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 sp³; 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 1_ Estrutura do diamante, mostrando hibridização sp³.

A segunda configuração é o grafite, com átomos de carbono com hibridização sp², ver Figura 3.



Figura 2_ Estrutura do grafite, mostrando hibridização sp².

No grafite, cada átomo de carbono está fortemente ligado com seus três vizinhos no mesmo plano através de uma ligação tipo σ , de comprimento 1,42 Å formando um ângulo de 120°. Esta camada de grafite forma uma estrutura hexagonal plana. No eixo a ligação é fraca, tipo π , 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 3_Estrutura da molécula de fulereno, mostrando hibridização sp² ligeiramente deformada.

Na estrutura proposta, a molécula de fulereno C60 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 (C₆₀). O diâmetro da molécula de fulereno é de 0,7 nm. A ligação é também sp² como no grafite, mas é curvado devido aos pentágonos. Depois, configurações similares com um número diferente de átomos foram descobertas, com o C₇₀, C₈₀, etc. A estrutura cristalina do C₆₀ é cúbica, com uma constante de rede de 14,17 Å e uma distância mínima entre vizinhos C₆₀-C₆₀ 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 4_ Estrutura de um nanotubo de carbono, mostrando hibridização sp² 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 5_ 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 fulerenos. 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.

Nanotubos de Carbono

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])

$$\vec{c} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 \tag{2.1}$$

A cela unitária é atravessada pelos vetores $\vec{a}_1 \in \vec{a}_2$ 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 $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = a_o = 2,461 \text{ A}^\circ$ formam um ângulo de 60°. 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 6_ 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 $\vec{c} \in \vec{a}$ 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:

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

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

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

Para cada tubo com θ entre 0° e 30° há um tubo equivalente com θ entre 30° e 60° devido à simetria rotacional sêxtuplo do grafeno. Então vamos nos restringir ao caso no qual $n_1 \ge n_2 \ge 0$ (ou 0° $\le \theta \le 30°$). Assim tubos do tipo (n, 0) ($\theta = 0°$)) 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 $\theta = 30°$. Tanto os tubos *zig-zag* quanto os tubos *armchair* são tubos aquirais, em contraste com os tubos quirais quando $n_1 \ne n_2 \ne 0$. 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 nas quais a ligação C-C está formando um ângulo com o eixo do nanotubo são nanotubos quirais (Figura 8c).



Figura 7_ 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:

$$d = \frac{\left|\vec{c}\right|}{\pi} = \frac{a_o}{\pi} \sqrt{n_1^2 + n_1 n_2 + n_2^2} = \frac{a_o}{\pi} \sqrt{N}$$
(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:

$$\vec{a} = -\frac{2n_2 + n_1}{n\Re} \vec{a}_1 + \frac{2n_1 + n_2}{n\Re} \vec{a}_2$$
(2.5)
e
$$a = |\vec{a}| = \frac{\sqrt{3(n_1^2 + n_1n_2 + n_2^2)}}{n\Re} a_o$$
(2.6)

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

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:

$$a_{z} = \sqrt{3} \cdot a_{o} \quad \left| \vec{c}_{z} \right| = na_{o} \quad (zig\text{-}zag) \tag{2.7}$$

$$a_A = a_o \qquad |\vec{c}_A| = \sqrt{3} \cdot na_o \text{ (armchair)}.$$
 (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 n₁/n₂, 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 8_ 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:

$$q = \frac{s_t}{s_e} = \frac{2(n_1^2 + n_1n_2 + n_2^2)}{n\Re}$$
(2.9)

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

$$n_c = 2q = \frac{4\left(n_1^2 + n_1n_2 + n_2^2\right)}{n\Re}$$
(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.

	Nanotubo	Ν	$q = n_c/2$
Я	(<i>n</i> , <i>n</i>)	$3n^2$	2 <i>n</i>
Z	(<i>n</i> , 0)	n^2	2 <i>n</i>
Q	$(n_{1,} n_{2})$	$n_1^2 + n_1 n_2 + n_2^2$	$2N/(n \Re)$
	Diâmetro d T	Período 'ranslacional <i>a</i>	Ângulo quiral $ heta$
Я	$\sqrt{3}na_o$ / π	a_{o}	30°
Z	na_{o} / π	$\sqrt{3}a_o$	0 ^o
Q	$\sqrt{N}a_{o}$ / π	$\sqrt{3N}a_o/(n\Re)$	$\operatorname{arccos} \frac{\binom{n_1 + n_2}{2}}{\sqrt{N}}$

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

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 Γ , K e M e as distâncias entre eles.



