel fundamental na sua aplicação como suporte catalítico devido a sua habilidade para dispersar partículas metálicas.

Para desenvolver este novo tipo de sistemas para catálise são necessárias técnicas para decorar a superfície dos NTC com aglomerados de partículas metálicas bem dispersas, especificamente como é o caso desta tese de nanopartículas de cobalto.

## **1.2. Objetivos do Trabalho**

O objetivo principal desta tese é otimizar um sistema de crescimento de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NCPMs) utilizando o método de *Spray Pyrolysis*. A meta é encontrar os parâmetros de crescimento ideais de nosso sistema, tais como: temperatura de crescimento, fluxo de gás e solução, concentração, e tempos de depósito adequados para obter nanotubos livres de defeitos e com uma boa qualidade estrutural, para que a sua qualidade superficial seja ótima para permitir que sejam decorados com nanopartículas metálicas, em nosso caso, partículas de cobalto. Para isso foram crescidos nanotubos de carbono variando fundamentalmente o fluxo do gás, da solução e a concentração dos reagentes usados durante o processo de deposição.

Os nanotubos de carbono podem se comportar como eficientes recipientes para a armazenagem de gás e metais. Com tal finalidade e para ampliar a variedade de NTC a serem decorados posteriormente com nanopartículas metálicas, NCPMs dopados com nitrogênio [15] foram crescidos também por *Spray Pyrolysis*.

### **1.3. Desenvolvimento da Tese**

No capítulo dois são descritas brevemente as bases gerais do conhecimento atual sobre os nanotubos de carbono: Sua geometria e propriedades eletrônicas e a sua síntese pelos métodos de deposição por arco elétrico, ablação por laser e deposição química por vapor. Também são descritas algumas de suas aplicações.

No capítulo três é descrito detalhadamente o método de crescimento por *Spray Pyrolysis*, a preparação da solução de partida, e as condições de crescimento empregadas, assim como são analisados os possíveis mecanismos de crescimento. Também é descrito o processo segundo o qual foram decorados os nanotubos de carbono por partículas metálicas de cobalto.

Os resultados nos levam às melhores condições de crescimento descritas no Capítulo quatro. Essa escolha foi feita a partir de caracterizações feitas com Espectroscopia Raman e Microscopia eletrônica de Transmissão (MET). As amostras decoradas com cobalto foram posteriormente caracterizadas com Espectroscopia Raman e Microscopia eletrônica de Varredura (MEV).

Finalmente no capítulo cinco os resultados e discussões são resumidos e as perspectivas para trabalhos futuros são indicadas.

## 2 Nanotubos de Carbono

Neste capítulo apresentaremos uma visão geral da estrutura e propriedades dos nanotubos de carbono (NTC), bem como alguns dos métodos de produção mais utilizados.

### 2.1. Alótropos do Carbono

O carbono é um dos elementos mais abundantes no universo, sendo um elemento impressionante, sobretudo em relação as suas ligações químicas. Quando átomos de carbono se ligam entre si, compostos com estruturas e propriedades inteiramente distintas podem ser gerados. Tudo depende da natureza da ligação entre dois carbonos adjacentes. Isto é devido a seus quatro elétrons de valência. O carbono existe na forma sólida principalmente em duas estruturas diferentes, como diamante e grafite, que podem ser consideradas como duas formas naturais cristalinas de carbono puro. Suas propriedades, morfologia e características são completamente diferentes e podem ser explicadas em termos do modo em que os átomos de carbono estão ligados entre si na estrutura. Primeiro como diamante, se os orbitais atômicos do carbono estão no estado de hibridização  $sp^3$ ; a rede cristalina é formada por átomos de carbono com quatro enlaces de comprimento 1,56 Å. Esta configuração é muito rígida, estável e dura. O sólido tem um *band gap* de 5,5 eV sendo assim um isolante, ver Figura 2.



Figura 2\_ Estrutura do diamante, mostrando hibridização  $sp^3$ .

A segunda configuração é o grafite, com átomos de carbono com hibridização  $sp^2$ , ver Figura 3.

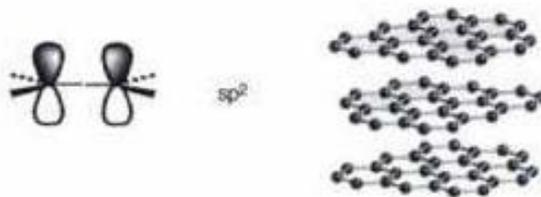


Figura 3\_ Estrutura do grafite, mostrando hibridização  $sp^2$ .

No grafite, cada átomo de carbono está fortemente ligado com seus três vizinhos no mesmo plano através de uma ligação tipo  $\sigma$ , de comprimento 1,42 Å formando um ângulo de  $120^\circ$ . Esta camada de grafite forma uma estrutura hexagonal plana. No eixo a ligação é fraca, tipo  $\pi$ , devido a forças de Van der Waals. O espaçamento entre as diferentes camadas do grafite é de 3,35 Å. A ligação de Van der Waals é insuficiente para impedir que as camadas de grafite se desloquem umas sobre outras quando uma força externa é aplicada, fazendo o grafite muito útil como lubrificante [16]. No plano o grafite é um bom condutor elétrico, pois os elétrons no orbital  $p_z$  já não pertencem a nenhum átomo em particular e podem se mover livremente através do cristal.

Por muito tempo se pensava que os únicos alótropos do carbono eram só o grafite e o diamante. Porém, em 1985 Kroto et al. descobriram uma nova forma de carbono que chamaram fulereno [2], ver Figura 4.

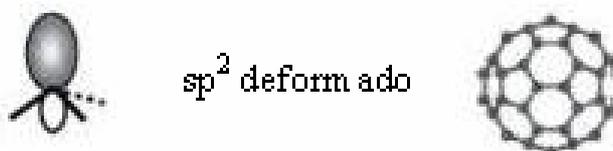


Figura 4\_ Estrutura da molécula de fulereno, mostrando hibridização  $sp^2$  ligeiramente deformada.

Na estrutura proposta, a molécula de fulereno  $C_{60}$  é constituída por 20 faces pentagonais e 12 faces hexagonais, os átomos de carbono ocupam os 60 vértices. Esta é uma molécula em forma de bola de futebol constituída por sessenta átomos

de carbono ( $C_{60}$ ). O diâmetro da molécula de fulereno é de 0,7 nm. A ligação é também  $sp^2$  como no grafite, mas é curvado devido aos pentágonos. Depois, configurações similares com um número diferente de átomos foram descobertas, com o  $C_{70}$ ,  $C_{80}$ , etc. A estrutura cristalina do  $C_{60}$  é cúbica, com uma constante de rede de 14,17 Å e uma distância mínima entre vizinhos  $C_{60}$ - $C_{60}$  de 10,02 Å [17]. Pela descoberta dos fulerenos Kroto, Smalley e Curl obtiveram o premio Nobel de Química em 1996.

A descoberta dos nanotubos de carbono é atribuída a Iijima [1] após utilizar o microscópio eletrônico de transmissão (MET) para visualizar o material carbonoso produzido pelo método de descarga por arco em 1991. Porém, Endo [18] em 1975 e pesquisadores da *Hyperion Catalysis International* em 1983 já tinham produzido estruturas similares, mas o significado destas estruturas de carbono não tinham sentido até o artigo de Iijima. Os nanotubos de carbono são fulerenos alongados e que podem ser vistos como camadas de grafite enroladas na forma de cilindros, como na Figura 5.

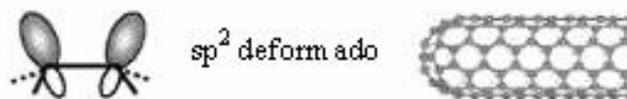


Figura 5\_ Estrutura de um nanotubo de carbono, mostrando hibridização  $sp^2$  ligeiramente deformada.

## 2.2. Estrutura e Propriedades dos Nanotubos de Carbono (NTC)

Em geral existem dois tipos de nanotubos de carbono: Os nanotubos de carbono de paredes simples (NCPSs) (SWNT, do inglês *single-wall nanotubes*) e os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NCPMs) (MWNT, do inglês *multi-walled nanotubes*).

### 2.2.1.

#### Nanotubos de Carbono de Paredes Simples (NCPSS)

Uma maneira simples de representar os NCPSS é considerar uma camada simples de grafite e enrolá-la até formar um cilindro, ver Figura 6.

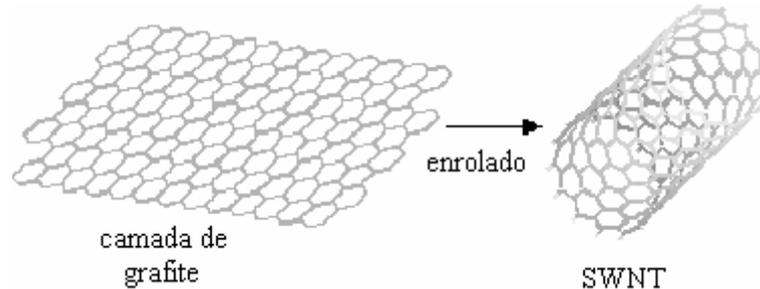


Figura 6\_ Representação esquemática de uma camada de grafite que ao ser enrolada origina um nanotubo.

Uma camada simples de grafite é constituída por átomos de carbono formando uma rede hexagonal, com ligações simples e duplas, sendo a distância entre dois átomos mais próximos da ordem de 0,14 nm. No grafite, as ligações entre as camadas são do tipo Van der Waals, sendo a distância entre elas da ordem de 0,34 nm. Os nanotubos constituídos por uma camada simples podem ser fechados nos seus extremos com hemisférios de fullerenos. Alguns dos NCPSS observados nas experiências de síntese confirmam este fato. Os NCPSS apresentam características físicas de sólidos e por tanto, podem ser considerados como cristais e não como espécies moleculares. As observações experimentais indicam que os diâmetros dos NCPSS variam entre 0,7 nm e 1,3 nm [19] e seus comprimentos podem atingir dezenas de micrômetros. Uma característica importante da estrutura dos NCPSS é a “helicidade” (ou “quiralidade”) [1] da rede bidimensional do grafite em relação ao eixo do tubo. Devido à simetria hexagonal dos átomos de carbono em cada folha do grafite, a curvatura da rede, e a “soldagem” das bordas da folha para evitar ligações pendentes e assim formar um cilindro perfeito, levam a diferentes maneiras de se orientar cristalograficamente os anéis hexagonais de carbono sobre a superfície dos tubos. Neste sentido, a helicidade pode ser utilizada para representar o desvio dos anéis hexagonais em relação à direção paralela ou perpendicular do eixo do tubo.

Como é mostrado na Figura 7, os NCPSs podem ser construídos enrolando uma folha de grafite de tal modo que dois sítios cristalograficamente coincidam. O vetor  $\vec{c}$  que define a direção de enrolamento, denominado vetor “quiral”, define a posição dos dois sítios, e é especificado por um par de números inteiros  $(n_1, n_2)$  (segundo a notação de Hamada [20])

$$\vec{c} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 \quad (2.1)$$

A cela unitária é atravessada pelos vetores  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  e contém dois átomos de carbono nas posições  $\frac{1}{3}(\vec{a}_1 + \vec{a}_2)$  e  $\frac{2}{3}(\vec{a}_1 + \vec{a}_2)$ , onde os vetores bases de comprimento  $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = a_o = 2,461 \text{ \AA}$  formam um ângulo de  $60^\circ$ . Nos nanotubos de carbono, a camada de grafeno é enrolada de tal forma que o vetor quiral  $\vec{c}$  se converte na circunferência do tubo.

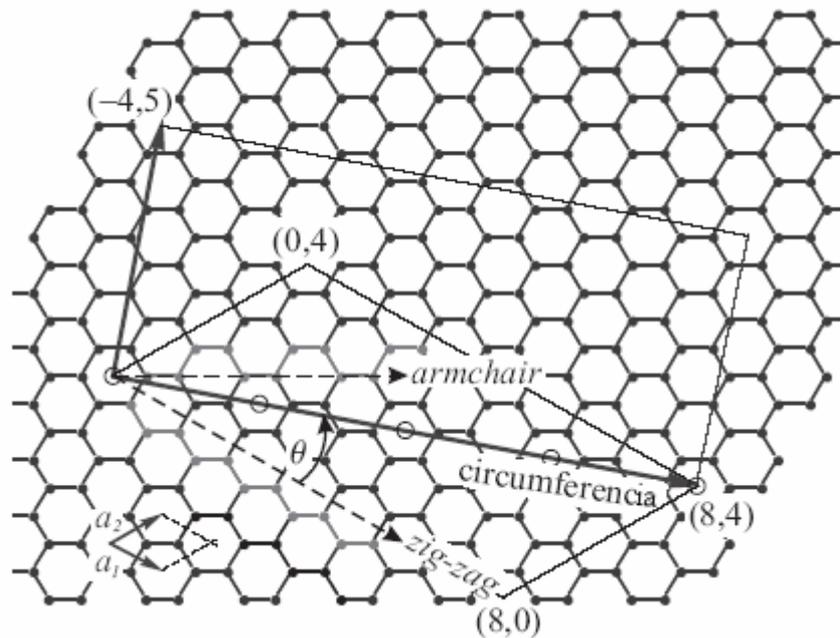


Figura 7\_ Estrutura hexagonal da rede do grafeno mostrando os vetores da rede  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$ . O vetor quiral  $\vec{c} = 8\vec{a}_1 + 4\vec{a}_2$  do tubo  $(8, 4)$  é mostrado com os 4 pontos da rede do grafeno indicados com círculos; o primeiro e o quarto coincidem se a folha é enrolada. Perpendicular a  $\vec{c}$  está o eixo z do tubo, o mínimo período translacional está dado pelo vetor  $\vec{a} = -4\vec{a}_1 + 5\vec{a}_2$ . Os vetores  $\vec{c}$  e  $\vec{a}$  formam um

retângulo, que é a cela unitária do tubo, se esta é enrolada ao longo de  $\vec{c}$  em um cilindro. Os padrões *zig-zag* e *armchair* ao longo do vetor quiral dos tubos *zig-zag* e *armchair*, respectivamente, estão indicados.

Na Figura 7 o vetor quiral  $\vec{c} = 8\vec{a}_1 + 4\vec{a}_2$  de um tubo (8, 4) é mostrado. Os círculos indicam os quatro pontos sobre o vetor quiral onde o primeiro e o último coincidem se a camada de grafite é enrolada. O número de pontos na rede do grafeno sobre o vetor quiral é dado pelo maior comum divisor  $n$  de  $(n_1, n_2)$ , desde que:

$$\vec{c} = n \left( \frac{n_1}{n \cdot \vec{a}_1} + \frac{n_2}{n \cdot \vec{a}_2} \right) = n \cdot \vec{c}' \quad (2.2)$$

é múltiplo de outro vetor quiral  $\vec{c}'$ . A direção do vetor quiral é medida pelo ângulo quiral  $\theta$ , que é definido como o ângulo entre  $\vec{a}_1$  e  $\vec{c}$ . O ângulo quiral pode ser calculado de:

$$\cos \theta = \frac{\vec{a}_1 \cdot \vec{c}}{|\vec{a}_1| \cdot |\vec{c}|} = \frac{n_1 + n_2/2}{\sqrt{n_1^2 + n_1 n_2 + n_2^2}} \quad (2.3)$$

Para cada tubo com  $\theta$  entre  $0^\circ$  e  $30^\circ$  há um tubo equivalente com  $\theta$  entre  $30^\circ$  e  $60^\circ$  devido à simetria rotacional sêxtuplo do grafeno. Então vamos nos restringir ao caso no qual  $n_1 \geq n_2 \geq 0$  (ou  $0^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$ ). Assim tubos do tipo  $(n, 0)$  ( $\theta = 0^\circ$ ) são chamados nanotubos *zig-zag* porque eles exibem um padrão *zig-zag* ao longo da circunferência do tubo, ver Figura 7. Os tubos  $(n, n)$  são chamados nanotubos *armchair*; seu ângulo quiral é  $\theta = 30^\circ$ . Tanto os tubos *zig-zag* quanto os tubos *armchair* são tubos aquirais, em contraste com os tubos quirais quando  $n_1 \neq n_2 \neq 0$ . Na Figura 8 são mostrados esquematicamente exemplos dos três tipos de nanotubos mencionados anteriormente. Na estrutura *armchair* duas ligações C-C em lados opostos de cada hexágono são perpendiculares ao eixo do nanotubo, enquanto na configuração *zig-zag* estas ligações são paralelas ao eixo do nanotubo (Figura 8a, b). Todas as outras configurações nas quais a ligação C-C está formando um ângulo com o eixo do nanotubo são nanotubos quirais (Figura 8c).

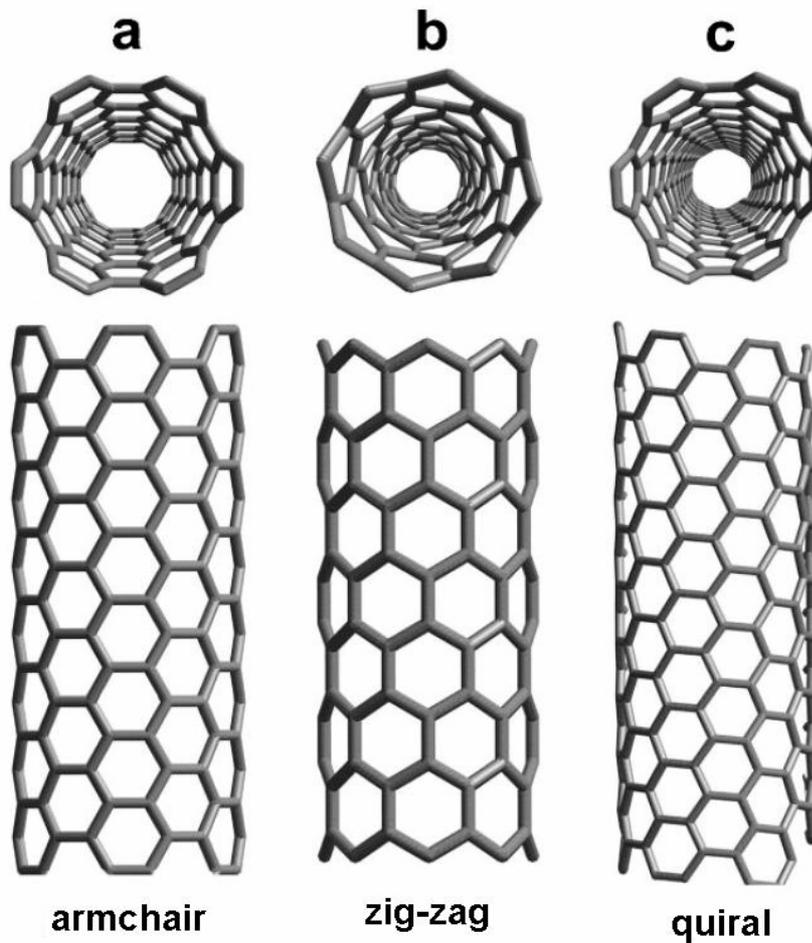


Figura 8\_ Estruturas geométricas de NCPSs. (a) nanotubo *armchair*, (b) nanotubo *zig-zag* e (c) nanotubo quiral.

A geometria da rede do grafeno e o vetor quiral do nanotubo determinam seus parâmetros estruturais, tais como o diâmetro, cela unitária e seu número de átomos de carbono, bem como o tamanho e a forma da zona de Brillouin. O diâmetro do nanotubo é dado pelo comprimento do vetor quiral:

$$d = \frac{|\vec{c}|}{\pi} = \frac{a_o}{\pi} \sqrt{n_1^2 + n_1 n_2 + n_2^2} = \frac{a_o}{\pi} \sqrt{N} \quad (2.4)$$

com  $N = n_1^2 + n_1 n_2 + n_2^2$ . O menor vetor  $\vec{a}$  da rede do grafeno perpendicular a  $\vec{c}$  define o período translacional  $a$  ao longo do eixo do tubo. Por exemplo, para o tubo (8, 4) na Figura 7, o menor vetor da rede do grafeno ao longo do eixo do tubo

é  $\vec{a} = -4\vec{a}_1 + 5\vec{a}_2$ . Em geral, o período translacional  $a$  é determinado a partir dos índices quirais  $(n_1, n_2)$  por:

$$\vec{a} = -\frac{2n_2 + n_1}{n\mathfrak{R}}\vec{a}_1 + \frac{2n_1 + n_2}{n\mathfrak{R}}\vec{a}_2 \quad (2.5)$$

e

$$a = |\vec{a}| = \frac{\sqrt{3(n_1^2 + n_1n_2 + n_2^2)}}{n\mathfrak{R}}a_o \quad (2.6)$$

$$\text{onde } \mathfrak{R} = \begin{cases} 3 & \text{se } \frac{(n_1 - n_2)}{3n} \text{ é um número inteiro} \\ 1 & \text{caso contrario} \end{cases}$$

Assim, a cela unitária do nanotubo é formada por uma superfície cilíndrica de altura  $a$  e diâmetro  $d$ . Para tubos aquirais as equações (2.4) e (2.6) podem ser simplificadas a:

$$a_z = \sqrt{3} \cdot a_o \quad |\vec{c}_z| = na_o \quad (\text{zig-zag}) \quad (2.7)$$

$$a_A = a_o \quad |\vec{c}_A| = \sqrt{3} \cdot na_o \quad (\text{armchair}). \quad (2.8)$$

Para tubos quirais,  $\vec{a}$  e  $\vec{c}$  tem que ser calculados das equações (2.4) e (2.6). Tubos com o mesmo ângulo quiral, isto é, com a mesma razão  $n_1/n_2$ , possuem o mesmo vetor da rede de grafeno  $\vec{a}$ . Na figura 9 são mostradas as estruturas dos nanotubos (17, 0), (10, 10) e (12, 8) onde a cela unitária é destacada e o período translacional  $a$  é indicado. Note que  $a$  varia fortemente com a quiralidade do nanotubo; tubos quirais freqüentemente têm celas unitárias muito compridas.

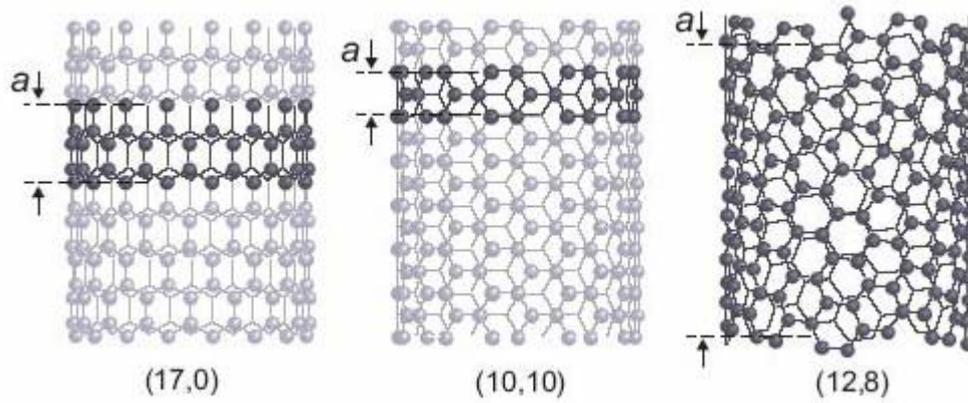


Figura 9\_ Estrutura dos tubos (17, 0), (10, 10) e (12, 8). As celas unitárias dos nanotubos estão destacados, indicando o período translacional  $a$ .

