

# 3

## Sintetizando Nanotubos

### 3.1 Visão Geral

A síntese de nanotubos de carbono pode ter mesmo sido iniciada muito antes de a espécie humana alcançar a civilização. Quando material rico em carbono é queimado, como por exemplo em fogueiras de acampamento, é possível que parte do material produzido seja composto de nanotubos de carbono.

A partir de 1991 quando Iijima identificou a existência de nanotubos de carbono em amostras produzidas por descarga de arco[9], várias técnicas foram desenvolvidas no sentido de otimizar sua composição em relação ao produto final. Podemos ter nanotubos produzidos por ablação a laser e/ou nanotubos produzidos usando-se a energia solar entre as mais diversas e curiosas formas propostas.

Mas de todas as concepções, uma se destaca por sua importância histórica: a deposição química na fase de vapor (CVD)<sup>7</sup>. Esse processo já há muito era usado na produção de fibras de carbono, e têm sua termodinâmica bem estabelecida. Fibras de carbono comerciais são feixes com diâmetros na ordem

---

<sup>7</sup>Do original em inglês - Chemical Vapour Deposition

de  $10\mu\text{m}$  e comprimento muito longo, o que suscitou o questionamento pelos cientistas a respeito do diâmetro mínimo em que essas estruturas poderiam existir. A pesquisa que levou aos nanotubos procurava estruturas de fibras de carbono mais resistentes a rupturas e à subsequente propagação destas no material(veja a referência [1] - CAP.2).

Na figura 3.1 é mostrado o aspecto típico do material produzido por spray-pirólise. À esquerda imagem da referência [27], e ao centro ref.[28]. Mais à direita uma amostra típica produzida em nossos laboratórios. Nos três materiais distintos pode-se observar uma característica comum que é o perfeito alinhamento dos tubos. As superfícies planas existem devido ao fato de que os nanotubos de carbono crescem perpendiculares à superfície do tubo de quartzo.

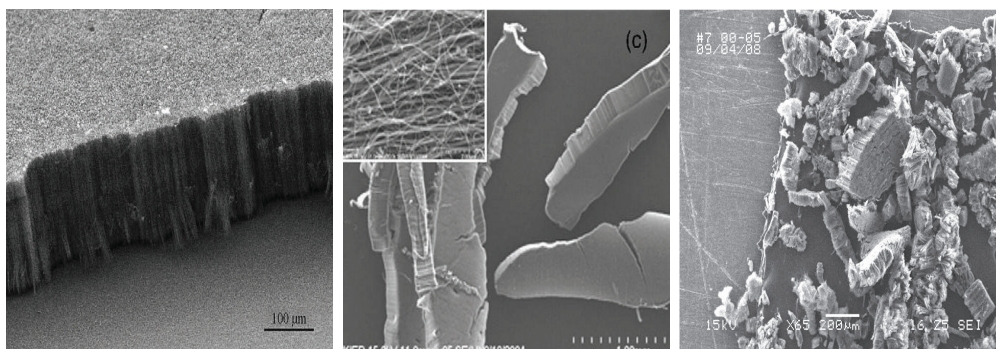


Figura 3.1: À esquerda um exemplo típico de material produzido, veja ref. [27], ao centro outra amostra característica ref[28]; e à direita uma imagem de amostra produzida em nossos laboratórios(#7\_A).

O método de deposição química em fase de vapor pode apresentar duas formas básicas. Na primeira o catalisador é colocado dentro do forno e uma mistura de gases que são a fonte de carbono é injetada dando origem ao crescimento de nanotubos em um substrato, podendo ser auxiliada por exemplo por um plasma em um método conhecido por Plasma Enhanced CVD. Uma

segunda abordagem é conhecida como método de spray-pirólise e se mostrou muito útil para a síntese de MWCNT alinhados[29].

Nesse processo uma mistura precursora contendo tanto a fonte de carbono como o catalisador em proporções adequadas é atomizada no interior de um tubo de quartzo, em atmosfera inerte de argônio. No setor do tubo que se encontra dentro de um forno de temperatura controlada, essa mistura se deposita nas paredes em formas alotrópicas de carbono e se as condições de contorno são ajustadas de forma favorável, observa-se preferencialmente a formação de nanotubos de carbono. O ambiente definido pelo gás carreador é importante e existem trabalhos que estudam o efeito da atmosfera nas propriedades do material produzido[30, 31].

Nanotubos de carbono podem ser produzidos por uma enorme quantidade de maneiras. Em verdade a produção destes compostos sempre permeou a história da ciência e Thomas Alvin Edison morreu sem saber que havia produzido a primeira fibra de carbono, nem muito menos que em suas amostras poderiam haver quantidades apreciáveis de nanotubos de carbono.