Figura 9_ Zona de Brillouin do grafeno mostrando os pontos de alta simetria, Γ , K e M, bem como as distâncias entre eles.

Nanotubos de Carbono

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:

$$k_z = \frac{2\pi}{a} \tag{2.11}$$

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

$$m \cdot \lambda = \left| \vec{c} \right| = \pi \cdot d \qquad \Longleftrightarrow \qquad k_{\perp,m} = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi}{\left| \vec{c} \right|} \cdot m = \frac{2}{d} \cdot m \qquad (2.12)$$

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

Uma onda com vetor de onda $k_{\perp,m} = \frac{2}{d \cdot m}$ tem 2m nodos ao redor da circunferência. O Maximo 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 $|m| \le \frac{q}{2}$. 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}_{\perp} podem ser encontrados a partir

onda quantizado \vec{k}_{\perp} e o vetor da rede recíproca \vec{k}_z podem ser encontrados a partir das seguintes condições:

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

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

As quais dão como resultado:

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

$$\vec{k}_{z} = -\frac{n_{2}}{q}\vec{k}_{1} + \frac{n_{1}}{q}\vec{k}_{2}$$
(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 10_ 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 Γ (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.

A linha que passa através do ponto Γ 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 principio pode ser encontrado experimentalmente. A interpretação destas imagens é, porém, delicada e freqüentemente requer análise digital de imagens e comprobação 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 11_ 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 Å, cerca de 3-5 % maior que o espaçamento entre as camadas do grafite que é de aproximadamente 3,35 Å. 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 Å. Esta é um tanto diferente do espaçamento encontrado para o grafite turbostatico [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 posam limitar esta mobilidade [29].

Nos NCPMs, a estrutura eletrônica do tubo menor, o interior, é super imposta 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 contrario 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 12_ 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 NCPSs 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 fôtons incidentes coincidem com a separação de energia Eii entre as singularidades associada com a ith sub-banda abaixo do nível de Fermi e com a ith 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 espelhos tem pontos de dispersão com os mesmos valores de k.



Figura 13_ 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 demostraram 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 ~ 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 piroliticos 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 especifico 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 piroliticos [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 T², 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 especifico (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 especifico de NCPMs produzidos por métodos piroliticos varia linearmente com a temperatura entre 10 e 300 K, este resultado está de acordo com o calor especifico 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 ultima 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 possívelmente 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 principio 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 14_ 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 (< 1mm), 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 (3000-4000 °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 rapida evaporação que se segue, essas gotas adquiririam uma superficie 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 15_ 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 auxilio 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 continua de CO₂ [60]

Nanotubos de Carbono

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 $^{\circ}$ C [63]. Também

diferentemente dos métodos de crescimento citados anteriormente, permite produzir NTC de um modo continuo 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 possívelmente 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 metalica, por exemplo, (Al/Fe/Mo/ [65]) quanto um catalisador em fase liquida (Fe/Mo/ Alumina/ [66]) ou uma combinação de catalisadores em fase liquida 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 16_ 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 armazenamento e conversão de energia, sensores, dispositivos para 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 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 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 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.

Catalisador	Reação	Resultados
Rh-NCPMs	Decomposição de NO [86]	Maior taxa de conversão do que o Rh- Al ₂ O ₃
	Hidrogenação do Cinnamaldehyde [87]	Uma taxa três vezes maior do que o carbono ativado por Rh
Pt-Nanofibras de	Reação n-hexen [88]	Maior seletividade do que o Pt/Si O ₂
Grafite	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

Tabela 2_ Atividade catalítica comparado com outros materiais carbonosos.

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 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-screeming* 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 A/cm² tem sido obtidas utilizando NTC, comparadas com os 10 mA/cm² requeridos para a emissão de campo dos *displays* de painéis planos e é 0,5 A/cm² 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 vantagem 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 a 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.