O número de átomos de carbono na cela unitária,  $n_c$ , pode ser calculado a partir da área da superfície do cilindro  $s_t = a \cdot c$ , e da área  $s_g$  da cela unitária da rede do grafeno. A razão entre elas dois nós dá o número  $q$  de hexágonos de grafeno na cela unitária do nanotubo:

$$q = \frac{s_t}{s_g} = \frac{2(n_1^2 + n_1 n_2 + n_2^2)}{n\mathfrak{R}} \quad (2.9)$$

Como as celas unitárias do grafeno contém dois átomos de carbono, então:

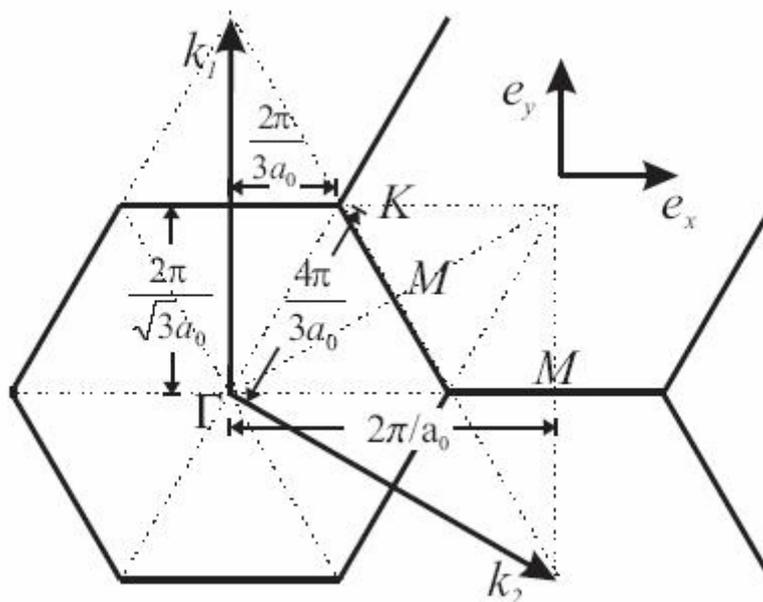
$$n_c = 2q = \frac{4(n_1^2 + n_1 n_2 + n_2^2)}{n\mathfrak{R}} \quad (2.10)$$

átomos de carbono na cela unitária de um nanotubo. Nos tubos aquirais  $q = 2n$ . Os parâmetros estruturais dados acima, estão resumidos na Tabela 1.

Tabela 1\_ Parâmetros estruturais dos nanotubos *armchair* (A), *zig-zag* (Z) e quiral (Q).

	Nanotubo	N	$q = n_c/2$
<i>A</i>	$(n, n)$	$3n^2$	$2n$
<i>Z</i>	$(n, 0)$	$n^2$	$2n$
<i>Q</i>	$(n_1, n_2)$	$n_1^2 + n_1n_2 + n_2^2$	$2N/(n\mathfrak{R})$
	Diâmetro d	Período Translacional a	Ângulo quiral $\theta$
<i>A</i>	$\sqrt{3}na_o / \pi$	$a_o$	$30^\circ$
<i>Z</i>	$na_o / \pi$	$\sqrt{3}a_o$	$0^\circ$
<i>Q</i>	$\sqrt{N}a_o / \pi$	$\sqrt{3N}a_o / (n\mathfrak{R})$	$\arccos\left(\frac{n_1 + n_2/2}{\sqrt{N}}\right)$

Depois de ter determinado a cela unitária dos NTC, construiremos sua zona de Brillouin (ZB). Por comparação, mostraremos na Figura 10 a ZB hexagonal do grafeno com os pontos de alta simetria  $\Gamma$ , K e M e as distâncias entre eles.

Figura 10\_ Zona de Brillouin do grafeno mostrando os pontos de alta simetria,  $\Gamma$ , K e M, bem como as distâncias entre eles.

Na direção do eixo do tubo, a qual definimos como a direção do eixo  $z$ , o vetor da rede recíproca  $k_z$  corresponde ao período translacional  $a$ , cujo comprimento é:

$$k_z = \frac{2\pi}{a} \quad (2.11)$$

Considerando o tubo como infinitamente grande, o vetor de onda  $k_z$  é contínuo; a primeira zona de Brillouin na direção  $z$  é o intervalo  $(-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}]$ . Ao longo da circunferência  $\vec{c}$  do tubo, qualquer vetor de onda  $k_{\perp}$  está quantizado de acordo com as condições de contorno:

$$m \cdot \lambda = |\vec{c}| = \pi \cdot d \quad \leftrightarrow \quad k_{\perp, m} = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi}{|\vec{c}|} \cdot m = \frac{2}{d} \cdot m \quad (2.12)$$

onde  $m$  é um número inteiro que toma os valores  $-\frac{q}{2} + 1, \dots, 0, 1, \dots, \frac{q}{2}$ .

Uma onda com vetor de onda  $k_{\perp, m} = \frac{2}{d \cdot m}$  tem  $2m$  nodos ao redor da circunferência. O Máximo do  $|k_{\perp, m}|$  (mínimo comprimento de onda) se obtém do número de átomos ( $2q$ ) na cela unitária: uma projeção dos átomos de carbono sobre a circunferência do tubo leva a pares de átomos de carbono equidistantes; então pelo menos 4 átomos de carbono são necessários para definir o comprimento de onda; isto é  $|m| \leq \frac{q}{2}$ . Então a primeira zona de Brillouin consiste de  $q$  linhas paralelas ao eixo  $z$ , separadas por  $k_{\perp} = \frac{2}{d}$  e  $k \in (-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}]$ . O vetor de onda quantizado  $\vec{k}_{\perp}$  e o vetor da rede recíproca  $\vec{k}_z$  podem ser encontrados a partir das seguintes condições:

$$\vec{k}_{\perp} \cdot \vec{c} = 2\pi \quad \vec{k}_{\perp} \cdot \vec{a} = 0 \quad (2.13)$$

$$\vec{k}_z \cdot \vec{c} = 0 \qquad \vec{k}_z \cdot \vec{a} = 2\pi \qquad (2.14)$$

As quais dão como resultado:

$$\vec{k}_\perp = \frac{2n_1 + n_2}{qn\mathfrak{R}} \vec{k}_1 + \frac{2n_2 + n_1}{qn\mathfrak{R}} \vec{k}_2 \qquad (2.15)$$

$$\vec{k}_z = -\frac{n_2}{q} \vec{k}_1 + \frac{n_1}{q} \vec{k}_2 \qquad (2.16)$$

Na Figura 11 são mostradas as zonas de Brillouin dos tubos *armchair* (7, 7) e *zig-zag* (13, 0) para  $m \in [n, n]$  em relação a ZB do grafeno.

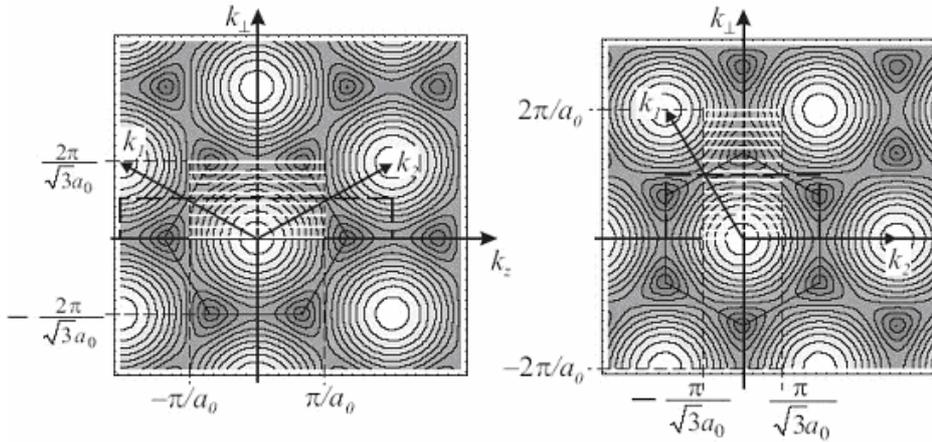


Figura 11\_ Zona de Brillouin de um nanotubo *armchair* (7, 7) e um nanotubo *zig-zag* (13,0) (linhas sólidas). O fundo é um mapa de contorno da estrutura de bandas do grafeno (o branco indica os máximos de energia). A zona de Brillouin consiste de  $2n$  (isto é 14 e 26 respectivamente) linhas paralelas a  $k_z$ , onde  $k_z$  é o vetor da rede recíproca ao longo do eixo do tubo. Cada linha tem o índice  $m \in [-n, n]$ , onde  $m = 0$  corresponde à linha através do ponto  $\Gamma$  ( $k = 0$ ). A condição de contorno da zona de Brillouin  $\frac{\pi}{a}$  está dada por  $\frac{\pi}{a}$  para os nanotubos *armchair* e por  $\frac{\pi}{\sqrt{3}a}$  para os nanotubos *zig-zag*.

A linha que passa através do ponto  $\Gamma$  tem índice  $m = 0$ . A posição das linhas com  $m = 0$  e com  $m = n$  é a mesma para todos os tubos *zig-zag* e todos os tubos *armchair* respectivamente, independentemente de seus diâmetros. Com o

aumento do diâmetro o número de linhas aumenta enquanto que a distância entre elas diminui. Por exemplo, em primeira aproximação, as propriedades dos NTC estão relacionadas às do grafite, tomando do grafeno as linhas que correspondem a ZB do nanotubo, de acordo com as equações (2.15) e (2.16). A estrutura eletrônica de um nanotubo particular pode ser encontrada cortando a estrutura de banda bidimensional do grafeno (fundo da figura 11) em  $q$  linhas de comprimento  $\frac{2\pi}{a}$  e distância  $\frac{2}{d}$  paralelas à direção do eixo do tubo. Esta aproximação é chamada de *zone folding* e é comumente utilizada nas pesquisas em nanotubos de carbono. Porém, devido a que o procedimento do *zone folding*, despreza qualquer efeito da geometria e curvatura das paredes dos tubos, o resultado obtido por este método tem que ser utilizado com muito cuidado.

Experimentalmente, a estrutura dos NTC pode ser examinada tanto por técnicas de obtenção de imagem diretas, tais como microscopia eletrônica de transmissão (MET) [21] e microscopia de varredura por sonda (SPM) [22-24] ou por difração de elétrons [25, 26], isto é imagem no espaço recíproco. A microscopia de varredura por tunelamento (STM) oferece medições com resolução atômica. Do STM e a difração de elétrons, o ângulo quiral e o diâmetro do tubo podem ser determinados, e então o vetor quiral ( $n_1, n_2$ ) em princípio pode ser encontrado experimentalmente. A interpretação destas imagens é, porém, delicada e freqüentemente requer análise digital de imagens e comprovação com outros resultados experimentais.

### 2.2.2. Nanotubos de Carbono de Paredes Múltipla (NCPMs)

Os nanotubos constituídos por duas ou mais camadas simples de cilindros coaxiais, (obtidos enrolando uma folha de grafite), são conhecidos como nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NCPMs), ver Figura 12. Os NCPMs podem conter tanto tubos quirais quanto aquirais, bem como exibir vários ângulos quirais.



Figura 12\_ Representação esquemática de um nanotubo de carbono de paredes múltipla [27].

Estes podem ser fechados nos seus extremos com “hemisférios” de fulerenos, que em geral, apresentam defeitos, devido a presença de pentágonos e heptágonos. A distância de separação entre as camadas é da ordem de  $3,4 \text{ \AA}$ , cerca de 3-5 % maior que o espaçamento entre as camadas do grafite que é de aproximadamente  $3,35 \text{ \AA}$ . Esta diferença pode ser atribuída à curvatura dos tubos e a interação de Van der Waals entre as camadas sucessivas de grafite [1]. O comprimento dos NCPMs varia desde décimos de nanômetros até vários micrômetros, e o diâmetro exterior varia desde um valor tão pequeno como 2 nm até mais de 100 nm. Na maioria dos casos, a relação comprimento/diâmetro atinge valores entre 100 e 1000 e, portanto, podem ser considerados como sistemas unidimensionais.

A análise energética dos NCPMs foi considerada por *Charlier* and *Michenaud* [28]. Eles encontraram que a energia ganha pela adição de uma nova camada cilíndrica a cavidade central era da mesma ordem que em uma bicamada de grafite. A distância ótima entre camadas encontrada entre um nanotubo interior (5, 5) e um nanotubo exterior (10, 10) foi de  $3,39 \text{ \AA}$ . Esta é um tanto diferente do espaçamento encontrado para o grafite turbostático [29]. A energia da barreira translacional e rotacional estimada para dois tubos coaxiais foi de 0,23 meV por átomos e 0,52 meV por átomos respectivamente. Valores tão baixos sugerem que uma significativa mobilidade translacional e rotacional poderia estar presente nos NCPMs à temperatura ambiente, embora na realidade a cobertura das pontas dos

nanotubos e a presença de defeitos na estrutura cilíndrica podem limitar esta mobilidade [29].

Nos NCPMs, a estrutura eletrônica do tubo menor, o interior, é superimposta pelo tubo mais externo. Então, a estrutura de bandas obtida para um NCPMS individual parece-se com a do grafite [30].

### 2.3. Propriedades Eletrônicas dos Nanotubos de Carbono

Desde a descoberta dos nanotubos de carbono, os trabalhos teóricos têm mostrado que suas propriedades físicas dependem fortemente de seu diâmetro e quiralidade [31]. Já que a relação entre o comprimento e o diâmetro dos nanotubos é grande (100-1000), o movimento dos elétrons está essencialmente confinado ao longo do eixo do tubo. Nesse sentido os nanotubos podem ser considerados como fios quânticos, mostrando densidades de estados eletrônicos unidimensionais com singularidades a ambos lados do nível de Fermi,  $E_F$ .

Os NTC podem ser metálicos ou semicondutores. O argumento mais simples é dado pela aproximação de *zone folding* onde a estrutura de banda dos NTC é obtida cortando a banda do grafeno de acordo aos vetores de onda permitidos: No grafeno a banda de condução e a de valência atravessam o nível de Fermi em certos pontos singulares, os pontos  $k$  na zona de Brillouin [32]. Então, os nanotubos são metálicos, se os estados permitidos dos nanotubos (ver Figura 11) contém os pontos  $k$  do grafite, caso contrário são semicondutores [33]. Por exemplo, em todos os tubos tipo *armchair* a banda com  $m = n$  inclui os pontos  $k$ , assim são sempre metálicos. Em geral, os nanotubos com índices quirais  $(n_1, n_2)$  onde  $\frac{n_1 - n_2}{3}$  é um número inteiro, são metálicos nesta aproximação, em caso contrário, são semicondutores. Na Figura 13 é mostrado um mapa parcial dos tipos de nanotubos.

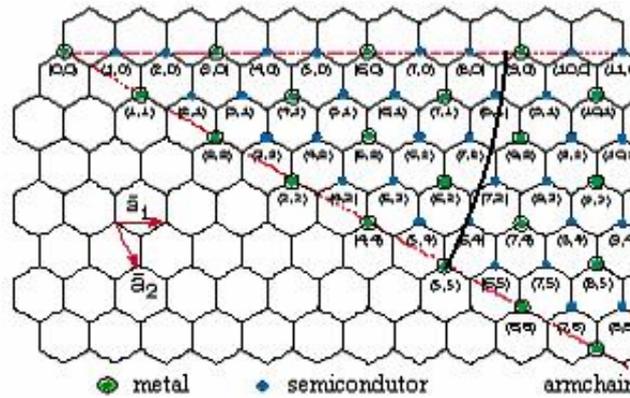


Figura 13\_ Mapa parcial de nanotubos metálicos e semicondutores. Os círculos verdes com circunferências negras representam os nanotubos metálicos, e em circunferências azuis, os nanotubos semicondutores. Observa-se que os pontos com diferentes índices  $(n_1, n_2)$  que pertencem a um mesmo arco de circunferência, correspondem a NCPs com igual diâmetro. Por exemplo, os nanotubos  $(5,5)$  e  $(6,4)$  apresentam aproximadamente iguais diâmetros [34].

O fato de que a estrutura eletrônica dos nanotubos de carbono possa ser metálica ou semicondutora dependendo da escolha dos índices  $(n_1, n_2)$ , embora não exista nenhum tipo de diferença entre as ligações químicas entre os átomos de carbono ou não exista nenhum tipo de dopagem ou impurezas presentes, é fascinante. Estas propriedades únicas dos NTC são devidas ao confinamento quântico dos elétrons na direção normal ao eixo do tubo, ver Figura 14. Nesta se pode ver que, como esperado, os nanotubos metálicos Figura 14a, apresentam uma densidade de estados diferente de zero no nível de Fermi e os nanotubos semicondutores Figura 14b apresentam um *gap* de energia entre as bandas de valência e de condução. Também se pode ver que a natureza unidimensional dos NTC dá origem a um grupo discreto de singularidades na densidade de estado, chamadas singularidades de *van Hove* que são muito importantes para a interpretação do espectro Raman nos nanotubos. A densidade de estado nas energias das singularidades de *van Hove* é alta pelo qual é esperado uma absorção ótica grande quando a energia dos fótons incidentes coincidem com a separação de energia  $E_{ii}$  entre as singularidades associada com a  $i^{\text{th}}$  sub-banda abaixo do nível de Fermi e com a  $i^{\text{th}}$  sub-banda acima do nível de Fermi. As transições óticas associadas com as singularidades de *van Hove* podem acontecer somente entre essas sub-bandas, exemplo: da primeira banda ocupada à primeira sub-banda vazia, devido a que a transição deve

conservar o vetor de onda e só sub-bandas espelhas tem pontos de dispersão com os mesmos valores de  $k$ .

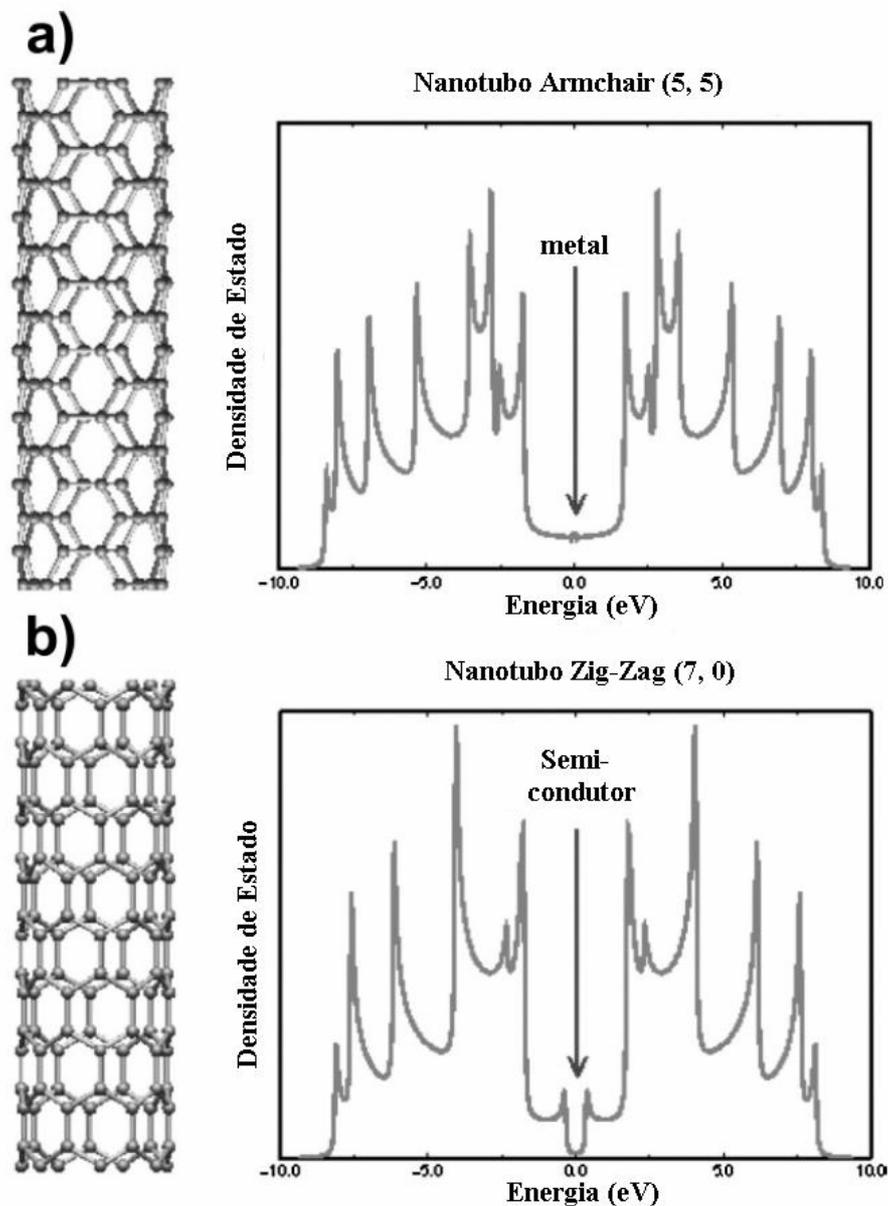


Figura 14\_ Densidade de estado exibindo a banda de valência (valores negativos), a banda de condução (valores positivos) e a energia de Fermi ( $E_F$  centrada em 0 eV) para a) um nanotubo metálico *armchair* (5, 5) o qual mostra estados eletrônicos em  $E_F$  (característica de um metal); b) um nanotubo *zig-zag* (7, 0) mostrando um comportamento de semicondutor devido ao *gap* de energia entre a banda de valência e a banda de condução ( característica dos semicondutores). Os *spikes* mostrados na densidade de estado são chamados singularidades de van Hove e são os resultados da condução quântica unidimensional, as quais não estão presentes em um cristal de grafite infinito.

### 2.3.1.

#### Propriedades Mecânicas dos Nanotubos de Carbono

Devido à ligação C-C presente no grafite esse material quando considerado os seus planos de grafeno é um dos mais duros na natureza. Os NTC são bons candidatos a serem também os mais duros e a ter estrutura mais robusta. Em NCPMs e NCPSs observados no microscópio eletrônico de transmissão (MET) é sabido que os tubos são flexíveis e não se quebram ao serem curvados [35]. Cálculos teóricos predisseram estas propriedades [36] fazendo ver que os NTC poderiam se deformar com a diminuição do raio e variando sua quiralidade.

A primeira tentativa de determinar o módulo de Young em NCPMs foi feita por Treacy e colaboradores [37], que mediram *in situ* em um microscópio eletrônico de transmissão as amplitudes das vibrações térmicas em NCPMs isolados. Os autores demonstraram que os NTC tinham um módulo de Young de  $Y = 1,0-1,8$  TPa, o qual é muito maior do que as fibras de carbono disponíveis comercialmente ( $Y \sim 800$  GPa). Outros pesquisadores fizeram medições diretas em NCPMs isolados da resistência á flexão como função do deslocamento utilizando um microscópio de força atômica. Os valores do módulo de Young oscilaram entre 0,32 e 1,47 TPa [38, 39]. Falvo et al. [39] observaram que NCPMs podiam ser curvados repetidamente em grandes ângulos utilizando uma ponta do microscópio de força atômica sem sofrer danos catastróficos.

Trabalhos teóricos sobre as propriedades mecânicas dos NTC foram feitos por Brenner e colaboradores, eles reportaram que os NTCPSs podiam exibir um módulo de Young comparável ao encontrado no diamante [40]. Yakobson [41] e Bernhole et al. [42] foram os primeiros a propor um mecanismo através do qual os NTC se transformam sob tensões uniaxiais, as quais originam defeitos tipo pentágonos-heptágonos; sob altas pressões estes defeitos podem se afastar um do outro deixando como resultado uma diminuição do diâmetro do nanotubo.

Gao et al. também demonstraram teoricamente que as propriedades mecânicas dos NCPSs dependem do diâmetro [43]. Os autores estimaram um módulo de Young teórico em NCPSs de aproximadamente 1 nm de diâmetro do ordem de 0,6-0,7 TPa [43]. Hernandez et al. obtiveram valores teóricos para o

módulo de Young (utilizando a aproximação de *tight binding*) em concordância com os obtidos experimentalmente em NCPMs (1,0-1,2 TPa) [44], e encontraram que, como esperado, à medida que cresce o diâmetro de um nanotubo as propriedades mecânicas se aproximam das do grafite [44]. Porém, forças mecânicas medidas em NCPSs e NCPMs produzidos por métodos pirolíticos têm mostrado valores menores do módulo de Young [45]. Os valores encontrados são dependentes da cristalinidade do material e do número de defeitos (pentágonos-heptágonos, vacâncias, etc) presentes na estrutura.

### 2.3.2.

#### Propriedades Térmicas dos Nanotubos de Carbono

Devido à condutividade térmica do diamante e do grafite (no plano) serem extremamente altas, a condutividade térmica dos NTC (dominada por fônons) ao longo do eixo do tubo pode ser uma das mais elevadas quando comparada com outros materiais. Rudolf and Lorents foram os primeiros em discutir sobre esta possibilidade em 1995 [46].

No grafite, os fônons dominam o calor específico acima de 20 K [47], enquanto que em NCPSs e NCPMs, a contribuição dos fônons domina em todas as temperaturas [48]. Yi et al. fizeram medições da condutividade térmica em NCPMs produzidos por métodos pirolíticos [49]. Os autores encontraram que a condutividade térmica varia linearmente com a temperatura de 4 a 300 K. Devido ao grande diâmetro observado nesses NCPMs, é esperado que os tubos se comportem como o grafite bidimensional, e certamente, a condutividade aumenta seguindo uma lei tipo  $T^2$ , com um valor similar ao do grafite ( $T^{2,3}$ ). Kim et al. [50] determinaram que a condutividade térmica de NCPMs isolados é maior do que o grafite (3000 W/K) a temperatura ambiente e duas ordens de magnitude maior que a obtida para aglomerados de NCPMs. Hone [48] mediu uma condutividade térmica em NCPSs aleatoriamente orientados de 35 W/mK, ao passo que para NCPSs alinhados o valor foi maior que 200 mW/mK.