### 3.1.1 Métodos de Produção

Atualmente existem diversos arranjos experimentais para a produção de nanotubos de carbono. Cada um desses métodos possui suas qualidades e limitações.

- Descarga de Arco

Esse método consiste na passagem de corrente contínua (ou pulsos de corrente) entre dois eletrodos de grafite de alta pureza em uma atmosfera inerte. Observa-se a formação de depósito no catodo enquanto o anodo é consumido. A primeira demonstração da produção de SWCNT

por descarga de arco usando um metal como catalisador foi feita por Iijima e Ichihashi [4, 32] Uma condição ideal para a formação de nanotubos é mostrada na ref. [33].

- Vaporização à LASER.

Esse método consiste na incidência de um laser de alta potência, Nd-YaG ou CO<sub>2</sub>, em um alvo de grafite puro colocado em um forno. Os tubos são coletados em uma armadilha resfriada. A condição ideal para a formação de SWCNT é dada na ref. [34] e envolve atmosferas de Ar ou N<sub>2</sub>.

- Eletrólise

Processo de custo reduzido mas incapaz de produzir SWCNT. Envolve a formação de nanotubos de carbono em fase líquida.

- PECVD

Existe um outro processo de crescimento também por deposição química na fase de vapor onde o catalisador se encontra à princípio separado da fonte de carbono. Nesse processo, um filme fino do material catalisador é aquecido em vácuo até que o filme, em fase líquida, coalesça na forma de gotas na superfície de um material (óxido de silício, por exemplo) quando é então exposto à fonte de carbono, que por se apresentar em forma de plasma renomeia a técnica para PECVD (Plasma Enhanced CVD).

## 3.2 Spray-Pirólise

O método de spray-pirólise é uma técnica de deposição química em fase de vapor (CVD) cuja principal característica é que uma mistura líquida contendo

o catalisador e a fonte de carbono é pulverizada no interior de um tubo de quartzo.

O processo de formação de nanotubos de carbono na superfície e nas imediações da parede do tubo ainda não é muito bem conhecido mas sabe-se que ocorre uma nucleação das partículas catalisadoras a partir da decomposição da molécula que contém o átomo metálico, e o crescimento do tubo se dá em primeira etapa quando a partícula alcança a superfície do tubo de quartzo, podendo porém, se os parâmetros forem favoráveis apresentar crescimento contínuo quando nova quantidade de material precursor (contendo nova partícula catalisadora!) se junta à terminação de um nanotubo em crescimento [27] dando continuidade ao processo conforme esquematizado na figura 3.2. Esse arranjo é capaz de explicar a presença de partículas metálicas ao longo do eixo do nanotubo (veja a figura 3.3), em vez de se observar a presença de uma única partícula metálica na ponta de crescimento ou na base do nanotubo junto à parede de quartzo como é comum no crescimento por PECVD[4].

Na figura 3.2 mostra-se um provável mecanismo de crescimento de nanotubos de carbono produzidos por spray-pirólise. Após a formação de uma partícula catalítica metálica a fonte de carbono passa a sofrer craqueamento e se difundir pela superfície do metal<sup>8</sup> e então se recombina no outro lado oposto (mais frio) em forma de domínios tipo  $sp^2$  do grafite. O processo continua até que a atividade catalítica da partícula seja desativada e/ou a fonte de carbono seja interrompida. Se o sistema encontra-se em situação ideal, pode haver continuação do crescimento quando nova porção de material alcança a terminação de um tubo já formado como sugerem as figuras 3.2 e

---

<sup>8</sup>Alguns autores consideram a hipótese de o carbono se difundir pelo interior da partícula metálica.

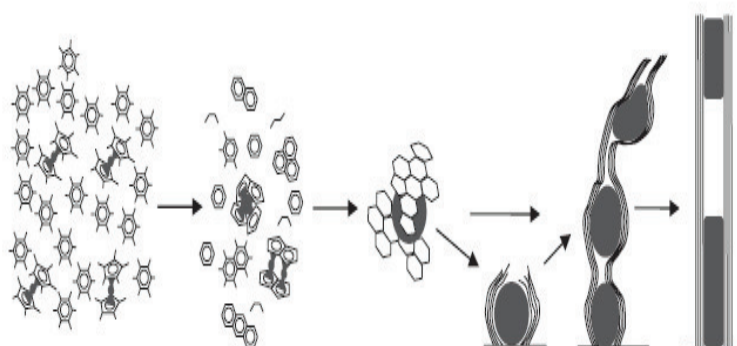


Figura 3.2: [Ref.[27]] Representação esquemática do mecanismo de crescimento para nanotubos de carbono produzidos por pirólise de hidrocarbonetos. Nela o material é craqueado na superfície da partícula metálica, podendo juntar-se à terminação de um tubo em formação dando continuidade ao crescimento.