O calor específico ( $C_v$ ) de NCPSs e NCPMs tem sido estudado do ponto de vista experimental e teórico. Benedict e colaboradores predisseram que NCPSs deveriam ter um  $C_v$  proporcional à  $T$  a temperaturas suficientemente baixas, mesmo que fossem nanotubos semicondutores [51]. Experimentalmente, Yi et al.

encontraram que o calor específico de NCPMs produzidos por métodos pirolíticos varia linearmente com a temperatura entre 10 e 300 K, este resultado está de acordo com o calor específico calculado para o grafeno, mostrando o relativamente débil acoplamento entre as camadas nos NCPMs e no grafite.

## **2.4. Técnicas de Produção de Nanotubos de Carbono**

Na última década três métodos principais foram utilizados para a obtenção de nanotubos de carbono, dois métodos de altas temperaturas, o método de descarga por arco [1, 52] e o de ablação por laser[53], e um método de baixa temperatura, o método de deposição química por vapor (CVD do inglês, Chemical Vapor Deposition) [64]. Os primeiros são baseados na condensação de átomos de carbono gerados pela evaporação (sublimação) de carbono a partir de um precursor sólido, geralmente, grafite de alta pureza. O segundo se baseia na decomposição de gases (ou vapores) precursores contendo átomos de carbono, geralmente, um hidrocarboneto, sobre um catalisador, em metal de transição.

### **2.4.1.1. Método de Descarga por Arco**

O método de descarga por arco, inicialmente utilizado para produzir fulerenos  $C_{60}$  [2], é o mais comum e possivelmente a forma mais fácil de se obter NTC, além de ser bem simples. Porém, este é um método que produz uma mistura complexa de compostos que necessitam de uma purificação posterior para separar os NTC da fuligem e do resíduo de metais catalíticos presentes no produto inicial. O princípio deste método é baseado em uma descarga por arco elétrico, gerado entre dois eletrodos cilíndricos de grafite de 6-12 mm de diâmetro tipicamente, colocados horizontal ou verticalmente em uma câmara resfriada a água, geralmente contendo um gás inerte a baixa pressão (menor do que a pressão atmosférica), ver Figura 15.

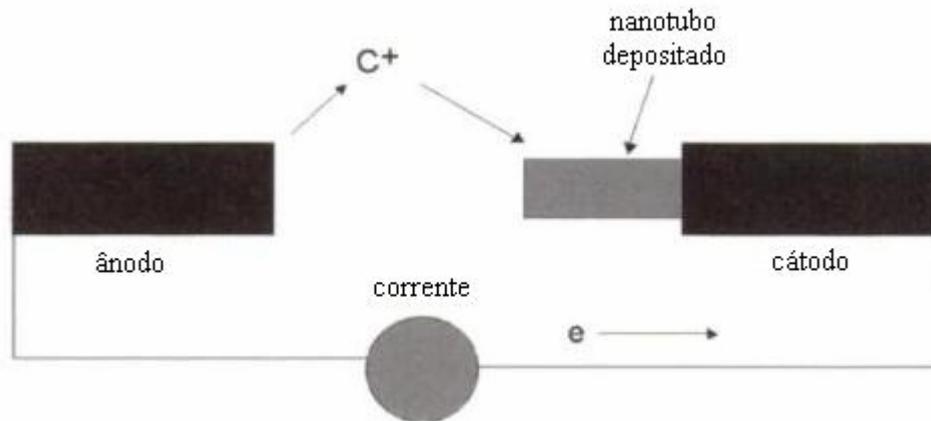


Figura 15\_ Mecanismo de formação de nanotubos de carbono. O carbono é evaporado do anodo e depositado no catodo [55].

Os dois eletrodos de grafite (catodo e anodo) são mantidos a uma distância suficientemente pequena um do outro ( $< 1\text{mm}$ ), para que a corrente passe (ao ser aberto um arco) e desta maneira, gere um plasma entre eles. A temperatura na região do plasma é extremamente alta ( $3000\text{-}4000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). O grafite é sublimado do eletrodo positivo (anodo) e é depositado no catodo ou nas paredes da câmara produzindo nanotubos de carbono em grandes quantidades, dependendo da uniformidade do plasma e da temperatura à qual o produto é depositado no eletrodo e nas paredes da câmara. Devido a isto para evitar flutuações do plasma e manter uma distância constante entre os eletrodos, o anodo deve ser movimentado continuamente, no sentido do catodo. O método de descarga por arco foi usado por Iijima [1] na obtenção dos primeiros nanotubos registrados. Os tubos obtidos por Iijima apresentavam vários cilindros concêntricos, NCPMs, com variações nos diâmetros internos e externos e no número de paredes.

Os NCPSs são obtidos quando uma mistura de carbono e metais de transição, tipicamente Fe, Co, Ni, Y, ou uma combinação deles Ni/Y ou Co/Ni é colocada no anodo furando a barra de grafite e submetido-a á descarga por arco [56]. Tais nanotubos se apresentam isolados ou na forma de feixes. As partículas metálicas atuam como catalisadores homogêneos na fase vapor, assistindo o crescimento dos nanotubos de carbono de paredes simples [3].

O mecanismo de formação de nanotubos por esse método está longe de ser bem estabelecido. Resultados recentes sugerem a formação de carbono líquido [57]. Aparentemente no anodo gotas de carbono líquido se formariam, e no

processo de rápida evaporação que se segue, essas gotas adquiririam uma superfície desordenada (tipo vidro) que seriam sementes para nucleação dos nanotubos.

#### 2.4.1.2. Método de Ablação por Laser

Em 1995, o grupo de Smalley [58] na *Rice University* reportou a produção de nanotubos de carbono por ablação laser. Neste método o grafite é vaporizada pela irradiação laser na presença de um gás inerte, ver figura 16.

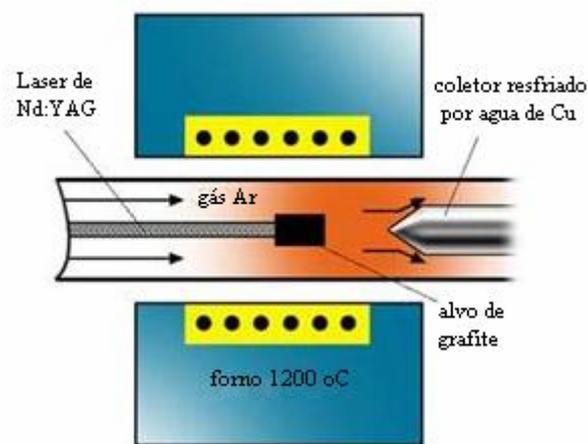


Figura 16\_ Representação esquemática do aparato experimental de ablação por laser [58].

No método de ablação por laser o carbono é vaporizado da superfície de um disco de grafite (~ 1,25 cm de diâmetro) em um fluxo de argônio ou hélio para manter uma pressão de 500 Torr. O grafite é colocado no meio de um tubo de quartzo e o tubo é levado para um forno tubular com temperatura controlada. Depois de fechar o tubo de quartzo este é evacuado e a temperatura elevada para 1200 °C. O tubo, então, é preenchido com o gás inerte e o laser é focalizado sobre o alvo de grafite, com auxílio de lentes para produzir um feixe de 3-6 mm de diâmetro. Esse feixe varre toda a superfície do alvo de grafite para manter uma superfície de vaporização sempre lisa e uniforme. O fluxo de gás inerte arrasta as espécies de carbono geradas, na zona de alta temperatura e deposita tais espécies no coletor cônico de cobre, resfriado por água, localizado na extremidade oposta do tubo de quartzo. O laser utilizado, geralmente, é um laser pulsado Nd:YAG [59] ou de onda contínua de CO<sub>2</sub> [60]

O método de ablação por laser também produz nanotubos de paredes simples e de paredes múltiplas. Os nanotubos NCPMs são produzidos quando grafite puro é submetido à ablação [61]. Os tubos obtidos apresentam de 4 a 24 cilindros concêntricos e comprimentos superiores a 300 nm acompanhado por uma pequena quantidade de estruturas tipo cebola [61]. Por outro lado, os nanotubos de carbono de paredes simples são produzidos quando uma pequena quantidade de metal de transição, geralmente Co, Ni, Fe, e Y ou uma combinação deles, é misturada ao alvo de grafite [62]. Os NCPSs apresentam uniformidade de diâmetros e uma grande tendência a formar feixes, como os nanotubos de carbono de paredes simples obtidos através do método de descarga por arco elétrico. Os metais de transição, novamente, apresentam um papel fundamental para a obtenção de NCPSs, entretanto, o mecanismo de formação também não é muito bem estabelecido. As impurezas encontradas são partículas de grafite, carbono amorfo, fulerenos e partículas metálicas, levando à necessidade de uma etapa de purificação para remover essas espécies.

O método de ablação por laser é similar ao de descarga por arco elétrico, já que ambos utilizam o mesmo gás como atmosfera para o crescimento dos nanotubos e a mesma mistura de metais de transição como catalisadores. Também devido as similares condições de reação necessitadas e a probabilidade de acontecer sob o mesmo mecanismo. Apesar de que muitos esforços têm sido feito nos últimos anos para produzir grandes quantidades de nanotubos de carbono pelos dois métodos de crescimentos de altas temperaturas anteriormente descritos, ainda não estão prontos para o seu uso a escala industrial.

#### **2.4.1.3.**

#### **Método de Deposição Química por Vapor (CVD)**

A deposição química por vapor para obter nanotubos de carbono (NCPSs e NCPMs) é um método mais barato, quando comparado com o método de descarga por arco e o método de ablação laser, e requer de temperaturas de deposição relativamente baixas, aproximadamente 500-1000 ° C [63]. Também

diferentemente dos métodos de crescimento citados anteriormente, permite produzir NTC de um modo contínuo e utilizável para grandes produções.

O processo de crescimento envolve a reação de decomposição de um vapor ou gás precursor contendo átomos de carbono, geralmente um hidrocarboneto, na presença de um catalisador metálico (metais de transição, tais como Fe, Ni e Co). O argumento para a escolha destes metais como catalisadores para o crescimento de nanotubos de carbono por CVD se deve possivelmente ao diagrama de fase entre esses metais e o carbono. A altas temperaturas o carbono tem solubilidade finita nesses metais, o que leva a formação de uma solução metal-carbono que permite um determinado mecanismo de crescimento (Além da solubilidade do carbono no metal é preciso que exista uma interação da banda do metal catalisador com a molécula de hidrocarboneto precursora). Também é possível crescer nanotubos de carbono em plasma sem a utilização de catalisador [63], mas para o crescimento de nanotubos de carbono de paredes simples por CVD metais de transição como catalisadores são necessários. Porém é comum utilizar também um catalisador na forma de uma multicamada metálica, por exemplo, (Al/Fe/Mo/ [65]) quanto um catalisador em fase líquida (Fe/Mo/ Alumina/ [66]) ou uma combinação de catalisadores em fase líquida Fe/Mo junto com um filme de Al [67]. A qualidade e forma dos nanotubos crescidos dependem fortemente da temperatura do crescimento [68]. Temperaturas típicas de crescimento são de 600-750 ° C para NCPMs e de 850-1000 ° C para NCPSs [69, 70].

A Figura 17 mostra o esquema experimental de um sistema de crescimento típico de CVD.

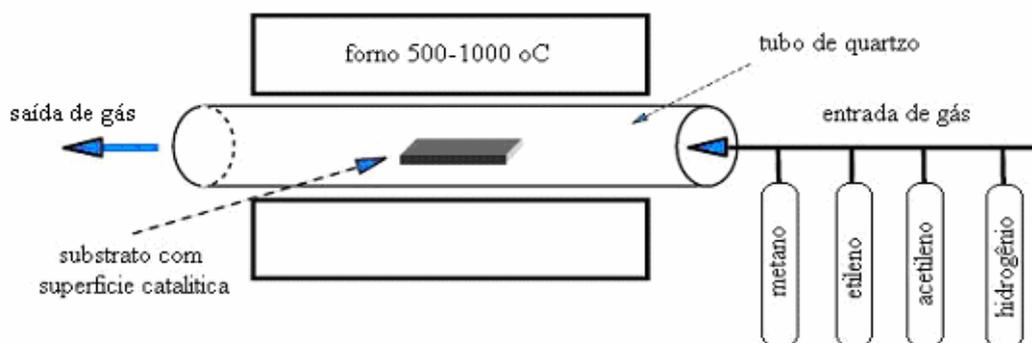


Figura 17\_ Representação esquemática de um sistema típico de deposição química na fase vapor.

O substrato coberto com o catalisador é colocado dentro do forno e aquecido em um fluxo constante de um gás inerte (Ar, por exemplo). Quando a temperatura de crescimento desejada é alcançada, o gás precursor contendo os átomos de carbono é adicionado. Os nanotubos de carbono são nucleados e crescidos pelos átomos de carbono advindos da decomposição desse precursor. Ramificações [71] e a orientação dos tubos podem ser controladas de diferentes maneiras, como com um padrão de alumina [72], com um campo elétrico [73], ou magnético [74], um fluxo de gás [75], ou crescendo os tubos de pilar em pilar [76]. O diâmetro e a localização dos tubos podem ser controlados utilizando padrões feitos litograficamente [77].

## **2.5. Aplicações**

Essa nova família de alótropos do carbono possui propriedades interessantes como alta resistência mecânica e capilaridade, além de apresentar estruturas eletrônicas únicas, apontando para diversas aplicações no futuro. De fato, muitas aplicações potenciais para os nanotubos de carbono foram propostas, incluindo a obtenção de compósitos poliméricos condutores ou de alta resistência mecânica, dispositivos para armazenamento e conversão de energia, sensores, dispositivos semicondutores em escala nanométrica, entre outras. De um ponto de vista de aplicações diretas, os NTC poderiam ser ainda usados como peneiras moleculares, como material para armazenamento de hidrogênio, como aditivos para materiais poliméricos e como suporte em processos catalíticos [78], por exemplo. É na sua utilização como suporte em catalisadores que nos últimos anos, pesquisas relacionadas aos NTC têm mostrado que esses materiais apresentam comportamentos diferenciados e não usuais na área de catálise, quando comparados com os materiais clássicos. Nesse sentido vamos usá-los para serem decorados com nanopartículas de cobalto através de um processo *in-situ* de redução por hidrogênio. Em seguida serão descritas brevemente algumas das aplicações mais concretas dos nanotubos de carbono relatadas na literatura.

### 2.5.1. Aplicações Catalíticas

O desenvolvimento de materiais avançados para suporte catalítico é de extrema importância para construir um ambiente limpo. Três métodos de catálise são usualmente utilizados para reduzir vários gases tais como o  $\text{NO}_x$  e o CO utilizando catalisadores redutores e oxidantes. Estes catalisadores estão constituídos de uma estrutura cerâmica revestida com partículas metálicas catalisadoras (usualmente platina, ródio e paládio). Como esses catalisadores são metais muito caros, é importante criar estruturas que exponham a máxima área superficial com o mínimo de catalisadores para otimizar os custos. Assim, a implementação de nanotubos como suporte para catálise nanoestruturados é uma forma efetiva para reduzir o custo, devido à sua grande área superficial. Um número grande de óxidos metálicos pode funcionar como catalisadores para a conversão do  $\text{NO}_x$  [79]. É amplamente aceito que os defeitos de oxigênio na superfície de catalisadores de óxidos metálicos são os centros ativos para a redução [80]. Até 80 % de conversão de óxido de nitrogênio para  $\text{N}_2$  foi observado para a alumina a 500 °C . *Aerogels* de alumina e zircônio exibem grandes atividades catalíticas a baixas temperaturas. Tais atividades catalíticas foram atribuídas à alta difusividade efetiva do gás da reação nos poros do material nanoestruturado [80].

Entre os diferentes tipos de suportes utilizados na catálise heterogênea os materiais carbonosos atraem um interesse crescente devido à suas características específicas. Estas características incluem resistência a meios ácidos/básicos, à possibilidade de serem controlados até certos limites, a sua porosidade e superfície química e à facilidade de recuperação dos materiais metálicos utilizados resultando em um baixo impacto ambiental [81]. Materiais carbonosos em suas várias formas [82] apresentam alta resistência à temperatura e assim têm um grande potencial em aplicações catalíticas [79, 81, 84]. Os NTC podem funcionar como guias para moléculas entre as camadas de feixes de tubos ou mesmo por dentro deles. Nanotubos com pontas abertas tem mostrado materiais introduzidos em seu interior [83] Além de sua utilização como suporte, os NTC têm sido utilizados como catalisadores diretos para a decomposição de vários gases [84,

85]. Os dados da tabela 2 mostram que os nanotubos de carbono e os materiais carbonosos têm capacidade de melhorar a atividade catalítica.

Tabela 2\_ Atividade catalítica comparado com outros materiais carbonosos.

Catalisador	Reação	Resultados
Rh-NCPMs	Decomposição de NO [86]	Maior taxa de conversão do que o Rh-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	Hidrogenação do Cinnamaldehyde [87]	Uma taxa três vezes maior do que o carbono ativado por Rh
Pt-Nanofibras de Grafite	Reação n-hexen [88]	Maior seletividade do que o Pt/Si O <sub>2</sub>
	Oxidação do metanol [88]	Maior taxa do que o eletrodo de carbono tipo Pt- <i>vulcan</i>
Co-NCPMs	Dehidrogenação do ciclohexanol [89]	Maior atividade do que o carbono ativado por cobalto

### 2.5.2. Aditivos para Materiais Poliméricos

As propriedades excepcionais dos nanotubos de carbono têm motivado muitas pesquisas acerca das propriedades mecânicas de compósitos à base de nanotubos. Nesse sentido, a dispersão uniforme ao longo da matriz polimérica e a otimização tanto da solubilidade nanotubo/matriz como da adesão são parâmetros críticos. Em especial, a dispersão é um ponto crítico para o reforço de materiais poliméricos, uma vez que os NTC encontram-se comumente agrupados em feixes. Todavia, existem relatos de que a adição de pequenas porcentagens de NTC a

matrizes poliméricas como PVA (*Polyvinyl acetate*) levam a um aumento da ordem de 40% na tensão elástica e a um acréscimo de aproximadamente 25% na resistência à tração [90]. Em outras palavras, o desempenho dos materiais compósitos de nanotubos de carbono é cerca de 10 vezes melhor que o observado para compósitos das fibras de carbono convencionais, para uma mesma carga. Um ponto que chama a atenção é o desenvolvimento de técnicas que possibilitem um 'ancoramento' efetivo dos nanotubos à matriz polimérica. Nesse sentido, as modificações químicas dos nanotubos representam uma alternativa promissora.

### 2.5.3.

#### **Emissão de Campo a Partir de Nanotubos de Carbono**

Quando um campo elétrico de alta intensidade, da ordem de  $10^7$  V/cm é aplicado sobre uma superfície sólida com potencial elétrico negativo, os elétrons dentro do sólido são emitidos no vácuo pelo efeito de tunelamento quântico. Este fenômeno é denominado “emissão de elétrons por efeito de campo”. Campos elétricos de elevada intensidade podem ser obtidos nas pontas de agulhas finas condutoras já que a densidade de cargas aumenta nessas extremidades. No caso de nanotubos de carbono, o campo elétrico próximo das pontas necessário para emitir elétrons é da ordem de  $2-3 \cdot 10^7$  V/cm. Os nanotubos de carbono apresentam as seguintes propriedades que favorecem a emissão de elétrons de campo: (1) a relação comprimento/diâmetro é alta; (2) elevada estabilidade química; e (3) alta condutividade elétrica.

Superfícies emissoras de campo de nanotubos de carbono são relativamente fáceis de fabricar pela técnica de *print-screaming* e não se deterioram facilmente em um vácuo moderado ( $10^{-8}$  Torr). Estas são as vantagens sobre arranjos de pontas de molibdênio e tungstênio, as quais requerem pressões inferiores a  $10^{-10}$  Torr e são mais difíceis de produzir [91]. Os nanotubos fornecem uma emissão estável, grandes tempos de vida e baixos potenciais de emissão [92]. Densidades de correntes tão altas quanto  $4 \text{ A/cm}^2$  tem sido obtidas utilizando NTC, comparadas com os  $10 \text{ mA/cm}^2$  requeridos para a emissão de campo dos *displays* de painéis planos e é  $0,5 \text{ A/cm}^2$  maior que o requerido para o funcionamento dos tubos amplificadores de potência dos microondas [93].

Os displays de painéis planos são uns das aplicações mais promissoras dos nanotubos de carbono que estão sendo desenvolvidas pela indústria. Porém, eles são os mais complexos, pois requerem de uma eletrônica avançada, o desenvolvimento de emissores de fósforo de baixa voltagem, métodos para manter o vácuo requerido em grandes volumes, resistentes às altas temperaturas, e a eliminação de pixels faltantes. As vantagens dos nanotubos sobre os painéis de cristais líquidos são o baixo consumo de energia, o brilho elevado, o amplo ângulo de visão, uma resposta rápida e uma ampla faixa de trabalho em função da temperatura. Apesar do impressionante desenvolvimento nesta área, não se tem certeza de quando ou se os mostradores de painéis planos à base de NTC estarão comercialmente disponíveis, considerando o melhoramento simultâneo e o baixo custo dos displays de painéis planos à base de cristais líquidos e os emergentes displays orgânicos e poliméricos à base de diodos emissores de luz.

### 3 Produção de Nanotubos de Carbono

Os métodos a altas temperaturas, bem como os métodos de ablação por laser e o de deposição química por vapor, produzem nanotubos de carbono de alta qualidade estrutural, mas sua produtividade industrial é questionável e o custo do produto é elevado. Devido a isto muitas variações do método de CVD têm sido criadas, as quais são adequadas para a obtenção de uma grande produtividade industrial e a um baixo custo de produção. Dentre esses métodos destaca-se o método de crescimento por *Spray Pyrolysis* proposto por Kamalakaran et al. [94]. As maiores vantagens do *Spray Pyrolysis* são a relativamente baixa temperatura de deposição, temperaturas abaixo de 1000 °C, o aparato experimental simples e o relativamente alto grau de pureza do material obtido. Neste capítulo será descrito o método de crescimento de NTC por *Spray pyrolysis* e que foi por nós utilizado nesse trabalho.

#### 3.1. Método de Spray Pyrolysis

O crescimento de nanotubos pelo método de *Spray Pyrolysis* consiste na pirólise de ferroceno [ $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ] em uma solução de tolueno [ $\text{C}_7\text{H}_8$ ] ou em Benzilamina [ $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$ ] para a obtenção de nanotubos de carbono e nanotubos dopados com nitrogênio, respectivamente. Estes foram os reagentes utilizados por nós para a obtenção dos NTC. Além de ferroceno, o níqueloceno, o cobaltoceno e o composto organometálico  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  têm sido utilizados como precursores de nanopartículas catalisadoras, ao passo que outros solventes, tais como, acetileno, benzeno, xileno, mesitileno e n-hexeno atuam também como fontes adicionais de carbono [95].

O esquema de nosso sistema de produção de nanotubos de carbono por *Spray Pyrolysis* usado para as sínteses de nanotubos de carbono é mostrado na Figura 18.

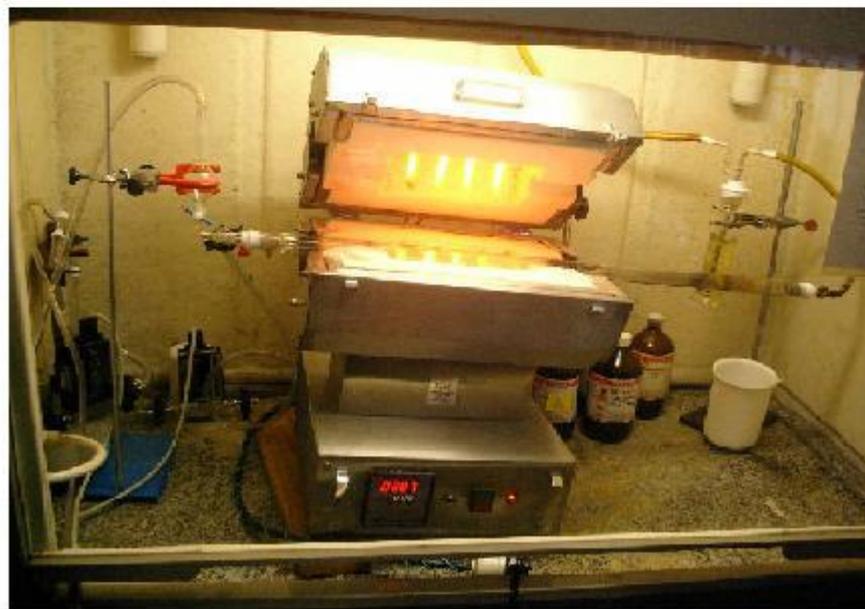
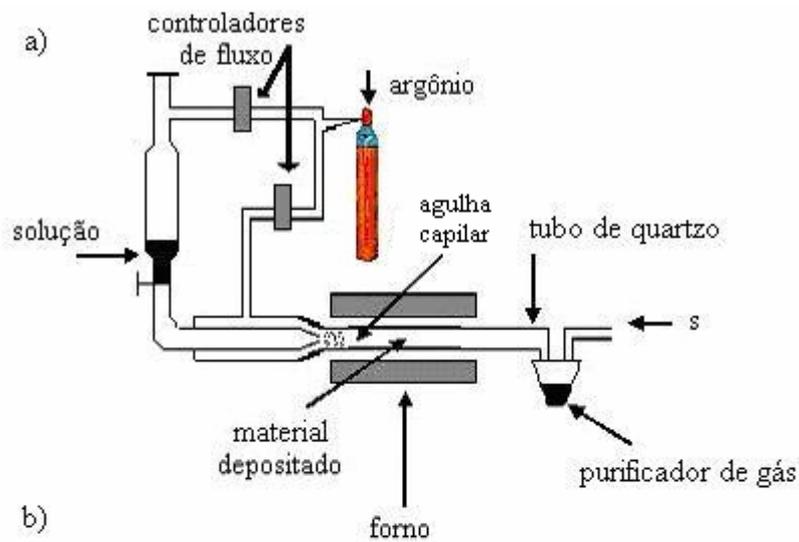


Figura 18\_a) Representação esquemática do aparato experimental de *Spray Pyrolysis*, e b) nosso sistema de crescimento.

Um dos componentes mais importantes de nosso sistema de crescimento é a agulha capilar. O esquema da agulha capilar é mostrado na Figura 19.

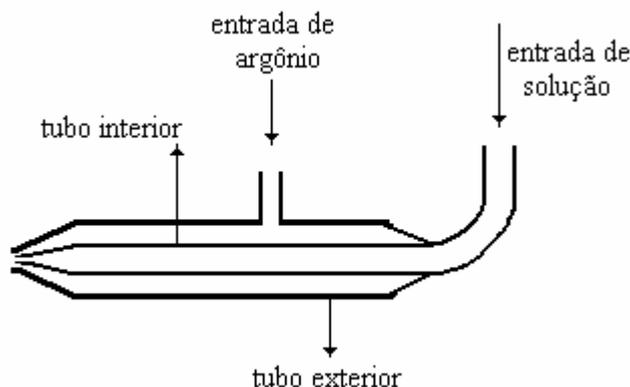


Figura 19\_ Representação esquemática da agulha capilar do aparato experimental de *Spray Pyrolysis*.

Esta consiste de um tubo interior de *pyrex* (para a capilaridade) de diâmetro de 0,55 mm e um tubo externo também de *pyrex* de 2 mm de diâmetro. Este tubo exterior é o encarregado de transportar o gás argônio ao redor do tubo interior da agulha e produzir a *pulverização* da solução de partida, influenciando determinantemente na velocidade de crescimento dos nanotubos e assim na formação ou não de carbono amorfo. O argônio também é utilizado para fazer pressão no recipiente que contém a solução, e determina em grande medida sua velocidade de fluxo. O tubo interior da agulha está unido por um de seus extremos ao recipiente da solução (ferroceno dissolvido em tolueno ou benzilamina). O outro extremo da agulha está unido a um tubo de quartzo (reator), o qual tem um diâmetro de 20 mm e está colocado em um forno elétrico de 250 mm de comprimento. O tubo de quartzo tem a função de substrato para o produto da reação o qual aparece devido à decomposição pirolítica dos reagentes de partida. O forno elétrico garante uma temperatura constante durante todo o processo de crescimento.

### 3.1.1. Procedimento Experimental

O recipiente da solução é preenchido com a solução de ferroceno em tolueno ou benzilamina a uma concentração determinada, ver Tabela 3.

Tabela 3\_ Condições experimentais de crescimento dos nanotubos de carbono.

Solvente	Temperatura ( °C )	Concentração de $Fe(C_5H_5)_2$ (% em peso)	Fluxo de Ar (sccm)	Fluxo de Solução (sccm)
Tolueno	850	1,5	1800	5
		2,0	1800	5
		2,3	1800	5
		2,9	1800	5
		3,5	1800	5
Benzilamina	850	2,0	1800	3
		8,0	1800	3

Primeiro através do tubo de quartzo se faz passar um fluxo de argônio para eliminar o oxigênio do reator, posteriormente este é esquentado à temperatura de 850°C por meio do forno. O fluxo da solução é controlado a um valor desejado de forma tal que o tempo de crescimento dure entre 2 e 10 min aproximadamente. A temperatura do forno é mantida por uns 10 min adicionais para dar um tratamento térmico ao produto final. O fluxo de argônio também é mantido a um valor de 80 sccm (*standard centimeter cubic per minute*) até o tubo de quartzo esfriar à temperatura ambiente de modo a evitar a presença de oxigênio, que pode causar defeitos indesejados nos NTC. O produto final é recolhido das paredes do tubo de quartzo como pode ser visto na Figura 20.

a)



b)



c)



Figura 20\_ a) Produto final do processo de crescimento de *Spray Pyrolysis* antes de ser retirado das paredes do tubo de quartzo. b) NTC após serem recolhidos do tubo de quartzo. c) Ampliação de umas das amostras.

Foram feitos muitos experimentos nos quais foi variada a taxa de fluxo da solução, bem como a concentração de ferroceno em tolueno ou benzilamina como é mostrado na Tabela 3. Na análise previamente feita da qualidade estrutural das amostras em função do fluxo de gás e de solução revelou que um fluxo de argônio para a “pulverização” da solução abaixo dos 1700 sccm (*Standard Cubic Centimeters per Minute*) faz que o produto final seja majoritariamente carbono amorfo. Encontrou-se o valor ótimo nos 1800 sccm. O fluxo da solução sempre se manteve entre os 3-5 sccm, não influenciando significativamente no produto final, motivo este pelo qual utilizamos estes valores.

Os nanotubos de carbono obtidos por este método são geralmente nanotubos de paredes múltiplas. Quando a benzilamina é utilizada como solvente nanotubos de carbono dopados com nitrogênio (CN<sub>x</sub>-NCPMs) são obtidos.

### **3.2. Mecanismos de Crescimento**

Muitos mecanismos têm sido propostos para a nucleação e crescimento dos nanotubos de carbono desde sua primeira síntese em 1991 [1]. Até o momento nenhum consenso foi alcançado, principalmente, porque as condições de síntese variam muito. Porém, alguns mecanismos têm maior aceitação e explicam grande parte das observações experimentais. As condições de crescimento pelo método de descarga por arco, ablação laser, CVD e *Spray Pyrolysis*, são diferentes e complexas, porém tais métodos apresentam alguns pontos em comum na preparação de nanotubos: i) metais de transição, terras raras ou uma mistura delas são utilizados em todas as técnicas como catalisadores; ii) a morfologia dos nanotubos produzidos pelas diversas técnicas é muito similar.

O crescimento de NCPMs pelo método de *Spray Pyrolysis* é um mecanismo assistido por catalisador no qual os catalisadores metálicos promovem a adsorção dissociativa e a desidrogenação de hidrocarbonetos, originando depósitos de carbono, por vezes de elevada cristalinidade, a temperaturas relativamente baixas e sem formação de quaisquer intermediários aromáticos policíclicos [96]. A

morfologia dos depósitos de carbono pode apresentar-se como filamentos com partículas metálicas associadas, em geral no topo, e às vezes ao longo do filamento. Nesse sentido, o mecanismo mais aceito é o da difusão do carbono na superfície e através do metal. Seriam as seguintes as etapas para a formação dos NCPMs: i) o hidrocarboneto é adsorvido e dissociado na superfície metálica, com formação de átomos de carbono adsorvidos; (ii) estes átomos de carbono podem dissolver-se e difundir-se através do metal, precipitando em regiões de crescimento preferencial, como as fronteiras de grão ou as interfaces metal-suporte. Desta forma, as partículas metálicas são destacadas da superfície e transportadas com os filamentos em crescimento, enquanto que a superfície ativa continua disponível para a reação já que o carbono não se acumula sobre ela; (iii) é também possível a nucleação à superfície, conduzindo à formação de filmes de carbono que efetivamente desativam o catalisador.

O tamanho da partícula determinará o diâmetro do tubo. Porém, quando a partícula metálica possui tamanho muito reduzido ( $\sim 1$  nm) NCPSs podem ser formado.

### **3.3.**

#### **Nanotubos de Carbono Decorados com Nanopartículas Metálicas**

Os nanotubos de carbono devido às suas características, estruturais, mecânicas e elétricas únicas são estudados intensamente para possíveis usos em muitos campos de interesse. A funcionalização dos nanotubos por meio da modificação da sua superfície com vários materiais amplia consideravelmente suas aplicações. Sua superfície pode ser modificada com metais, óxidos metálicos, moléculas orgânicas, polímeros, DNA, etc. Assim, métodos não covalentes de funcionalizações de sua superfície externa estão sendo desenvolvidos para não criar propriedades indesejadas na sua superfície e preservá-los para a formação de novas estruturas através da adsorção de arquiteturas organizadas. A função dos nanotubos de carbono como suporte é a de dispersar e estabilizar as nanopartículas metálicas. Comparando-lhes com o carbono ativado, mais utilizado, sua grande razão comprimento/diâmetro, grande área superficial e o fato de ser quimicamente inerte, fazem dos nanotubos de carbono um tipo prioritário de suporte catalisador em um futuro próximo.

Aqui será descrita a metodologia experimental para a síntese do nano compósito NCPMs-óxido de cobalto e CN<sub>x</sub>-NCPMs-óxido de cobalto, a qual se baseia em uma rota química para a obtenção do óxido de cobalto para sua posterior redução *in-situ* para cobalto metálico. Foram escolhidos dois processos para a preparação dos nanotubos, porém ambos utilizam o mesmo princípio que é baseado em reações químicas para a precipitação das partículas de óxido de cobalto. Aqui também se faz a descrição da linha experimental montada para a realização desta pesquisa.

### 3.3.1. Parte Experimental

No presente trabalho o método de deposição por *Spray Pyrolysis* foi utilizado para a síntese dos nanotubos de carbono, como foi discutido anteriormente. A decoração dos NTC foi feita por redução em hidrogênio do óxido de cobalto previamente formado através de um método simples descrito a seguir.

### 3.3.2. Reagentes

Durante esta pesquisa, diferentes reagentes foram utilizados. Na tabela 4, os reagentes utilizados são tabulados com suas especificações.

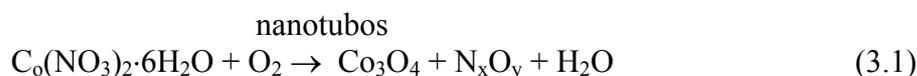
Tabela 4\_ Diversos reagentes empregados durante o processo de formação do nano compósito.

REAGENTES	PUREZA
Nitrato de cobalto	Acima de 99 % (Aldrich)
Acetona	Acima de 99 % (Aldrich)
Argônio	Acima de 99 % (White Martins)
Hidrogênio	Acima de 99 % (White Martins)

### 3.3.3.

#### Síntese de Nanotubos de Carbono Decorados com Cobalto

A preparação do óxido de cobalto misturado com nanotubos foi feito através de três processos (todos com 10 % em peso de nanotubos com respeito ao nitrato de cobalto). No processo 1 chamado de Co/NCPMs (10 % em peso) e Co/CNx-NCPMs (10 % em peso) é baseado no trabalho feito por Ayala et al. [97]. Neste processo o óxido de cobalto é formado mediante a desidratação do nitrato de cobalto em acetona. Os reagentes utilizados são o nitrato de cobalto hexahidratado ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) e a acetona ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ). A acetona foi utilizada como solvente fundamentalmente devido a que tanto o nitrato quanto os nanotubos são solúveis nela, bem como porque ela evapora rapidamente ao ser aquecida a temperaturas acima dos 373 K, sendo esta a razão principal para a escolha deste solvente. As quantidades são calculadas estequiometricamente para a formação da mistura nas porcentagens desejadas. O nitrato de cobalto é dissolvido em 10 ml de acetona até formar um líquido homogêneo para ser misturado com os nanotubos de carbono (NCPMs e CNx-NCPMs). Este líquido é colocado em ultra-som durante 10 min até a formação de uma pasta bem homogênea, depois esta é deixada evaporar por espaço de 24 horas. Posteriormente ela é aquecida a 573 K durante duas horas para promover a dissociação do nitrato de cobalto, a liberação de possíveis gases ( $\text{NO}/\text{NO}_2$ ) e a precipitação do óxido de cobalto correspondente ( $\text{Co}_3\text{O}_4$  como corroborado através da análise por difração de raios X). A pasta é aquecida até sua secagem e a consequente formação de um pó homogêneo. Este processo acontece através da seguinte oxidação (não balanceada):



A preparação do óxido de cobalto misturado com nanotubos através do processo 2 também chamado de  $\text{C}_0$ /NCPMs (10 % em peso) e  $\text{C}_0$ /CNx-NCPMs (10 % em peso) mantém os mesmos princípios do processo 1 só que agora não é utilizado solvente para a desidratação do nitrato de cobalto. Neste processo o nitrato de cobalto é aquecido até uma temperatura de aproximadamente 373 K formando-se uma solução que é misturada diretamente com os nanotubos.

nanotubos



Posteriormente esta mistura é aquecida a uma temperatura de 573 K durante duas horas até sua secagem e a conseqüente formação de um pó homogêneo (NTC + óxido de cobalto).

O terceiro processo é uma extensão do primeiro em que depois de ser homogeneizada, a pasta formada em ultra-som durante 10 min, é colocada em um agitador magnético durante uma hora para dispersar bem os nanotubos na solução de nitrato de cobalto agora dissolvida em 20 ml de acetona. Posteriormente esta solução é aquecida à temperatura de 573 K também durante duas horas para a formação de um pó homogêneo constituído por uma mistura de partículas de óxido de cobalto com nanotubos.

Uma vez realizada a etapa inicial de preparação da mistura homogênea de pó contendo (óxido de cobalto + NCPMs) ou (óxido de cobalto + CN<sub>x</sub>-NCPMs) as etapas restantes são comuns aos três métodos. Esta mistura de nanotubos com óxido de cobalto é colocada em uma atmosfera de hidrogênio e aquecida até a temperatura desejada para que ocorra preferencialmente a reação de redução do óxido de cobalto a Co. A reação de redução preferencial está mostrada abaixo e que segundo a literatura [98], acontece em dois estágios passando pelo CoO, então:



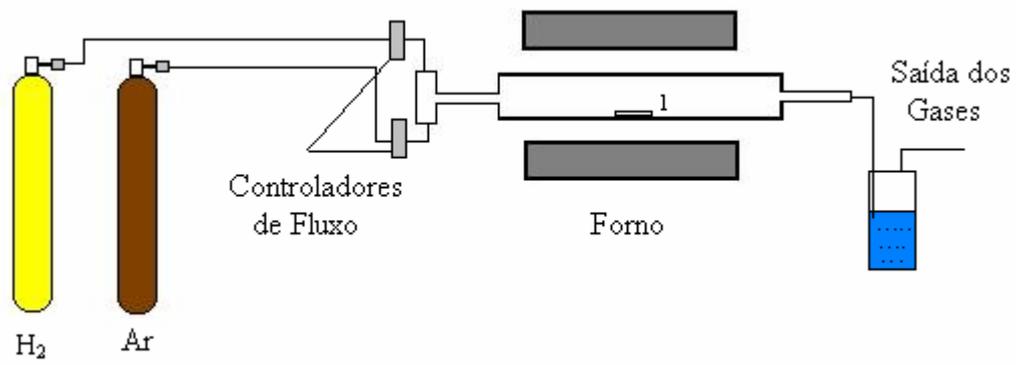
-----



Na redução foi utilizadas uma mistura de hidrogênio e argônio nas proporções de Ar 95 % e H<sub>2</sub> 5 %. Um fluxo máximo de 150 sccm (*Standard Cubic Centimeters per Minute*) para o argônio e de 100 sccm para o hidrogênio foram utilizados. Os efeitos da temperatura na reação de redução preferencial são determinados através da difração de raios X. O tempo de redução em atmosfera de H<sub>2</sub> foi de duas horas para os dois primeiros processos e de doze para o terceiro.

### **3.3.4. Linha Experimental**

O presente trabalho envolve a montagem de uma linha experimental, ver Figura 21, onde são realizadas todas as etapas da preparação dos nanotubos com partículas de cobalto tipo Co/NCPMs e Co/CN<sub>x</sub>-NCPMs. O mesmo conjunto também é utilizado para a reação de redução.



a)



b)



c)

Figura 21\_ Linha Experimental para o decorado dos NTC com cobalto. O 1 em a) é a barquinha de alumina onde são depositadas as amostras para serem reduzidas em ambiente de hidrogênio. b) e c) fotografias de nosso sistema experimental.

## 4 Resultados e Discussão

Depois da descoberta dos nanotubos de carbono, muitos esforços foram realizados no sentido de conhecer tais nanoestruturas. A caracterização é uma etapa importante para o desenvolvimento da área de nanotubos de carbono, uma vez que tais apresentam características estruturais singulares que podem influenciar nas propriedades eletrônicas, óticas e magnéticas (relação estrutura-propriedade). Logo conhecê-las e tentar controlá-las tornou-se uma necessidade. Neste capítulo será enfatizada a caracterização estrutural dos nanotubos de carbono, pois vão ser utilizados no decorado com nanopartículas de cobalto. Embora várias técnicas de caracterização tenham sido utilizadas para obter informações estruturais dos nanotubos, as principais são: microscopia eletrônica de transmissão (MET) e de varredura (MEV), a espectroscopia Raman e a difração de raios X (DRX).

### 4.1. Caracterização dos Nanotubos de Carbono por Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma ferramenta muito poderosa na caracterização de nanotubos de carbono, principalmente de NCPSs, pois permite uma determinação quase completa de parâmetros estruturais, tais como: os índices ( $n_1$ ,  $n_2$ ), diâmetro, quiralidade (ângulo quiral) [99], e informações sobre as imperfeições das amostras. Fônons ou vibrações da rede apresentam-se como uma sonda sensível da estrutura eletrônica dos NTC, devido ao acoplamento entre elétrons e fônons em condições de ressonância. A natureza eletrônica dos nanotubos, como por exemplo, o caráter metálico ou semicondutor, também pode ser obtida. Em nosso caso, utilizamos esta técnica para identificar em nossas amostras a presença de nanotubos de carbono, devido à rapidez com que a medida Raman é feita.

Durante o processo de espalhamento Raman, (i) um elétron é excitado desde a banda de valência à banda de condução pela absorção de um fóton, (ii) o elétron excitado é espalhado pela emissão (ou absorção) de fônons, e (iii) o elétron relaxa até a banda de valência emitindo um fóton.

O uso do efeito Raman ressonante aumentou substancialmente o poder desta ferramenta. A intensidade do pico Raman aumenta, quando a energia dos fótons incidentes ou espalhados é ressonante com uma transição eletrônica (que pode ser inter banda de um estado na banda de valência para um estado da banda de condução) no material. Medindo a intensidade da luz espalhada em função da frequência ganha ou perdida pela luz espalhada, obtemos uma medida exata das frequências dos fônons do material estudado, ver equação (4.1).

$$\vec{\nu} = \frac{1}{\lambda_{\text{incidente}}} - \frac{1}{\lambda_{\text{espalhado}}} \quad (4.1)$$

Nesta  $\vec{\nu}$  é a diferença energética entre os níveis vibracionais inicial e final ou o Raman Shift em número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ), e  $\lambda_{\text{incidente}}$  e  $\lambda_{\text{espalhado}}$  são os comprimentos de ondas (em cm) dos fótons incidentes e espalhados, respectivamente. As principais características do espectro Raman dos nanotubos de carbono são o modo de respiração radial (RBM)  $\sim 200 \text{ cm}^{-1}$  no qual todos os átomos vibram em fase na direção radial [99], os modos tangenciais de estiramento (TM)  $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$  que formam a banda G do espectro, e a banda D  $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ , atribuída à presença de estruturas desordenadas, como nanotubos defeituosos e carbono não cristalino. Além disso, a relação entre as áreas das bandas G e D, dada por  $(A_D/A_G)$ , bem como a relação entre suas intensidades  $(I_D/I_G)$  fornecem o chamado 'parâmetro de qualidade', e refletem a proporção de nanotubos perfeitos numa determinada amostra.

As amostras utilizadas para o estudo Raman foram amostras tipo aglomerados as quais contém cerca de mil nanotubos dentro da área da amostra a ser analisada. Mesmo que seja uma média da resposta Raman, muita informação importante está contida no espectro.

#### 4.1.1.

##### **Caracterização das Amostras Antes de ser Misturadas com Cobalto**

Consideremos o espectro da figura 22. A amostra é iluminada com um laser e a curva ilustra a distribuição espectral da luz espalhada. Consideraremos a mudança de frequência com respeito à frequência de excitação. Assim  $0 \text{ cm}^{-1}$  corresponde à luz espalhada com a mesma frequência do laser (espalhamento elástico-Rayleigh). A Figura mostra somente o espectro da luz espalhada com uma frequência que é menor que a frequência do laser. Esta parte do espectro é chamada espectro *Stokes* onde a perda de energia é devida à criação de fônons nos nanotubos. No espectro *anti-Stokes*, a energia ganha é devido à absorção de fônons excitados na amostra. Os espectros *Stokes* e *anti-Stokes* contém a mesma informação em frequência, sendo que a razão de intensidades entre o espectro *anti-Stokes* ao espectro *Stokes* é uma medida da temperatura na amostra.

O espectro Raman foi medido na Universidade de Trento, Italia, pelo professor Gino Mariotto e a energia de excitação foi de 2,54 eV, para comprimento de onda de 488 nm de um laser de argônio. Os nanotubos correspondem à amostra B obtida por Spray Pyrolysis a 2,3 % em peso de ferroceno diluído em tolueno.

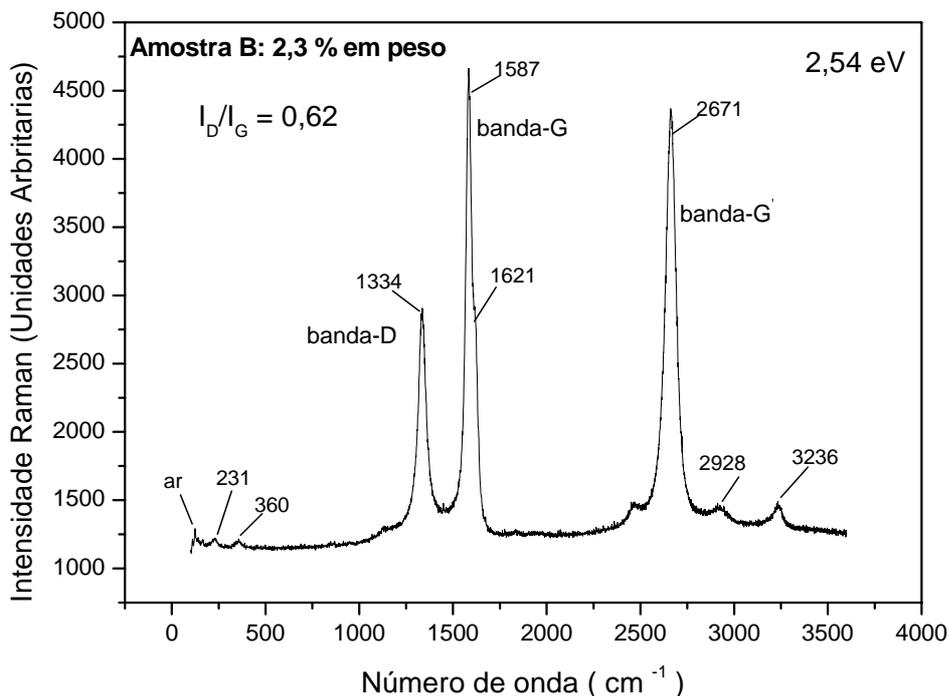


Figura 22\_ Espectro Raman da amostra B, feito com um laser de He-Ne, de energia de excitação de 2,54 eV (488 nm) na Universidade de Trento. Os números indicam os valores dos centros dos picos em unidades de  $\text{cm}^{-1}$ .