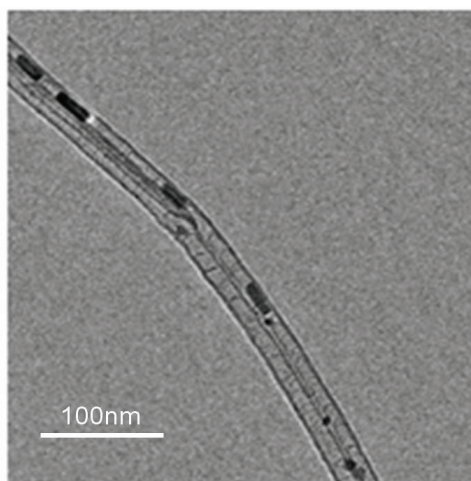


Figura 3.3: Imagem de microscopia de transmissão apresentando partículas metálicas no interior de nanotubos de carbono, indicando ser possível o processo de crescimento sugerido na ref.[27]. Essa é a amostra #06 setor C produzida com 100% de acetonitrila e temperatura 900°C.

3.3, apontando a possibilidade de se produzirem nanotubos de comprimentos muito longos.

A peça fundamental da montagem consiste em um bico injetor do tipo para cromatografia mostrada na figura 3.4, cujos detalhes importantes são : o diâmetro do tubo de saída do líquido, o fluxo de gás no balão e o registro, responsável pela admissão do líquido, assim como o fluxo do gás responsável por carrear a mistura. O preciso ajuste desses parâmetros é responsável por permitir a admissão da mistura em condições ideais.

O aparato experimental consiste de um forno tubular INTI FT-1200-GAS com alcance máximo de temperatura de 1050<sup>0</sup>C. Em seu interior um tubo de quartzo com diâmetro de 254 mm (veja figura 3.6). O balão de cromatografia é responsável por injetar o material precursor na forma apropriada. Essa peça é crítica para a formação adequada do material precursor e deposição de nanotubos de boa qualidade, e por isso será descrita com mais detalhes a seguir.

O capilar interno, responsável por conduzir o material precursor deve ser o mais fino possível de modo a não produzir gotas de tamanho excessivo que não possam ser apropriadamente atomizadas ao serem introduzidas na região de síntese. É constatação empírica do autor que quanto menor forem as partículas atomizadas melhor a qualidade dos tubos produzidos. Em seguida deve existir um delicado balanço entre o diâmetro externo do capilar  $d_E$ , a distância para a saída do balão  $l$  e o importante diâmetro interno da saída do gás carreador  $D$ , esses elementos são mostrados esquematicamente na figura 3.5. O fluxo e a velocidade de ejeção do material precursor é criticamente sensível a esses parâmetros.

Para uma dada configuração dos parâmetros  $d_E$ ,  $l$ , e  $D$ , o fluxo do gás carreador fica limitado à uma faixa de valores máximo e mínimo de modo a



Figura 3.4: O Balão injetor. Essa é uma peça chave. Para uma deposição adequada o ajuste dos diâmetros interno e externo do capilar interno e do bico de saída são responsáveis por permitir que a admissão do material se dê de forma adequada na região de deposição. Em baixo um detalhe do bico injetor.



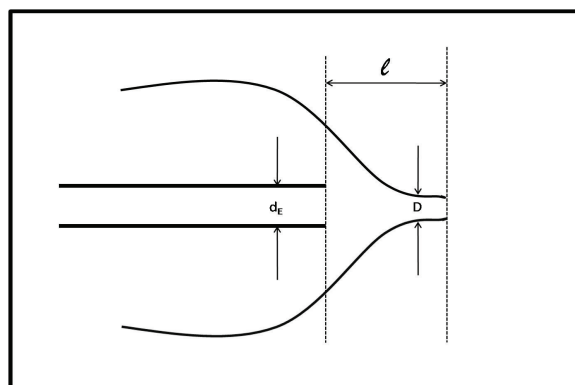


Figura 3.5: Detalhe esquemático do bico injetor onde se mostra as dimensões relevantes para seu desenho. Veja também a parte inferior da figura 3.4