A estrutura geral do espectro destaca três picos muito distintos, o primeiro na região ao redor dos  $1300 \text{ cm}^{-1}$ , o segundo ao redor dos  $1600 \text{ cm}^{-1}$ , e o terceiro nas altas freqüências ao redor dos  $2600 \text{ cm}^{-1}$ . Correlacionado as freqüências do nosso espectro com os picos ativos mostrados por Dresselhaus et al. [99] podemos identificar esses picos imédiatamente. O pico de freqüência em  $1587 \text{ cm}^{-1}$  é chamado de banda G a qual faz referência a banda similar no espectro do grafite. O pico menos intenso em  $1334 \text{ cm}^{-1}$ , mas que é uma banda chamada D nos diz sobre a desordem no sistema. O pico no  $2671 \text{ cm}^{-1}$  é chamado de banda G'. Esta ultima banda e demais picos restantes de menores intensidades na região das altas freqüências, podem ser atribuídos tanto a *overtones* quanto à combinações de modos, isto é, a processos que envolvem dois ou mais fônons, a modos fundamentais de vibrações de pequena seção transversal, ou processos de dupla ressonância. Os outros picos poucos visíveis na região de baixas freqüências sobre

os  $200\text{ cm}^{-1}$  podem corresponder aos modos de respiração radial RBM, ver ampliação na Figura 23.

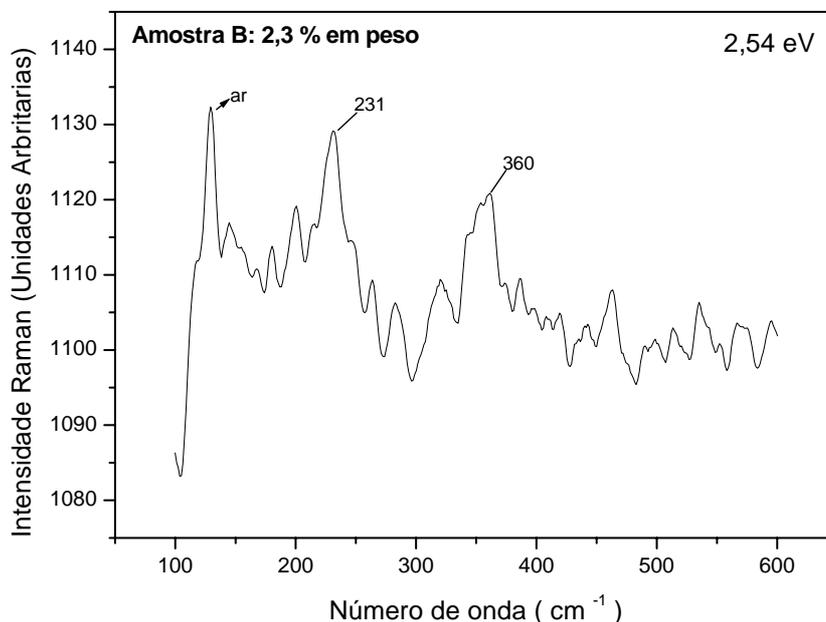


Figura 23\_ Região de baixas frequências do espectro Raman da amostra B, mostrando picos possivelmente correspondentes aos modos de respiração radial.

Estes só aparecem quando se tem NCPMs com diâmetros da ordem ou menores que os 2 nm [100], e que são uma prova fundamental na identificação de nanotubos em nossas amostras devido a que o grafite não apresenta picos nesta região do espectro. Estes possíveis picos correspondentes aos modos de respiração radial originados na região de baixas frequências estão aproximadamente entre um 6 ou 7 % deslocados respeito aos pico obtidos para os NCPSs. O qual pode ser possível devido às interações entre as diferentes camadas dos NCPMs. O diâmetro interior dos nanotubos no espectro Raman pode ser identificado utilizando a relação [101]  $\omega_{\text{RBM}} = 234/d_t + 10$ , onde  $d_t$  é o diâmetro de um NCPSs isolado e  $\omega_{\text{RBM}}$  a frequência do modo de respiração radial em numero de onda. Assim os picos correspondentes às frequências 231 e  $360\text{ cm}^{-1}$  estão associados aos nanotubos de diâmetros 1,05 e 0,66 nm respectivamente. Analisemos agora alguns

destes picos começando pelo correspondente à banda G o qual pode ser visto ampliado na Figura 24.

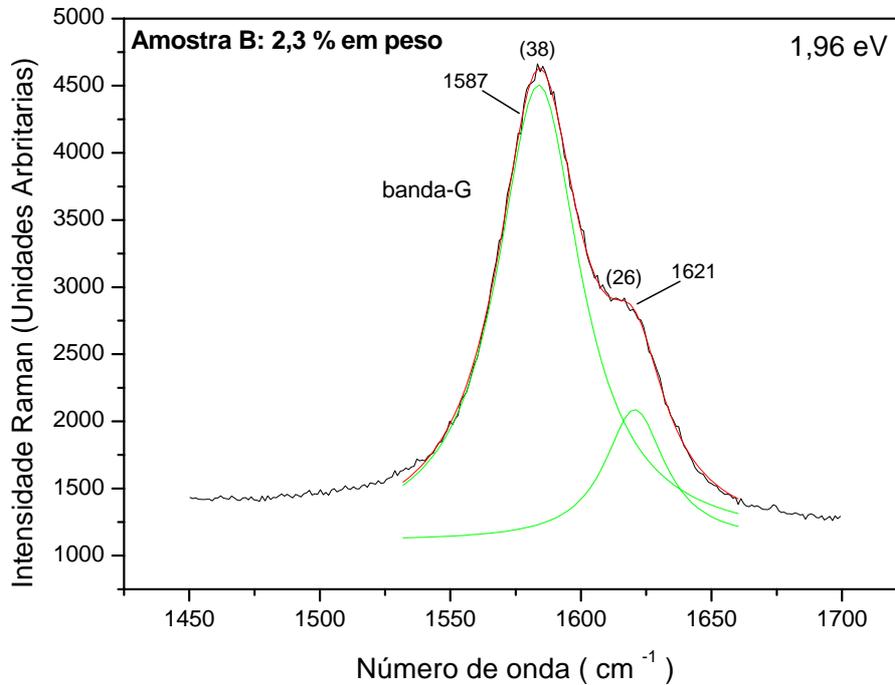


Figura 24\_ Banda G do espectro Raman da amostra B. O espectro pode ser decomposto em bandas utilizando a função de Lorentz.

Os processos Raman correspondentes a um simples fônon exibem um comportamento que pode ser descrito com uma Lorentziana dada pela seguinte equação.

$$I(\omega) = I_o + \frac{2A}{\pi} \cdot \frac{\Gamma}{4(\omega - \omega_c)^2 + \Gamma^2} \quad (4.1)$$

Aqui  $I(\omega)$  é a intensidade a energia  $\omega$ ,  $I_o$  é uma constante de deslocamento e  $\omega_c$ ,  $A$ , e  $\Gamma$ , o centro, a área e a largura máxima a média altura (*FWHM*) do pico respectivamente. Para cada pico o centro de energia  $\omega_c$  é indicado seguido pela largura  $\Gamma$  entre parêntesis, ambos em unidades de  $\text{cm}^{-1}$ . A concordância é excelente, pois esta banda está composta por dois picos correspondentes às

vibrações no plano ao longo do eixo do tubo para a frequência de  $1587\text{ cm}^{-1}$  e às vibrações no plano ao longo da direção da circunferência do tubo para a frequência de  $1621\text{ cm}^{-1}$  [99].

Após a banda G os picos mais intensos no espectro Raman da Figura 22  $1334$  e  $2671\text{ cm}^{-1}$ , são conhecidos como a banda D (enfatizando sua relação com a desordem na estrutura) e a banda  $G'$  (enfatizando que é uma propriedade intrínseca do grafite). A figura 25 mostra as bandas D e  $G'$  medidas na amostra B extraídas da figura 22.

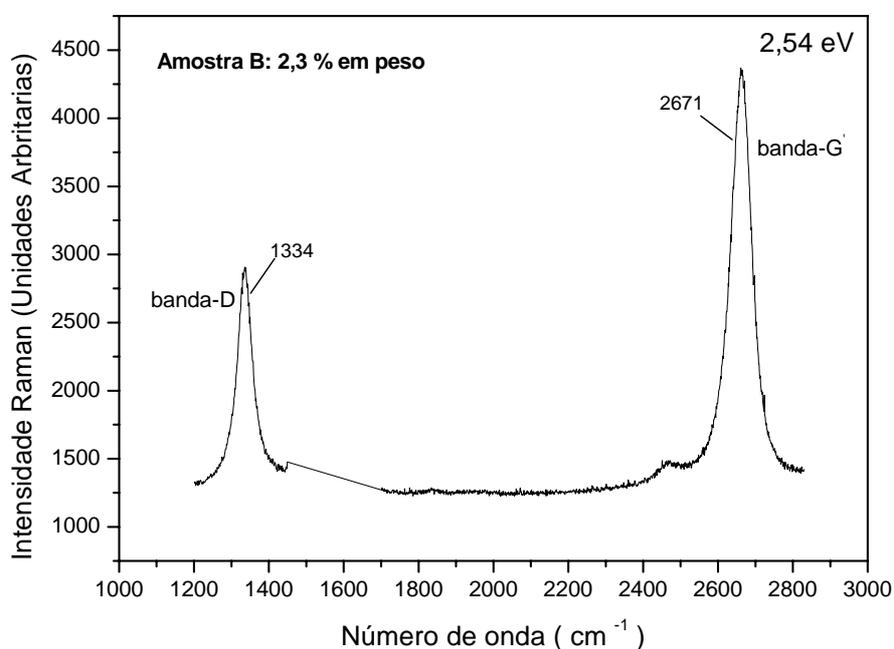


Figura 25\_ Raman espectro da banda D e  $G'$  da amostra B. Este mostra as intensidades relativas para ambas bandas. Na figura a banda G foi removida.

É importante lembrar que o grafite exibe uma banda ao redor da mesma energia encontrada para a amostra B, e a banda D é comumente encontrada em quase todos os carbonos com hibridização  $sp^2$  (a banda  $G'$  sempre é encontrada). A banda D nos nanotubos tem as mesmas propriedades que a banda D no grafite. Tem sido encontrado que a intensidade da banda D aumenta quando impurezas, vacâncias, grãos de fronteira ou se outros defeitos são introduzidos. A banda D

desaparece para cristais de grafite perfeitos. Estes fatos têm sido conhecidos por mais de 20 anos, mas foi recentemente que foi dada uma explicação satisfatória em termos de um processo de ressonância dupla [102]. É natural então assumir que o mesmo processo é também o responsável pela banda D em nanotubos de carbono, mesmo que os espectros de fônons e eletrônicos sejam diferentes. O processo de ressonância dupla é o seguinte: o fóton incidente gera ressonantemente um par elétron-buraco no nanotubo. O elétron (ou o buraco) é espalhado ressonantemente a outro ponto na zona de Brillouin por um fônon com momentum  $q \neq 0$  e energia  $\omega_q$ . Então o elétron é elasticamente espalhado por um defeito para um estado virtual com o mesmo momentum que tinha anteriormente antes de ser espalhado pelo fônon. Finalmente este recombina com o buraco e gera um fóton. Neste processo de ressonância dupla nós assumimos que através do espalhamento elástico por defeitos o elétron regressa ao ponto original no espaço de momento. Assim, o modelo também explica por que a intensidade da banda D aumenta com o aumento da desordem, e que a banda D pode ser utilizada como um valioso instrumento de caracterização. Porém, se em lugar de ter sido um defeito tivesse sido um fônon com momentum oposto  $-q$  que tivesse espalhado o elétron de regresso ao espaço  $k$ , este processo não requer de um defeito e o pico não dependeria da desordem. Realmente isto é o que observamos na banda  $G'$ . A intensidade  $I_{G'}$  não depende dos defeitos, e a razão  $I_D/I_{G'}$  é então uma medida de quanto forte é o espalhamento devido à desordem e assim uma medida da desordem na estrutura. A maioria dos autores utiliza a razão  $I_D/I_G$  como uma medida da desordem no sistema, mas em principio  $I_D/I_{G'}$  é uma medida melhor porque as duas bandas envolvem os mesmos fônons. Uma vantagem de utilizar  $I_D/I_{G'}$  como uma medida da desordem é que as bandas D e G estão bem próximas uma da outra. Assim nós temos utilizado o processo de ressonância dupla para descrever a origem das bandas D e  $G'$ , suas frequências, e sua dependência com a desordem. Agora nos modos restantes mais fracos do espectro Raman da Figura 22, só um é o que mais sobressai. O pico situado em  $3241\text{cm}^{-1}$  que é um *overtone* da banda G devido a que  $2\omega_G = 3174\text{cm}^{-1}$ .

Para proporcionar uma discussão mais completa das variadas características de um espectro geral Raman, é necessário incluir nos resultados das medições na mesma amostra a utilização de diferentes energias de excitação laser.

Agora analisaremos levemente o espectro das outras amostras começando com a obtida por Spray Pyrolysis a 1,5 % em peso de ferroceno em tolueno e cujo espectro geral se pode ver na Figura 26.

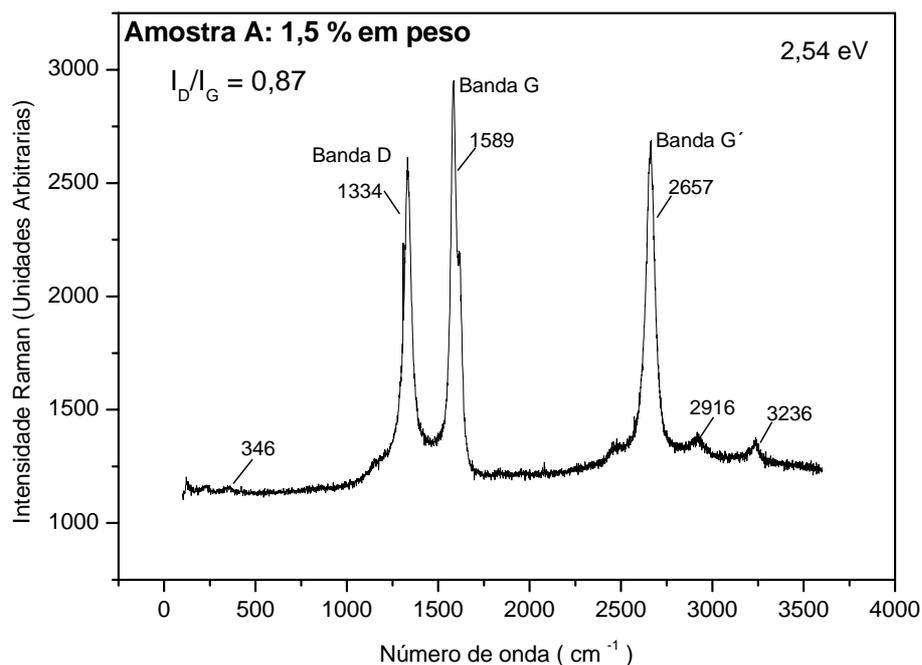


Figura 26\_ Espectro Raman da amostra A, feito com um laser de Ar, de energia de excitação de 2,54 eV (488 nm) na Universidade de Trento. Os números indicam os valores dos centros dos picos em unidades de  $\text{cm}^{-1}$ .

Nesta Figura 26 também podem ser identificado os picos característicos que distinguem a um NCPMs. A estrutura geral do espectro destaca três picos muito distintivos, o primeiro na região ao redor dos  $1300 \text{ cm}^{-1}$  exatamente situado em  $1334 \text{ cm}^{-1}$  correspondente á banda D, o segundo em  $1589 \text{ cm}^{-1}$  correspondente á banda G, e o terceiro nas altas frequências em  $2657 \text{ cm}^{-1}$ . Estes picos são iguais aos que aparecem no espectro Raman obtido da amostra B e correspondem a NCPMs. Somente resultando que a amostra B apresenta uma menor relação  $I_D/I_G$

= 0,62 por 0,87 para a amostra A resultando B de uma melhor qualidade estrutural.

As outras amostras foram caracterizadas na Universidade Federal de Rio Grande do Sul (UFRGS) pelo professor Marcos A. Zen Vasconcellos, utilizando um laser de He-Ne de energia de excitação de 1,96 eV (632,8 nm). Os espectros correspondentes às amostras C, D e E são mostrados nas Figuras 27, 28 e 29, nas quais igualmente podem ser identificadas estas amostras com nanotubos de carbono de paredes múltiplas. Todas apresentam bandas D e G bem definidas bem como a possível presença de modos de respiração radial na região de baixas frequências.

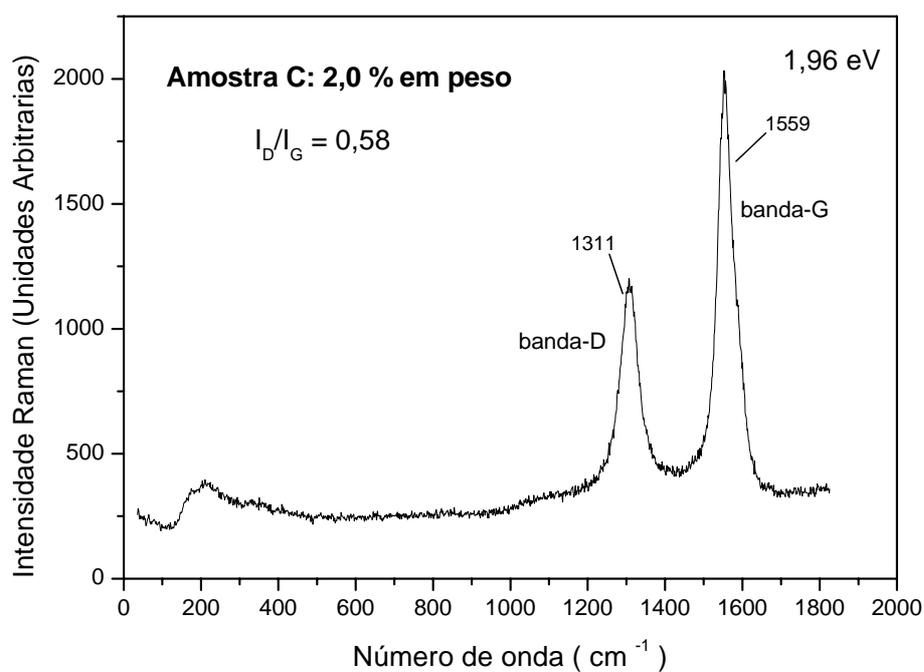


Figura 27\_Espectro Raman da amostra C, feito com um laser de He-Ne, de energia de excitação de 1,96 eV (632,8 nm) na UFRGS. Os números indicam os valores dos centros dos picos em unidades de cm<sup>-1</sup>.

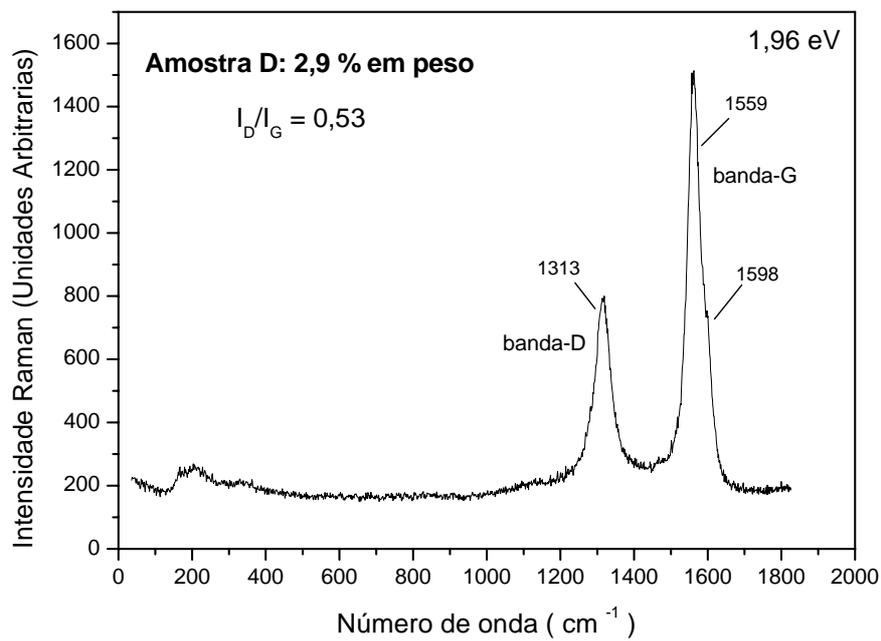


Figura 28\_Espectro Raman da amostra D, feito com um laser de He-Ne, de energia de excitação de 1,96 eV (632,8 nm) na UFRGS. Os números indicam os valores dos centros dos picos em unidades de cm<sup>-1</sup>.

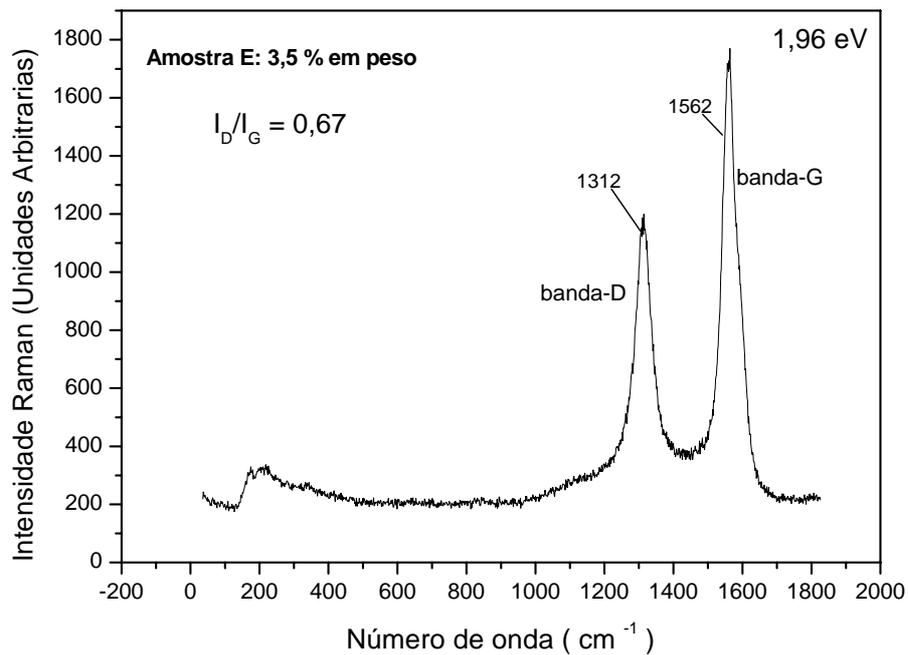


Figura 29\_Espectro Raman da amostra E, feito com um laser de He-Ne, de energia de excitação de 1,96 eV (632,8 nm) na UFRGS. Os números indicam os valores dos centros dos picos em unidades de cm<sup>-1</sup>.

Entre estas três últimas amostras obtidas utilizando a mesma energia de excitação laser se pode ver que as amostras C e D apresentam as melhores relações de intensidades  $I_D/I_G$ , 0,58 e 0,53 respectivamente. A figura 30 mostra as bandas G' destas amostras, se indicando os valores dos centros dos picos em número de onda.

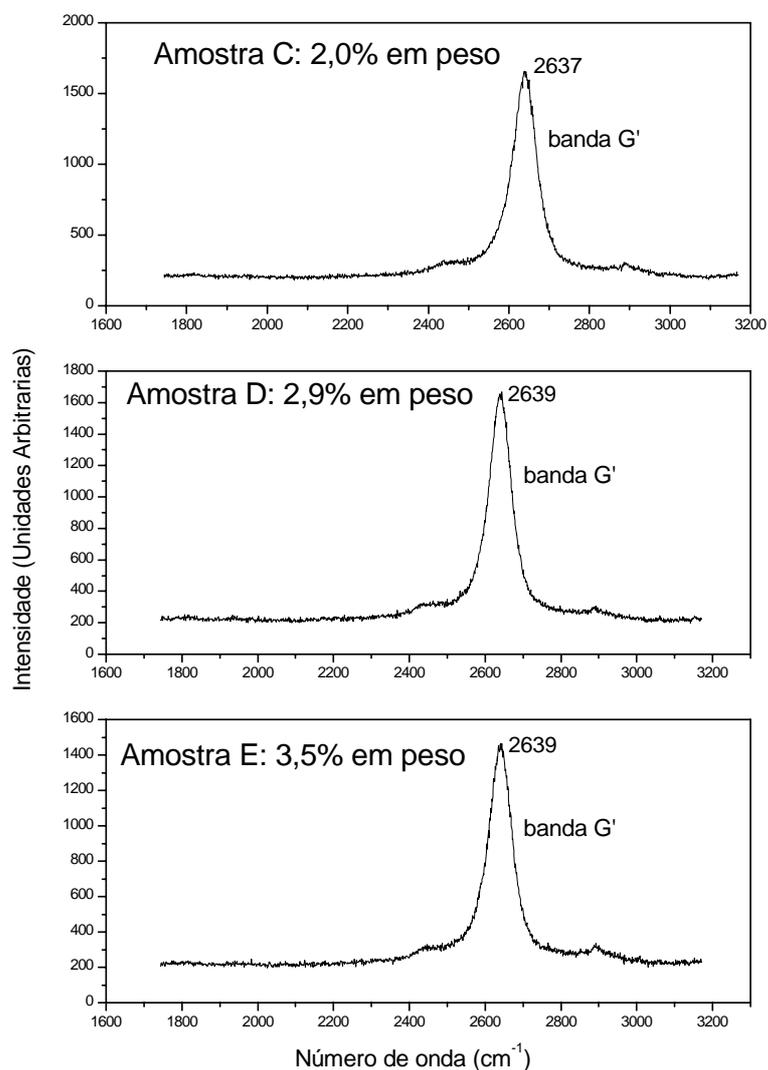


Figura 30\_ Espectros Raman das amostras C, D e E mostrando somente as bandas G', obtidas com a energia de excitação de 1.96 eV.

Na tabela 5 pode ser vista uma comparação entre as diferentes amostras no relacionado com a sua qualidade estrutural dado pelas relações entre as intensidades das bandas D, G, e G', bem como pela relação entre as áreas das bandas D e G.

Tabela 5\_ Comparação entre a relação entre as intensidades e áreas entre as diferentes amostras antes de ser misturadas com cobalto.

Amostra	Concentração (% em peso)	$I_D/I_G$	$I_D/I_G'$	$A_D/A_G$	$E_{laser}$ (eV)
A	1,5	0,87	0,96	0,68	2,54
B	2,3	0,62	0,66	0,47	2,54
C	2,0	0,58	-	0,54	1,96
D	2,9	0,53	-	0,45	1,96
E	3,5	0,67	-	0,54	1,96

Desta caracterização se pode apreciar que as melhores amostras tanto pela relação entre as áreas quanto pela relação entre as intensidades são B, C e D mesmo o laser utilizado foi diferente. Estas apresentam uma concentração de ferroceno em tolueno ao parecer a ótima entre 2,0-2,9 % em peso. Com esta análise é possível ter certeza da presença de nanotubos de carbono de paredes múltiplas em nossas amostras.

#### 4.2.

#### **Caracterização dos Nanotubos de Carbono Antes de ser Decorados com Cobalto por Microscopia de Transmissão**

Na caracterização dos nanotubos de carbono a técnica de escolha é a microscopia eletrônica de transmissão (MET). Esta técnica tem se revelado fundamental no estudo da morfologia dos NTC, bem como na detecção de partículas metálicas incorporadas. Nesse trabalho, empregamos a técnica para confirmar a presença de nanotubos de carbono previamente identificados por Espectroscopia Raman e detectar as nanopartículas de cobalto adsorvidas à superfície dos nanotubos após o processo de decorado.

Na Figura 31 é mostrada uma fotografia obtida por MET da amostra B obtida ao 2,3 % em peso de ferroceno em tolueno. Esta foi previamente caracterizada por Raman indicando a presença de NTC. As medições foram feitas

no *Leibniz Institute for Solid State and Materials Research Dresden (IFW-Dresden)*, na Alemanha pela estudante de doutorado Paola Ayala.

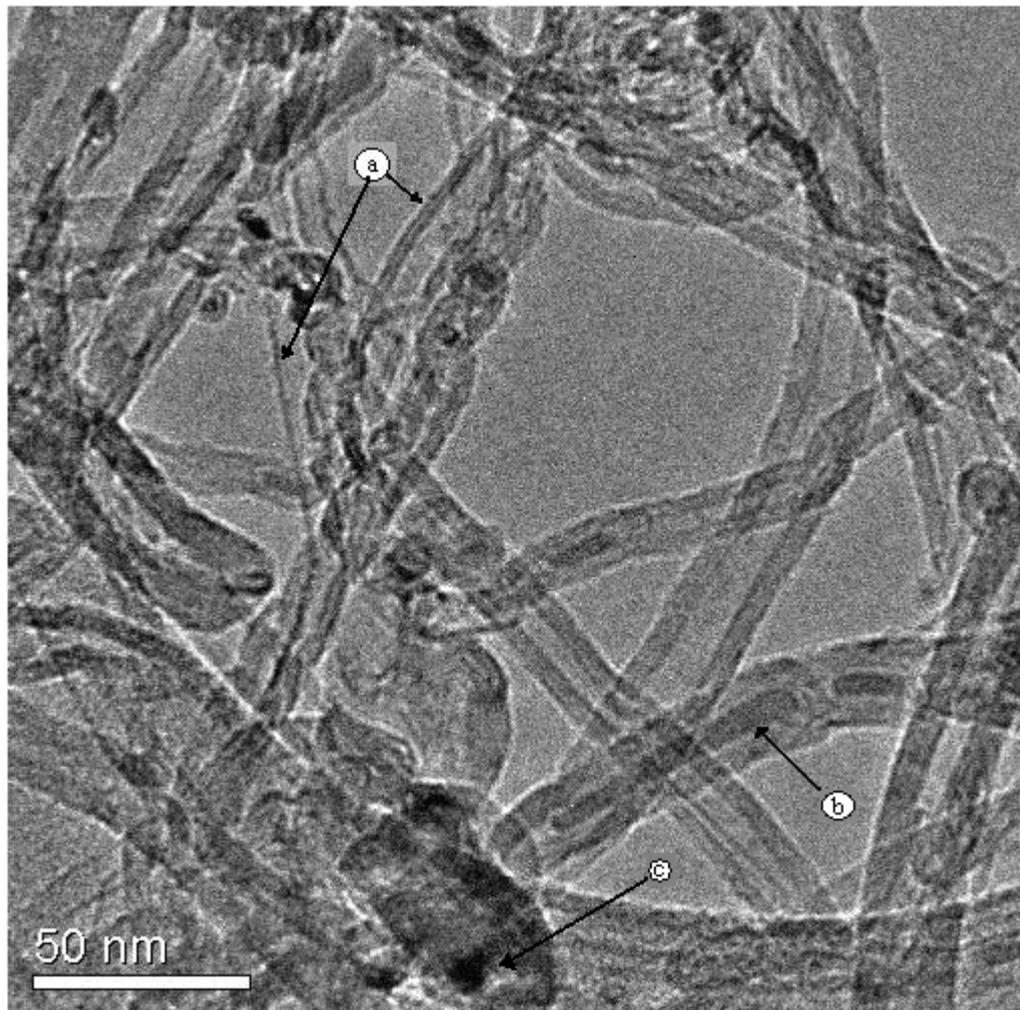


Figura 31\_ Micrografia MET mostrando arranjos de NCPMs da amostra B antes analisada por Raman. (a) Presença de NCPMs de diâmetro interior do ordem ou menor dos 2 nm. (b) material encapsulado dentro dos nanotubos.

Nesta amostra se pode ver a presença de NCPMs de diâmetros pequenos como os assinalados com a letra a, possivelmente responsáveis pela presença dos modos de respiração radial, picos na região de baixas frequências no espectro Raman, dos quais foram calculados diâmetros ao redor de 1 nm. Um aspecto muito interessante dos nanotubos é sua cavidade central, a qual pode ser preenchida por átomos ou moléculas, gerando-se assim uma nova classe de compostos nanoestruturados. Estas cavidades compridas podem ser utilizadas como moldes para nanoestruturas alongadas. O preenchimento dos nanotubos de

carbono é um processo que acontece simultaneamente com a sua síntese, e até agora resulta difícil separar ambos processos para se ter um controle sobre eles. Entretanto, o enchimento controlado dos nanotubos pode acontecer depois da síntese com métodos específicos [103]. Nesse caso é necessário primeiro abrir os extremos dos tubos, pois geralmente, eles são sintetizados com extremos fechados, a seguir forçar seu enchimento. Em nosso caso alguns tubos foram preenchidos diretamente durante o processo da síntese, como se pode observar na Figura 31 marcado com a letra b se deu de modo descontínuo. Nesse caso observamos que o enchimento do material ao longo do tubo. No presente trabalho não foi realizada a caracterização estrutural do material encapsulado. Outra característica a destacar é a presença de algumas partículas de ferro nas pontas dos NTC, devido ao fato de que o Fe foi o material utilizado como catalisador. Na Figura 32 se pode observar outra micrografia MET da amostra B.

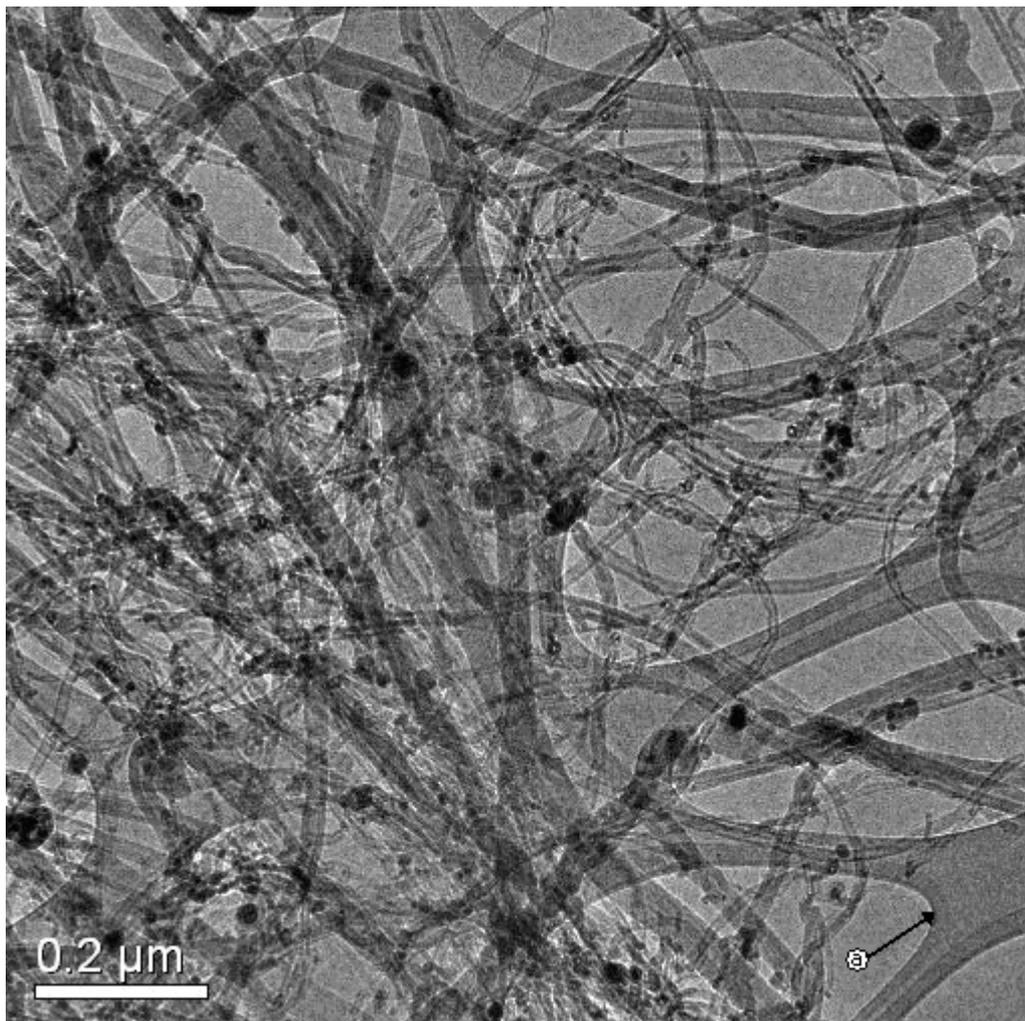


Figura 32\_ Micrografia MET mostrando arranjos de NCPMs da amostra B. Esta imagem mostra NCPMs de diferentes diâmetros bem como nanopartículas de ferro, material utilizado como catalisador. A letra a mostra a grade usada no MET.

Nesta se pode apreciar que está constituída de muitos NCPMs de diferentes diâmetros, bem como de partículas de ferro do material utilizado como catalisador. A letra a nesta figura mostra parte da grade utilizada para a preparação da amostra para o MET.

Na figura 33 é mostrada uma imagem MET da amostra A obtida ao 1,5 % em peso de ferroceno em tolueno, nesta é possível observar que além de NCPMs de diferentes diâmetros temos uma grande aglomeração de nanopartículas metálicas do material usado como catalisador devido a uma supersaturação do carbono sobre elas interrompendo assim com o processo de crescimento dos nanotubos. Isto reafirma que as melhores concentrações para o crescimento estão entre 2,0-2,9 %, como já foi visto por Raman.

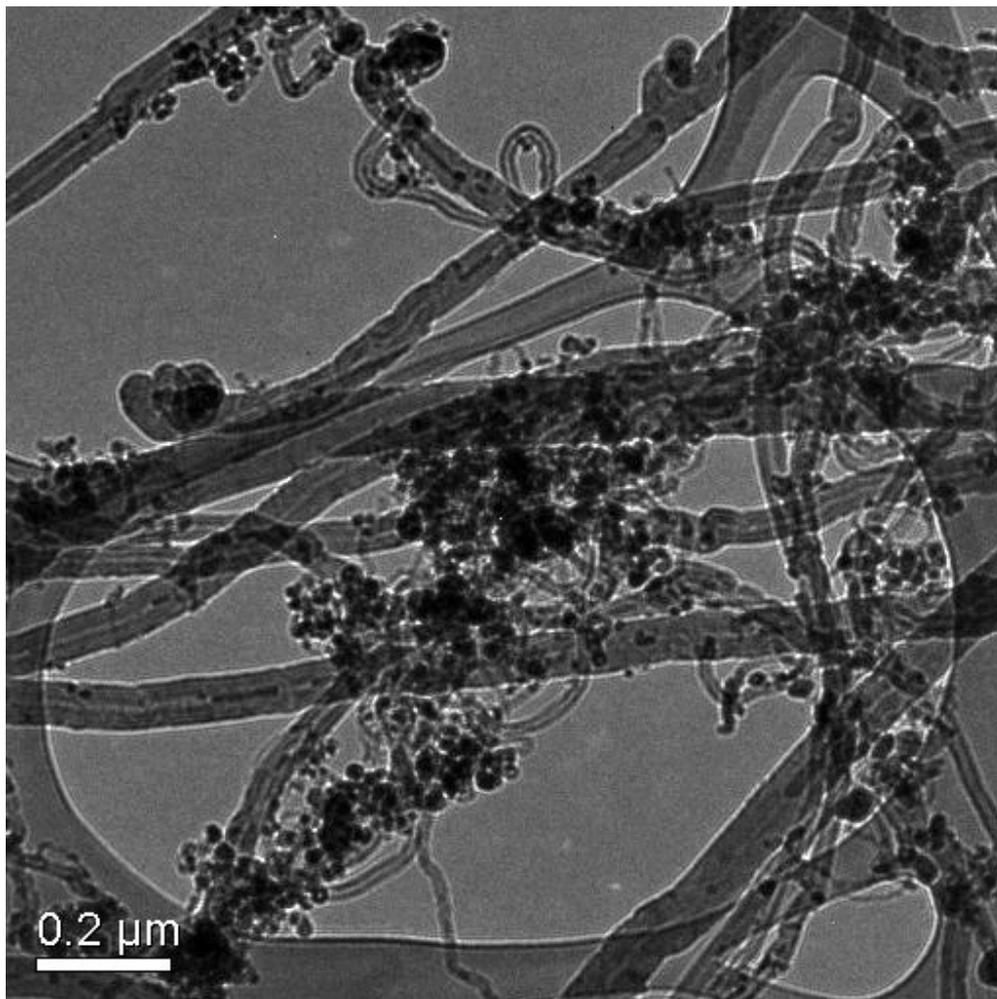


Figura 33\_Micrografia MET mostrando NCPMs da amostra A. Nesta pode-se apreciar um aumento significativo das partículas catalisadoras devido a uma possível supersaturação de carbono sobre elas.

A dopagem dos NTC com outros elementos químicos podia ser uma forma particularmente interessante para otimizar algumas de suas propriedades. As propriedades eletrônicas dos NTC, como foi visto, variam entre semicondutores e metálicas, dependendo de sua helicidade. Porém, foi encontrado que os NTC dopados com nitrogênio (CNx) são geralmente condutores metálicos, independentemente do diâmetro, helicidade, e o número de camadas nos tubos [104]. A incorporação do nitrogênio nos NTC não é uma tarefa fácil de empreender. Nas primeiras tentativas só poucas quantidades de nitrogênio foram incorporadas em NCPMs [105]. Até o presente o conteúdo de nitrogênio em nanotubos tipo CNx está entre  $x = 0,002$  e  $x = 0,09$  [106]. O uso de CNx-NCPMs

neste trabalho tem por objetivo diversificar os nanotubos a serem decorados com cobalto, já que no caso de partículas de Ni [97], eles revelaram um arranjo mais homogêneo dessas partículas.

A Figura 34 mostra uma imagem obtida por TEM da amostra crescida ao 2 % em peso de ferroceno em benzilamina. Esta mostra que o produto obtido está constituído de vários micrômetros de CN<sub>x</sub>-NCPMs alinhados com um alto grau de pureza. Na imagem mostrada na Figura 35 também da mesma amostra se pode ver que estes nanotubos apresentam majoritariamente uma morfologia regularmente compartimentalizada tipo bambu, com diâmetros aproximadamente entre 20-60 nm. Uma característica que se pode apreciar tanto na Figura 34 quanto na Figura 35 é a presença de partículas de ferro encapsuladas em alguns compartimentos dos nanotubos bem como em algumas pontas possivelmente encerradas durante o processo de crescimento. Já na imagem mostrada na Figura 36 da amostra crescida ao 8 % em peso de ferroceno em benzilamina se pode apreciar que não mostrou quase nenhum nanotubo, pois o brusco aumento da concentração impediu o crescimento destes devido a uma supersaturação sobre o material catalisador. Com os números 1 e 2 estão assinalados dois tubos saindo de um aglomerado de partículas catalisadoras. O objetivo foi encontrar os níveis adequados de variação da concentração de ferroceno em benzilamina, para a produção de tubos de uma ótima qualidade estrutural.

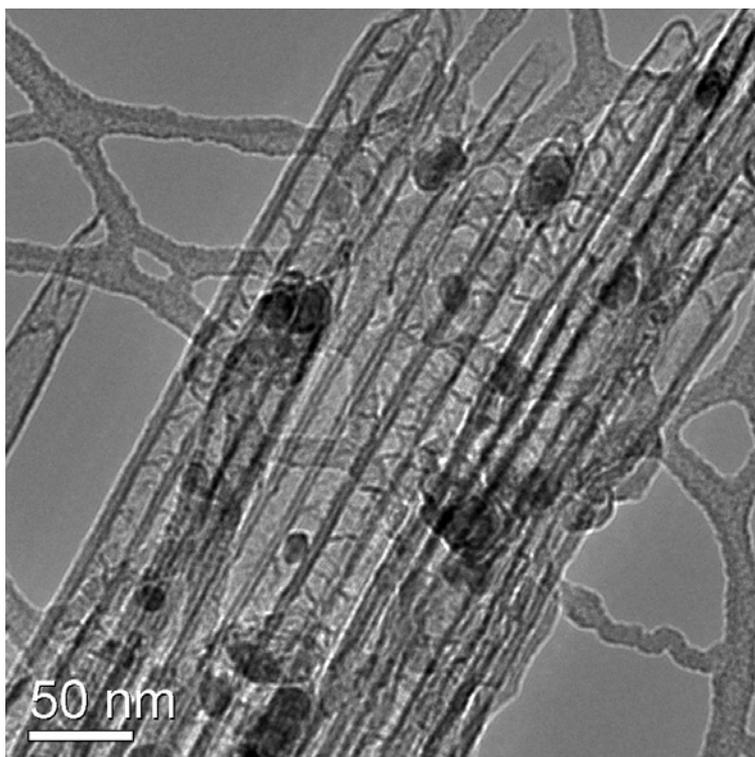


Figura 34 \_ Micrografia MET mostrando nanotubos de carbono alinhados obtidos utilizando como solvente benzilamina da amostra obtida ao 2 % em peso.

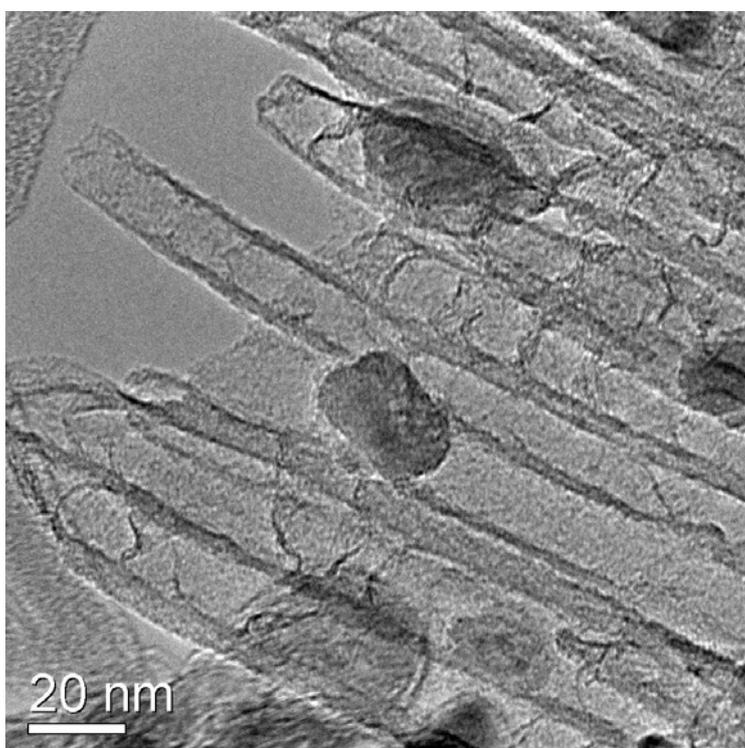


Figura 35\_ Micrografia MET de CN<sub>x</sub>-NCPMs alinhados mostrando uma morfologia compartimentalizada tipo bambu, com partículas de ferro encapsuladas dentro durante o processo de crescimento, da amostra obtida ao 2 % em peso.

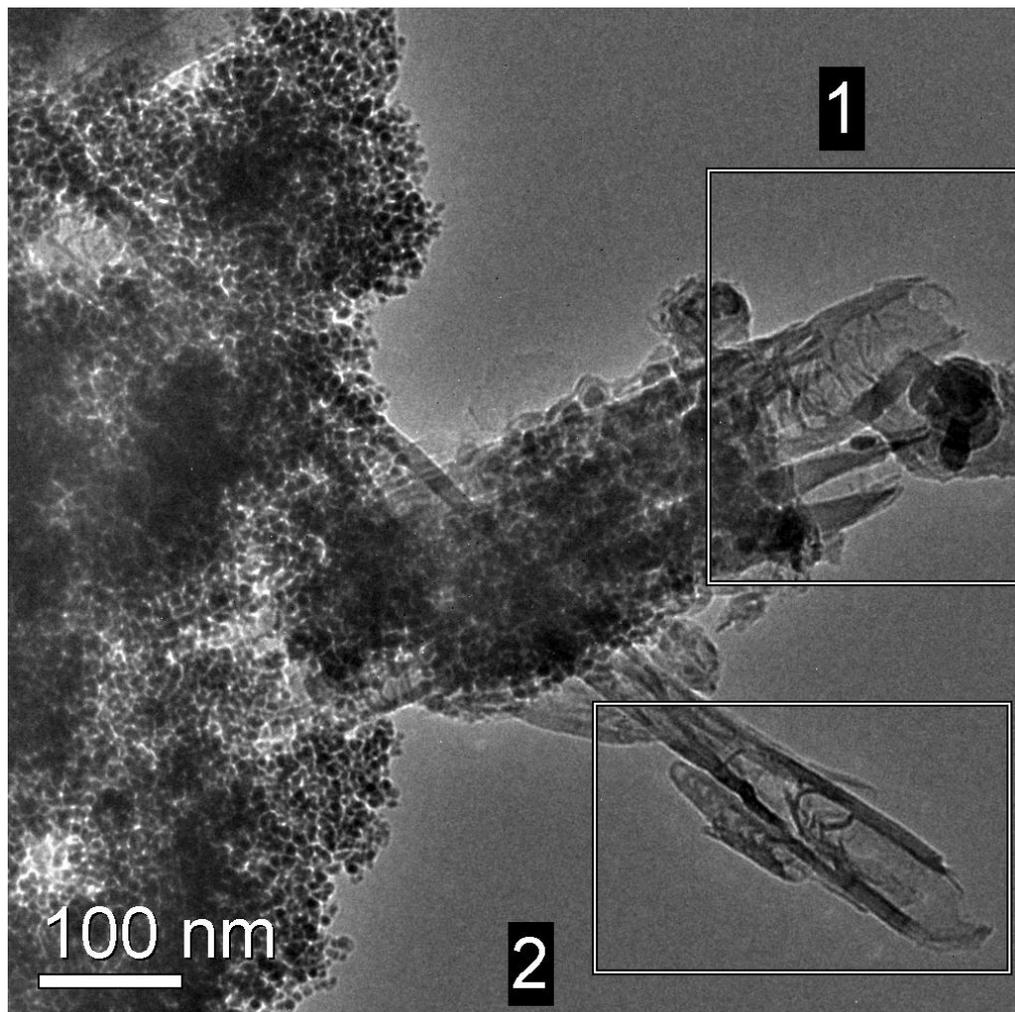


Figura 36\_ Micrografia MET da amostra obtida ao 8 % em peso usando como solvente benzilamina. A aglomeração do catalisador impede o crescimento dos tubos.

#### 4.3. Caracterização dos Nanotubos de Carbono Decorados com Cobalto por Difração de Raios X

A difração de Raios X é bastante aplicada no estudo de nanotubos de carbono de múltiplas camadas. Nesta técnica, geralmente, muitos tubos podem ser “observados” ao mesmo tempo, com orientações variadas em relação à direção da radiação incidente. Isto significa que perfis de difração tipo pó são obtidos. Os nanotubos em uma amostra podem possuir diferentes diâmetros e quiralidades e, ainda, apresentarem diferentes números de camadas gráficas. Como resultado, somente uma caracterização média da amostra poderá ser obtida por tal técnica.

Em nosso caso, entretanto, ela foi utilizada somente para identificar as possíveis fases de óxido de cobalto presentes em nossas amostras após terem sido misturadas com o nitrato de cobalto e aquecidas a uma temperatura de 573 K durante duas horas.

A Figura 37 mostra um difratograma da amostra B após ter sido misturada com o nitrato de cobalto a 10 % em peso. Esta medição foi feita no Laboratório de Difração de Raios-X (LDRX) do Departamento de Ciências dos Materiais e Metalurgia (DCMM) da PUC-Rio. Nesta é possível observar os picos de difração devido a diferentes planos cristalográficos correspondentes à fase  $\text{Co}_3\text{O}_4$  do óxido de cobalto. Para a identificação dos planos cristalográficos foi tomada como referência a radiação  $\text{CuK}\alpha_1$   $\lambda = 1,540598$  (*International Centre for Diffraction Data*). Posteriormente esta amostra vai ser reduzida em atmosfera de hidrogênio para a formação do cobalto e assim a possível decoração da superfície dos nanotubos.

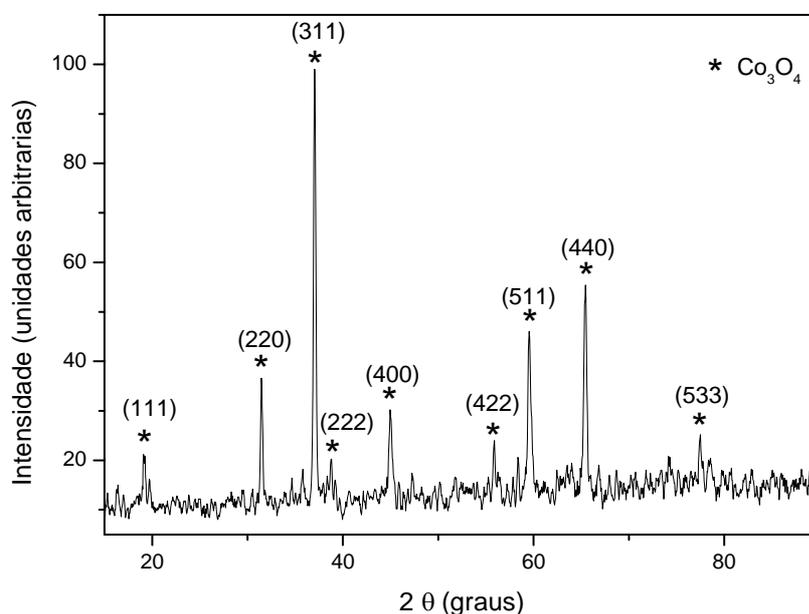


Figura 37 \_Difratograma da amostra B após ter sido misturada com o nitrato de cobalto e aquecida a uma temperatura de 573 K para permitir a formação do óxido de cobalto. Estão indicados os planos cristalográficos correspondentes à fase  $\text{Co}_3\text{O}_4$  do óxido de cobalto.

#### 4.4.

#### **Caracterização das Amostras com Espectroscopia Raman Após Terem sido Misturadas com Cobalto e Reduzidas em Ambiente de Hidrogênio**

Na figura 38 está mostrado o espectro Raman da amostra B após esta ter sido reduzida em ambiente de hidrogênio. A porcentagem de nitrato de cobalto na amostra foi do 10 % em peso e foi preparada através do processo 2. Esta apresenta os picos característicos correspondentes a NCPMs (Figura 22) com quase as mesmas relações de intensidades das bandas  $I_D/I_G$  (0,62 antes e 0,65 após ter sido misturada com o nitrato de cobalto) . A banda D aparece na frequência de  $1313\text{ cm}^{-1}$  enquanto que a G nos  $1559\text{ cm}^{-1}$ . Além destes picos o mais interessante nesta figura são os picos adicionais na região de baixas frequências que correspondem a uma fase residual do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  presente na amostra [107]. Isto pode ser devido a uma redução incompleta ou à oxidação quando a amostra é exposta ao ar. Como pode ser visto na Figura 39. Estes picos correspondem aos diferentes modos ativos de vibração do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [108]. Em nossas amostras têm um pequeno deslocamento na posição das bandas com relação à posição apresentado na literatura [108].

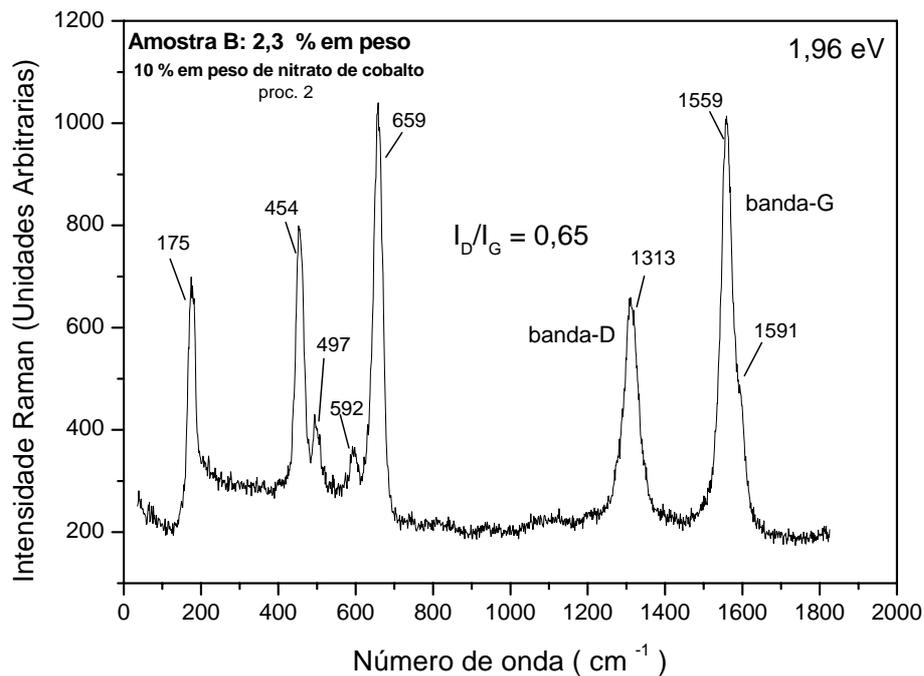


Figura 38\_ Espectro Raman da amostra B após esta ter sido misturada com o nitrato de cobalto (10 % em peso) e ser reduzida em ambiente de hidrogênio durante duas horas. O espectro aponta tanto os picos correspondente a NCPMs quanto os correspondentes à fase  $\text{Co}_3\text{O}_4$  do óxido de cobalto na região de baixas frequências.

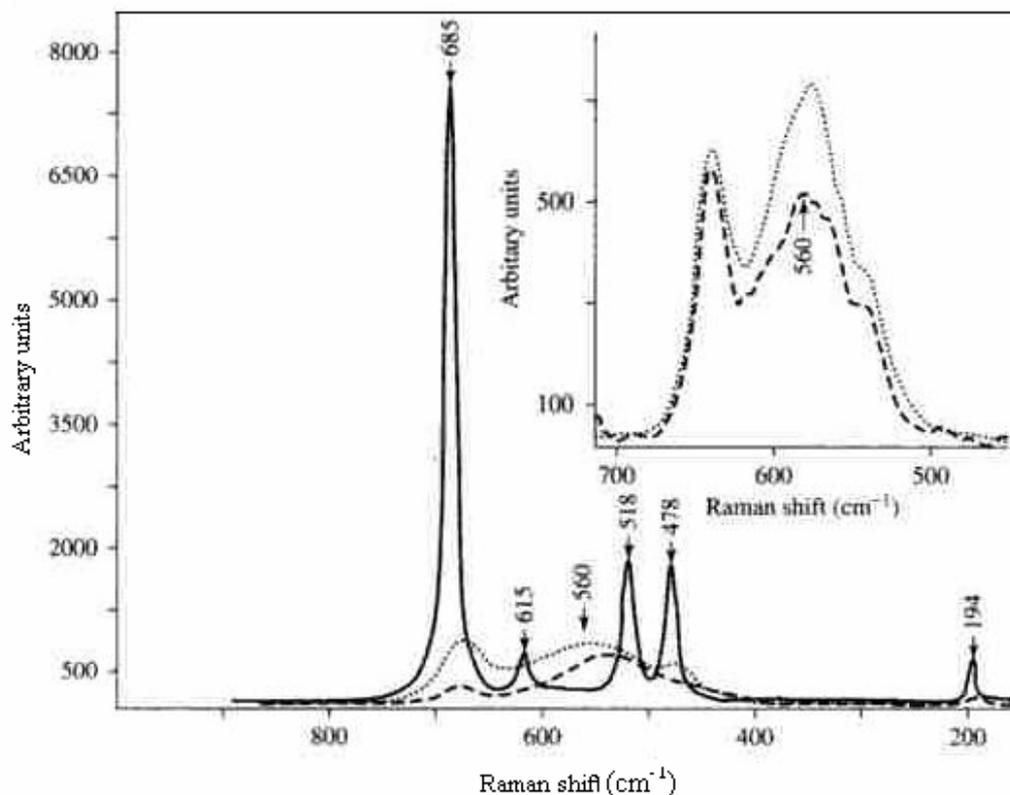


Figura 39\_ Espectro Raman do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (linhas sólidas) e do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  reduzido in  $\text{H}_2$  a 627 K (linhas de pontos). As bandas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  desaparecem devido à redução, dando novas bandas, provavelmente caracterizando fases amorfas do óxido de cobalto. O espectro foi tomado à temperatura ambiente depois de que as amostras foram passivadas [107].

Na Figura 40 se pode ver mais um espectro Raman da amostra B após estas ter sido misturada com cobalto através do mesmo processo 2. Esta apresenta o mesmo comportamento visto na Figura 38, mas agora se vê uma diminuição nos picos correspondentes à fase do óxido de cobalto, possivelmente devido a uma melhor redução na amostra pois diminui a intensidade dos picos correspondentes à fase  $\text{Co}_3\text{O}_4$  do óxido de cobalto. A relação entre as intensidades das bandas D e G  $I_D/I_G$  aumenta (0,62 antes e 0,89 após ter sido misturada com o nitrato de cobalto) mostrando assim uma estrutura mais desordenada possivelmente devido à presença do cobalto na estrutura dos nanotubos. Já na Figura 41 no espectro Raman da Amostra B misturada através do processo 1 pode ser visto uma grande melhoria tanto na qualidade estrutural da amostra quanto no processo de redução devido à diminuição quase completa dos picos correspondentes ao  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . A

relação entre as intensidades das bandas  $I_D/I_G$  aumenta somente de 0,62 para 0,64.

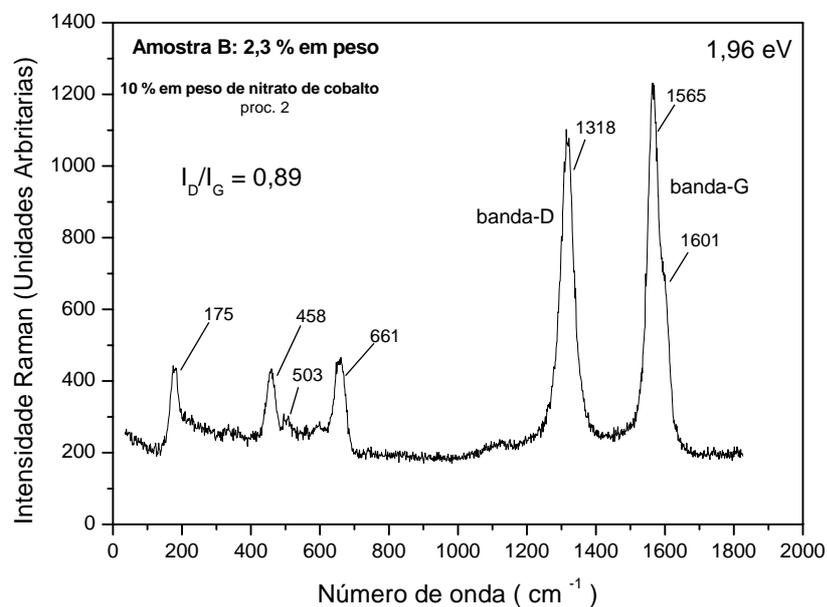


Figura 40\_Espectro Raman da amostra B após esta ter sido misturada com o nitrato de cobalto (10 % em peso) e ser reduzida em ambiente de hidrogênio durante duas horas. Esta apresenta uma melhoria no processo de redução devido à diminuição dos picos correspondentes à fase  $\text{Co}_3\text{O}_4$  do óxido de cobalto.

A diferença entre os processos 1 e 2 de mistura dos NTC com o nitrato de cobalto influencia determinantemente a qualidade final do decorado das paredes exteriores dos nanotubos. Isto pode ser devido à diferença de concentrações de cobalto nas amostras antes e depois da redução em atmosfera de hidrogênio.

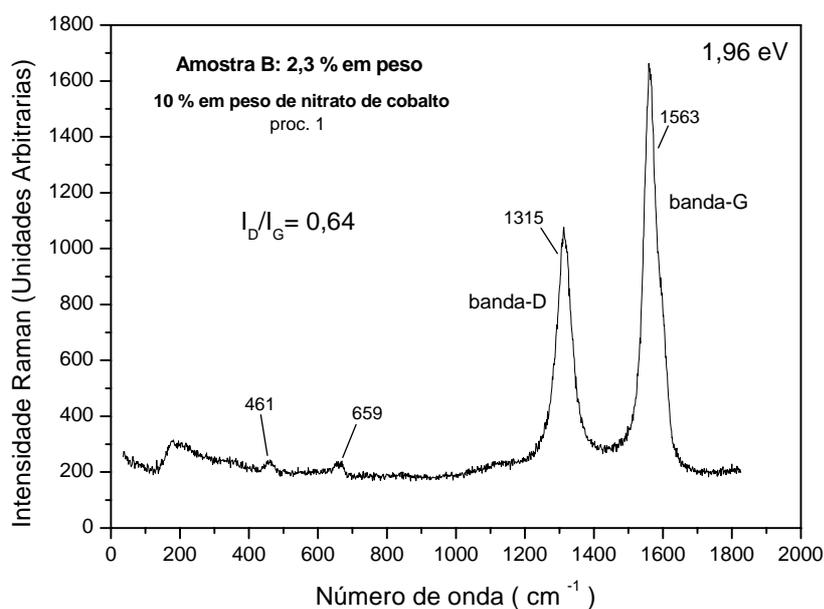


Figura 41\_ Espectro Raman da Amostra B, esta apresenta uma melhoria no processo de redução em H<sub>2</sub> devido á desapareção quase completa das bandas de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, ou a uma diminuição do tamanho de partículas.

A tabela 6 mostra uma comparação entre as intensidades das bandas  $I_D/I_G$  bem como a relação entre as áreas em função da concentração de nitrato de cobalto da amostra em função do processo utilizado para o decorado com cobalto. Esta tabela confirma que a qualidade estrutural das amostras influencia o processo utilizado para o decorado, onde a amostra misturada através do processo 1 apresenta em geral a melhor relação  $I_D/I_G$ , bem como a melhor relação  $A_D/A_G$  e então a melhor qualidade estrutural. Tendo presente que nos resultados obtidos por Raman sobre a qualidade do decorado com cobalto está o fato do cobalto ser extremamente reativo podendo se oxidar com facilidade ao se expor ao ar ao ser colocado e retirado do recipiente durante as medições.

Tabela 6\_Comparação entre a relação entre as intensidades das diferentes amostras após terem sido misturadas com cobalto.

Amostra	Concentração do nitrato (% em peso)	Processo de mistura	$I_D/I_G$	$A_D/A_G$
B	10	2	0,65	0,67
B	10	2	0,89	0,76
B	10	1	0,64	0,58
Resultados da amostra B antes de ser misturada com o nitrato de cobalto				
B	-	-	0,62	0,47

#### 4.5.

#### **Caracterização dos Nanotubos de Carbono Após Terem sido Decorados com Cobalto por Microscopia de Varredura (MEV)**

Outras das técnicas de caracterização de NCPMs muito utilizada é a microscopia eletrônica de varredura. Na Figura 42 é mostrada uma fotografia MEV da amostra B após esta ter sido misturada e reduzida em ambiente de hidrogênio à temperatura de 573 K durante duas horas. Esta medição foi feita no Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME) do Departamento de Ciências dos Materiais e Metalurgia (DCMM) da PUC-Rio utilizando um MEV ZEISS, modelo DSM 960 com um sistema de microanálise EDS INCA-Oxford. Desta imagem podemos confirmar os resultados obtidos por Raman, pois a fotografia mostra a presença tanto de nanotubos de carbono com a sua superfície exterior possivelmente decorada com cobalto ou com óxido de cobalto. Desta imagem MEV também se pode dizer que é preciso melhorar fundamentalmente o processo de redução aumentando o tempo, ou o processo de preparação da mistura das amostras com o nitrato de cobalto.

Na Figura 43 é mostrado o espectro EDS (espectroscopia por dispersão de energia) de uma região da imagem mostrada na Figura 42. Esta mostra os picos característicos que representam os elementos presentes na amostra, notando-se bem a presença do cobalto.

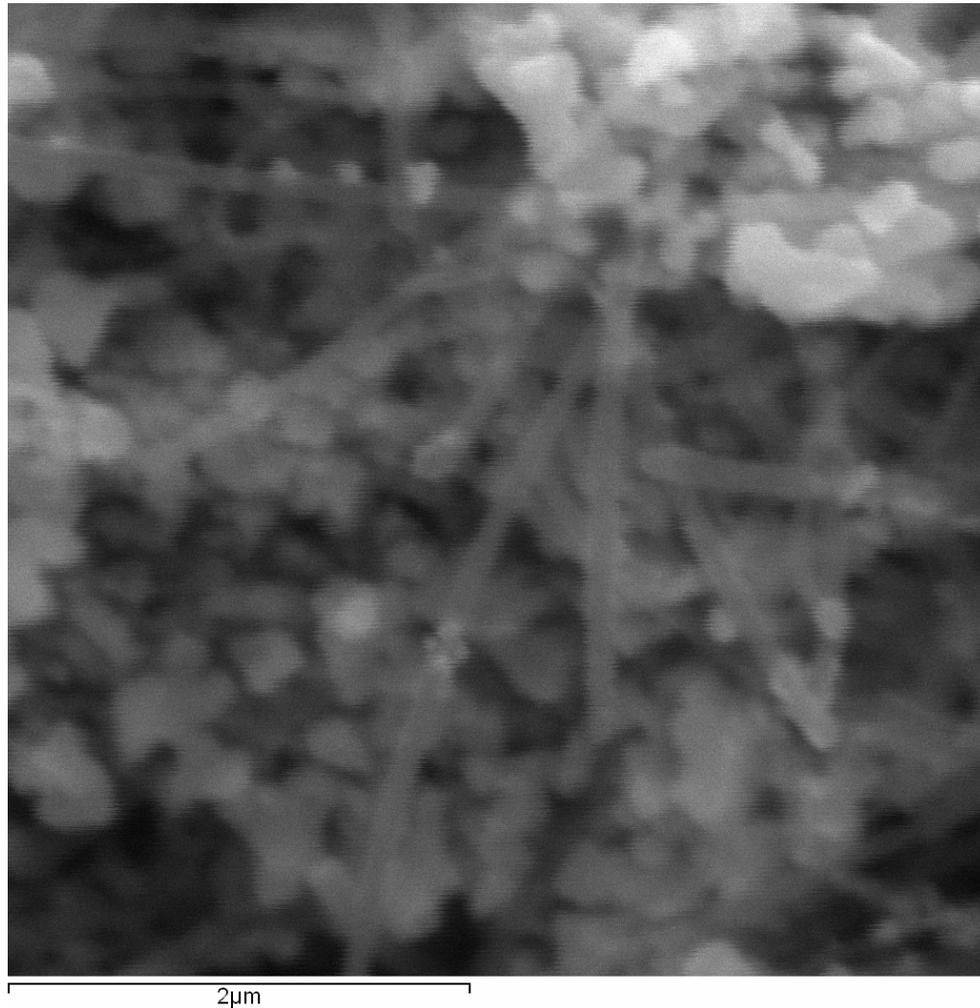


Figura 42 \_Fotografia de MEV da amostra B após esta ter sido misturada com cobalto através do processo 1 e reduzida em ambiente de  $H_2$  durante duas horas. Nesta imagem se pode ver nanotubos de carbono possivelmente decorados com partículas de cobalto.

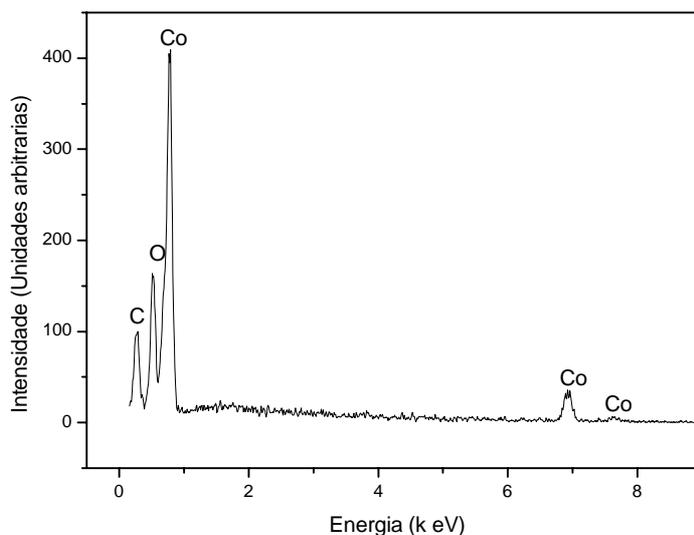


Figura 43\_ Análise feita por EDS de uma região da imagem mostrada na Figura 42, mostrando os picos característicos representando os elementos presentes na amostra.

O processo 3 de decorado dos NCPMs somente foi avaliado através de imagens feitas com o MEV e através da EDS. A Figura 44 mostra uma imagem MEV da amostra B misturada através do processo 3, nesta pode-se apreciar como já os nanotubos ficaram mais dispersos entre as partículas metálicas de cobalto e algum óxido de cobalto ainda presente na amostra. É de destacar que o processo de redução de esta amostra durou 12 horas, sendo 10 horas a mais que para a anterior o que possivelmente provocou simplesmente uma maior diminuição do tamanho das partículas. Também esta amostra foi preparada a 10 % em peso de nitrato de cobalto e dissolvida no dobro de acetona (20 ml) com respeito à anterior, facilitando uma melhor dispersão dos NTC. Na Figura 45 é mostrado o espectro EDS de uma região da imagem 44 da amostra B misturada através do processo 3, nesta se podem ver os picos característicos correspondentes aos elementos presentes nela. Comparando este espectro com o da amostra B misturada através do processo 1 mostrado na Figura 43 podemos dizer que neste último aumenta a presença do cobalto e diminui a de oxigênio (ver a escala dos gráficos), sinais estas de um decorado de melhor qualidade.

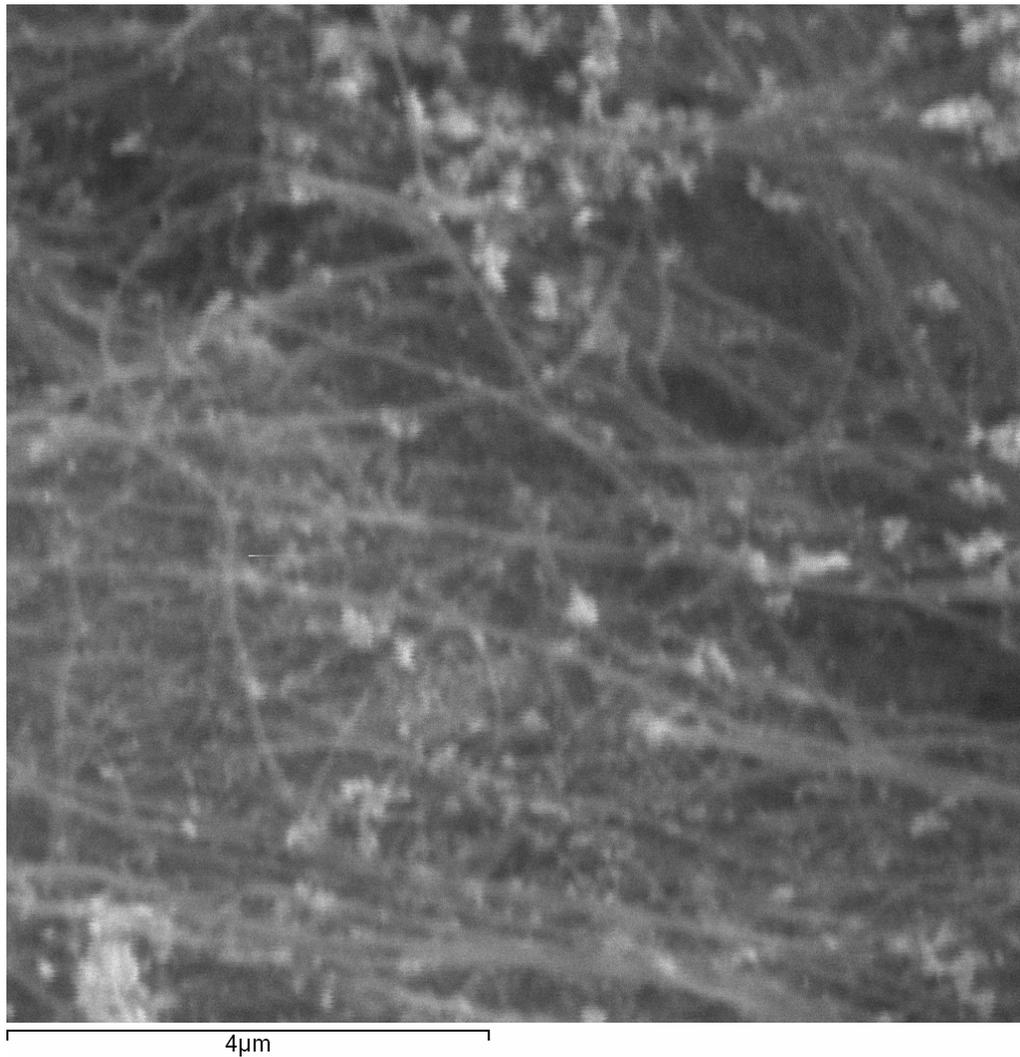


Figura 44\_ Fotografia de MEV da amostra B após esta ter sido misturada com cobalto através do processo 3 e reduzida em ambiente de  $H_2$  durante doze horas. Nesta imagem se pode ver nanotubos de carbono muito mais dispersados junto com partículas de cobalto menores.

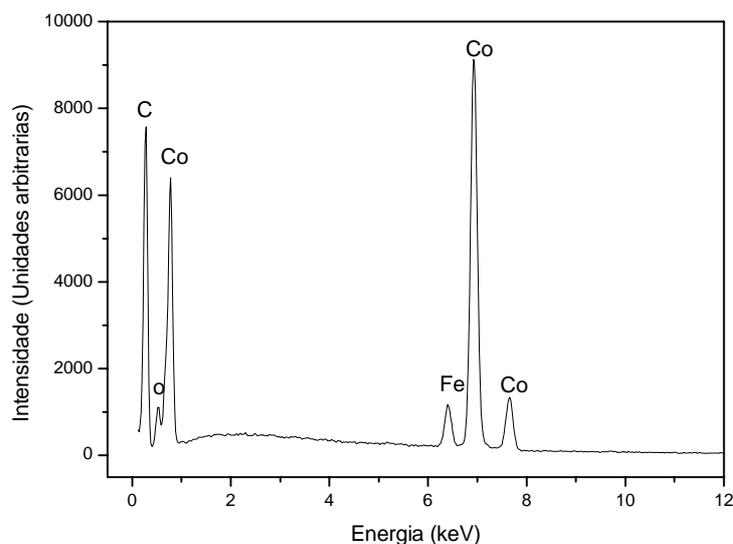


Figura 45\_ Análise feita por EDS de uma região da imagem mostrada na Figura 44, mostrando os picos característicos representando os elementos presentes na amostra.

Em resumo os resultados apresentados neste capítulo mostram que NCPMs bem como CNx-NCPMs de uma boa qualidade estrutural podem ser obtidos utilizando o método de *Spray Pyrolysis*. Também mostraram que podem ser decorados com cobalto utilizando uma nova rota química dando melhores resultados a que envolve um passo de dispersão (processo 3) antes da formação do óxido à temperatura de 573 K.

## 5 Sumário e Conclusões

1. Nanotubos de carbono de paredes múltiplas bem como CN<sub>x</sub>-NCPMs foram obtidos utilizando o sistema de crescimento por *Spray Pyrolysis*. Encontrou-se que o parâmetro principal de crescimento para a obtenção de tubos de boa qualidade é a concentração da fonte do catalisador, em nosso caso o ferroceno.
2. No sistema de produção dos nanotubos um papel determinante é o da agulha capilar, pois é a encarregada da pulverização da solução de partida, o que controla o processo de crescimento.
3. Os estudos feitos por espectroscopia Raman revelaram as amostras de melhor qualidade estrutural mostrado através da relação entre as intensidades das bandas I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> bem como através das relações entre as áreas A<sub>D</sub>/A<sub>G</sub>.
4. A MET revelou a presença de NCPMs de diferentes diâmetros em nossas amostras bem como partículas de ferro encapsuladas dentro dos tubos e material procedente da solução de partida.
5. Os nanotubos de carbono dopados com nitrogênio, produzidos utilizando como solvente belzilamina, cresceram alinhados apresentando forma compartimentalizada tipo bambu.
6. Nano-compósitos NCPMs-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (10 % em peso de nitrato de cobalto) foram obtidos através de uma nova rota química, de acordo com os seguintes processos:

Processo 1: O Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> é formado *in-situ* a partir de uma solução de Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O em acetona deixada evaporar para depois ser aquecida a 573 K por duas horas junto com os NCPMs.

Processo 2: O Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> é formado *in-situ* a partir do Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O aquecido a 373 K e misturado com os NCPMs para ser posteriormente aquecido a 573 K por duas horas.

Processo3: O  $\text{Co}_3\text{O}_4$  é formado *in-situ* a partir de uma solução de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  em acetona, mas esta é colocada em um agitador magnético antes de ser aquecida a 573 K por duas horas junto com os NCPMs.

7. O Raman feito nas amostras decoradas com cobalto mostrou a presença de óxido de cobalto, devido a um processo de redução incompleto ou à possível oxidação das amostras quando expostas ao ar.
8. A microscopia eletrônica de varredura confirmou a presença de nanotubos de carbonos decorados com cobalto, bem como de cobalto metálico e alguma fase de óxido de cobalto.
9. A análise por EDS mostrou que a amostra decorada através do processo 3 apresenta melhores relações carbono/cobalto que a obtida através do processo 1.

Perspectivas futuras:

- Estudar o efeito do nitrôgeno no processo decoração.
- Caracterizar as amostras decoradas com cobalto com MET.
- Fazer um estudo completo da influência da concentração do nitrato de cobalto durante o decorado através do processo 3.

## 6

### Referências Bibliográficas

- 1- Iijima, S., Nature 354, 56, (1991).
- 2- H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl & R. E. Smalley, Nature 318, 162, (1985).
- 3- S. Iijima and T. Ichihashi, Nature 363, 603, (1993).
- 4- D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazques, and R. Beyers, Nature 363, 605, (1993).
- 5- Ebbesen T.W. and Ajayan P.M., Nature, 358, 220, (1992)
- 6- M. Radosavljevic, J. Lefebvre, and A. T. Johnson, Phys. Rev. B 64, 241 307(R), (2001).
- 7- J.-P. Salvetat, G. A. D. Briggs, J.-M. Bonard, R. R. Bacsa, A. J. Kulik, et al., Phys. Rev. Lett. 82, 944, (1999).
- 8- J. Prabhuram, T.S. Zhao, Z.X. Liang, R. Chen, Electrochimica Acta 52, 2649, (2007).
- 9- J. Garcia, H.T. Gomes, Ph. Serp, Ph. Kalck, J.L. Figueiredo, J.L. Faria, Carbon 44, 2384, (2006).
- 10- Piotr A. Gauden, Artur P. Terzyk, Gerhard Rychlicki, Piotr Kowalczyk, Katarzyna Lota, Encarnacion Raymundo-Pinero, Elzbieta Frackowiak, Francois Beguin, Chemical Physics Letters 421, 409, (2006).
- 11- J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, P. Serp, P. Kalck, P.V. Samant, J.B. Fernandes, Carbon 44, 2516, (2006).
- 12- Frackowiak E, Lota G, Cacciaguerra T, Beguin F., Electroch Commun 8, 129, (2006).
- 13- Yun Zhaoa, Chun-Hua Li, Zhen-Xing Yu, Ke-Fu Yao, Sheng-Fu Ji, Ji Liang, Materials Chemistry and Physics 103, 225, (2007).
- 14- B. Coq, J. M. Planeix, V. Brotons, Appl. Catal. A 173, 175, (1998).
- 15- M. Terrones, R. Kamalakaran, T. Seeger and M. Rühle, Chem. Commun., 2335, 2000.

- 16- Rogério Alves Oliveira, Leopoldo Alguero KollerII, Lirio Schaeffer, *Mat. Res.* 6, 591, (2003).
- 17- M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press, NY, (1995).
- 18- A. Oberlin, M Endo and T. Koyama: *J. Cryst Growth*, 32, 335, (1976).
- 19- C. Fantini, A. Jorio, M. Souza, M. S. Strano, M. S. Dresselhaus, and M. A. Pimenta, *Phys. Rev. Lett.* 93, 147406, (2004).
- 20- Hamada N., Sawada S., Oshiyama A, *Phys. Rev. Lett.*, 68, 1579, (1992).
- 21-C. Qin and L.-M. Peng, *Phys. Rev. B* 65, 155 431, (2002).
- 22- T. W. Odom, J. L. Huang, P. Kim, and C. M. Lieber, *Nature* 391, 62, (1998).
- 23-L. C. Venema, J. W. Janssen, M. R. Buitelaar, J. W. G. Wildoer, S. G. Lemay, L. P. Kouwenhoven, and C. Dekker, *Phys. Rev. B* 62, 5238, (2000).
- 24-J.W. G.Wildoer, L. C. Venema, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, and C. Dekker, *Nature* 391, 59, (1998).
- 25-X. B. Zhang, X. F. Zhang, S. Amelinckx, G. Van Tendeloo, and J. Van Landuyt, *Ultramicroscopy* 54, 237, (1994).
- 26-M. Gao, J. M. Zuo, R. D. Twisten, I. Petrov, L. A. Nagahara, and R. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* 82, 2703, (2003).
- 27- M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus and P. Avouris, *Carbon Nanotubes, Topics in Applied Physics*, 80, 113, (2001).
28. Charlier, J.-C.; Michenaud, J.-P., *Phys. Rev. Letts.* 70, 1858, (1993).
29. Harris, P.J. F., *Carbon Nanotubes and Related Structures*, Cambridge University Press, Cambridge, UK, (1999).
30. Ajayan, P.M., *Chem. Rev.* 99, 1787, (1999).
- 31-Saito R., Takeya T., Kimura T., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S., *Phys. Rev. B*, 57, 4145, (1998).
- 32-P. R. Wallace, *Phys. Rev.* 71, 622, (1947)
- 33-S. Reich, C. Thomsen, and J. Maultzsch, *Carbon Nanotubes*, Wiley-VCH, Berlin, (2004).
- 34-Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Eklund P.C., *Science of Fullerenes and carbon Nanotubes*, Academic Press, San Diego CA, USA, 69, (1996).
- 35- Iijima S, Brabec C, Maiti A, Bernholc J. J. *Chem. Phys.* 104, 2089, (1996).
- 36- Tersoff J. *Phys. Rev. B.* 46, 15546, (1992).
- 37-Treacy M., Ebbesen T. W., Gibson J. M. *Nature* 381, 678, (1996).

- 38-Wong E. W., Sheehan P. E., Lieber C. M., *Science* 277, 1971, (1997).
- 39-Falvo M. R., Clary G. J., Taylor II R. M., Chi V. Brooks FP Jr, et al. *Nature* 389, 582, (1997).
- 40-Sinnott S. B., Shenderova O. A., White C. T., Brenner D. W., *Carbon* 36, 1, (1998).
- 41-Yakobson B. I., *Appl. Phys. Lett.* 72, 918, (1998).
- 42-Bernholc J., Brabec C., Nardelli M. B., Maiti A., Roland C., Yakobson B. I., *Appl. Phys. A* 67, 39, (1998).
- 43-Gao G. H., Cagin T., Goddard W. A., *Nanotechnology* 9, 184, (1998).
- 44-Hernandez E., Goze C., Bernier P., Rubio A., *Phys. Rev. Lett.* 80, 4502, (1998).
- 45-Li F., Cheng H. M., Bai S., Su G., Dresselhaus M. S., *Appl. Phys. Lett.* 20, 3161, (2000).
- 46-Ruoff R. S., Lorents D. C., *Carbon* 33, 925, (1995).
- 47-Kelly B. T., *Applied Science Publishers, London and New Jersey*, 416, (1981).
- 48-Hone J., *Carbon Nanotubes* 80, 273, (2001).
- 49-Yi W., Lu L., Zhang D. L., Pan Z., Xie S. S., *Phys. Rev. B* 59, R9015, (1999).
- 50-Kim P., Shi L., Majumdar A., McEuen P. L., *Phys. Rev. Lett.* 87, 215502-1, (2001).
- 51-Benedict L. X., Louie S. G., Cohen M. L., *Solid State Commun.* 100, 177, (1996).
- 52-Zhao, X., et al., *Phys. Rev. Lett.*, 92, 125502, (2004).
- 53-Guo, T., et al., *Science*, 257, 1661, (1992).
- 54-Endo, M., et al., *J. Phys. Chem. Solids*, 54, 1841, (1993).
- 55-M. Wilson, K. Kannangara, G. Smith, M. Simmons, *Nanotechnology: Basic Science and Emerging Technologies*, Eds: Chapman and Hall (2003).
- 56-Srivastava, D., In “Carbon Nanotubes: Science and Application” Ed. M. Meyyappan, CRC Press, New York, 25, Cap. 3 (2005).
- 57- Walt A. de Heer, Philippe Poncharal, Claire Berger, Joseph Gezo, Zhimin Song, Jefferson Bettini, Daniel Ugarte, *Science*, 307, 907, (2006).
- 58-Guo, T., Nikolaev, P., Thess, A., Colbert, D. T., and Smalley, R. E., *Chemical Physics Letters* 243, 49, (1995).
- 59-Yudasaka, M., Yamada, R., Sensui, N., Wilkins, T., Ichihashi, T., and Iijima, S., *Journal of Physical Chemistry B* 103, 6224, (1999).

- 60-Bolshakov, A. P., Uglov, S. A., Saveliev, A. V., Konov, V. I., Gorbunov, A. A., Pompe, W., and Graff, A., *Diamond and Related Materials* 11, 927, (2002).
- 61- C. S. S. R. Kumar, J. Hormes, C. Leuschner, *Nanofabrication Towards Biomedical Applications: Techniques, Tools, Applications, and Impact*, (Eds) Wiley-VCH, 442, (2005).
- 62- Thess A, Lee R, Nikolaev P, Dai H, Petit P, Robert J, Xu C, Lee YH, Kim SG, Rinzler AG, Colbert DT, Scuseria GE, Tomanek D, Fischer JE, Smalley RE., *Science*, 273, 483, (1996).
- 63-M. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P. Avouris. *Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties, and Applications*, Topics in Applied Physics, 80, Springer, (2001).
- 64-T. Uchino, K. N. Bourdakos, C. H. de Groot, P. Ashburn, M. E. Kiziroglou, G. D. Dilliway, and D. C. Smith., *Appl. Phys. Lett*, 86, 233110, (2005).
- 65-R. G. Lacerda, A. S. Teh, M. H. Yang, K. B. K. Teo, N. L. Rupesinghe, S. H. Dalal, K. K. K. Koziol, D. Roy, G. A. J. Amaratunga, W. I. Milne, M. Chhowalla, D. G. Hasko, F. Wyczisk, and P. Legagneux. *Appl. Phys. Lett*, 84, 269, (2004).
- 66-J. Kong, H. T Soh, A. M. Cassel, C. F. Quate, and H. Dai., *Nature*, 395, 878, (1998).
- 67-Iuliana Radu, Yael Hanein, and David H. Cobden., *Nanotechnology*, 15, 473, (2004).
- 68-H. Cui, G. Eres, J. Y. Howe and A. Puretkzy, M. Varela, D. B. Geohegan, and D. H. Lowndes. *Chemical Physics Letters*, 374, 222, (2003).
- 69-Anna Moisala, Albert G. Nasibulin, and Esko I. Kauppinen., *Journal of Physics: Condensed Matter*, 15, 3011, (2003).
- 70-J. B. Nagy, G. Bister, A. Fonseca, D. Mehn, Z. Konya, I. Kiricsi, Z. E. Horvath, and L. P. Biro. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 4, 326, (2004).
- 71-DeliWang, Fang Qian, Chen Yang, Zhaohui Zhong, and Charles M. Lieber. *Nano Letters*, 4, 871, (2004).
- 72-Ishii, H., et al., *Nature* 426, 540, (2003).
- 73-Ant Ural, Yiming Li, and Hongjie Dai., *Appl. Phys. Lett*, 81, 3464, (2002).
- 74-Ki-Hong Lee, Jeong-Min Cho, and Wolfgang Sigmunda., *Applied Physics Letters*, 82, 448, (2003).
- 75-Huijun Xin and Adam T. Woolley., *Nano Letters*, 4, 1481, (2004).

- 76-Yoshikazu Homma, Yoshihiro Kobayashi, Toshio Ogino, and Takayuki Yamashita, *Appl. Phys. Lett.*, 81, 2261, (2002).
- 77-Georg S. Duesberg, Andrew P. Graham, Maik Liebau, Robert Seidel, Eugen Unger, Franz Kreupl, and Wolfgang Hoenlein, *Nano Letters*, 3, 257, (2003).
- 78-A. C. Dillon, K. M. Jones, T. A. Bekkedahl, C. H. Kiang, D. S. Bethune, and M. J. Heben, *Nature* 386, 377 (1997).
- 79-Tie-Jun Zhao, Wei-Zhen Sun, Xiong-Yi Gu, Magnus Rønning, De Chen, Ying-Chun Dai, Wei-Kang Yuan, Anders Holmen, *Applied Catalysis A: General* 323, 135, (2007).
- 80-Winter, E.R.S., *J. Catal.* 22, 158, (1971).
- 81-Rodríguez-Reinoso, F. *Carbon* 36, 159, (1998).
- 82- Tibbetts, G.G., *J. Cryst. Growth* 66, 632, (1984).
- 83- Gao, Y.; Liu, J., Shi, M.; Elder, S.H., Virden, J.W., *Appl. Phys. Lett.* 74, 3642, (1999).
- 84-Muradov, N., *Catal. Commun.* 2, 89, (2001).
- 85-Mestl, G., Maksimova, N.I., Keller, N.; Roddatis, V.V.; Schlogl, R., *Ang. Chem. Internation. Ed. Eng.* 40, 2066, (2001).
- 86-Luo, J.Z., Gao, L.Z., Leung, Y.L., Au, C.T., *Catal. Letts.* 66, 91, (2000).
- 87-Giordano, R.; Serp, P., Kalck, P., Kihn, Y., Schreiber, J., Marhic, C., Duvail, J., *Euro. J. Inorg. Chem.* 2003, 610, (2003).
- 88-Serp, P., Corrias, M., Kalck, P., *Appl. Catal. A* 253, 337, (2003).
- 89-Liu, Z., Xu, Z., Yuan Z., Lu, D., Chen, W., Zhou, W., *Catal. Letts.* 72, 203, (2001).
- 90-E.T. Thostenson, Z. Ren and T.W. Chou, *Composites Science and Technology*, 61, 1899, (2001).
- 91-J.-L. Kwo et al., *J. Vac. Sci. Technol. B* 19, 23, (2001).
- 92-Y. Saito, S. Uemura, *Carbon* 38, 169, (2000).
- 93-W. Zhu, C. Bower, O. Zhou, G. Kochanski, S. Jin, *Appl. Phys. Lett.* 75, 873, (1999).
- 94-R. Kamalakaran, M. Terrones, T. Seeger, Ph. Kohler-Redlich, and M. Ruhle, *Applied Physics Letters*, 77, 3385, (2000).
- 95-S. R. C. Vivekchand , L. M. Cele , F. L. Deepak , A. R. Raju and A. Govindaraj, *Chemical Physics Letters*, 386, 313, (2004).

- 96-J. L. Figueiredo, F. R. Ribeiro; *Catálise Heterogénea*, Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa, cap. 7, (1989).
- 97-P. Ayala, F.L. Freire Jr., L. Gu, David J. Smith, I.G. Solorzano, D.W. Macedo, J.B. Vander Sande, H. Terrones, J. Rodriguez-Manzo, M. Terrones, *Chemical Physics Letters* 431, 104, 109, (2006).
- 98-Lapidus, A., I. C. ylova, A., Kazanskii,V., Borovkov, V., Zaitsev, A., Rathousky, J. Zukal, A., Janealkova, M., *Appl. Catal.* 73, 65, (1991).
- 99-M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio, *Physics Reports* 409, 47, (2005).
- 100-X. Zhaoa, Y. Ando, L.-C. Qin, H. Kataura, Y. Maniwa, R. Saito, *Physica B* 323, 265, (2002).
- 101- H. Muramatsu, Y. A. Kim, T. Hayashi, M. Endo, A. Yonemoto, H. Arikai, F. Okinob and H. Touhara, *Chem. Commun.*, 2002, (2005).
- 102-C. Thomsen, S. Reich, *Phys. Rev. Lett.* 85, 5214, (2000).
- 103- Huang, H., Zhang, W.-K. , Li, M.-C., Gan, Y.-P., Ma, C.-A., Zhang, X.-B., *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, 14, 441, (2004).
- 104-D. L. Carrol, Ph. Redlich, X. Blase, J.-C. Charlier, S. P. M. Ajayan, S.Roth and M. Rühle, *Phys. Rev. Lett.*, 81, 2332, (1998).
- 105-M. Terrones, H. Terrones, N. Grobert, W. K. Hsu, Y. Q. Zhu, J. P. Hare, H. W. Kroto, D. R. M. Walton, Ph. Kohler-Redlich, M. Rühle, J. P. Zhang and A. K. Cheetham, *Appl. Phys. Lett.*, 75, 3932, (1999).
- 106-R. Sen, B. C. Satishkumar, A. Govindaraj, K. R. Harikumar, G. Raina, J. P. Zhang, A. K. Cheetham, and C. N. R. Rao, *Chem. Phys. Lett.* 287, 671, (1998).
- 107- Anatoli Davydov, *Molecular spectroscopy of oxide catalyst surfaces*, (Eds.) Wiley, London, ISBN 0-471-98731-X, July 2003.
- 108-V G Hadjiev, M N Iliev and I V Vergilov, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 21, L199, (1988).

# 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](#)