produzir material com características apropriadas. Essa faixa de utilização é determinante no escoamento e deposição do material. Mais à frente ao considerarmos o posicionamento do aparato reator será feita uma descrição da influência dessas considerações na formação de material na parede do tubo. Ainda em relação ao balão injetor, sua construção será responsável pela faixa útil de funcionamento. Ao longo do período de síntese das amostras, ficou claro que eles apresentavam variações de funcionamento em relação ao número de deposições em que foi utilizado. O frágil bico injetor apresentava desgastes e em não raras situações seu funcionamento ficou comprometido a ponto de ter que ser substituído. Considerando-se que essa é uma peça manufaturada artesanalmente, mesmo o mais habilidoso vidreiro teria dificuldades em construir dois balões que possuíssem características idênticas. Muitas dificuldades emergem dessa limitação e pode-se dizer que dos 3 balões construídos, dois possuíam características favoráveis, um já se encontra inativado, um está em uso, e um em reserva. Balões industriais foram testados sem sucesso devido a problemas de conexão com o tubo de quartzo. A consequência disso é que eventualmente as condições de deposição tiveram que

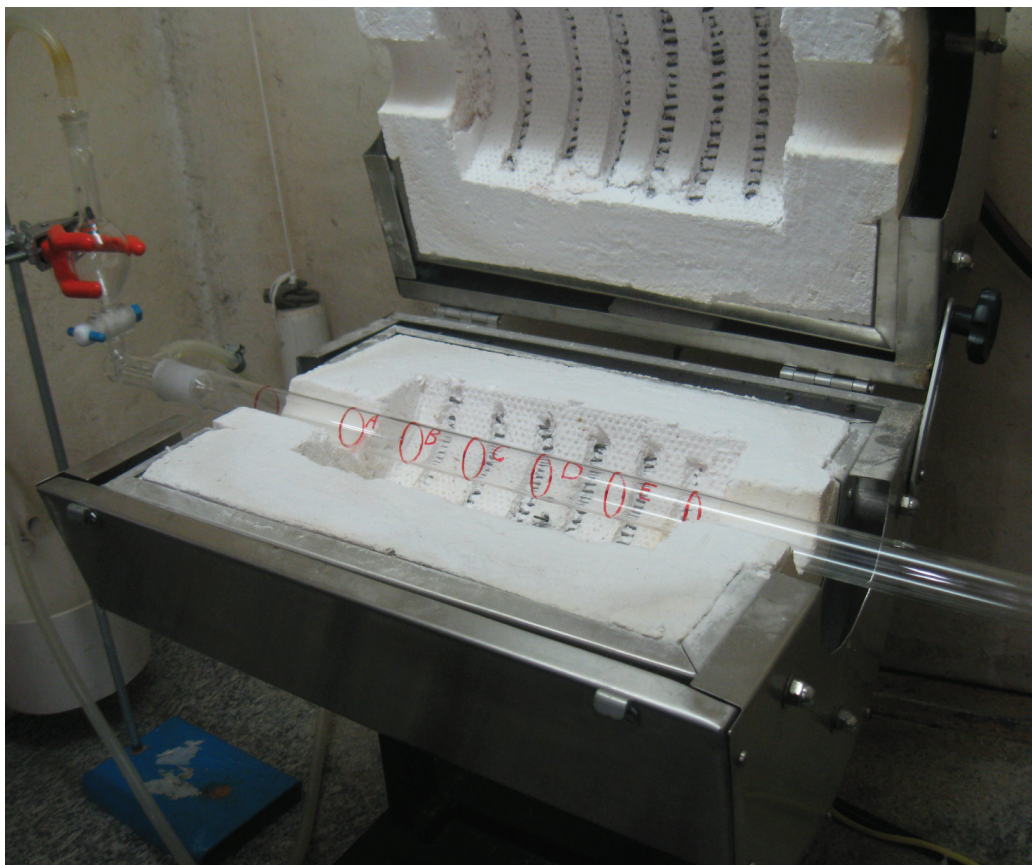


Figura 3.6: O aparato experimental. Um balão de vidro é responsável pela pulverização das partículas que são injetadas nos centros de reação dentro do forno. A temperatura estável nas regiões de síntese, juntamente com o fluxo contínuo de material faz com que funcione pretensamente como um reator não cíclico. Assinalados em vermelho estão as regiões do tubo e suas posições relativas dentro do forno.

ser alteradas em função das propriedades dos balões e alguns conjuntos de amostras tiveram que ser refeitos devido à falhas nesse dispositivo, que ao ser substituído conduz à um regime de deposição distinto, conseqüentemente tornando não comparáveis as amostras produzidas com o anterior. Por outro lado essa deficiência levou à descoberta que o tamanho e qualidade das amostras eram muito dependentes da qualidade do material fornecido pelo bico injetor assim como do regime de deposição.

No outro extremo do tubo os gases resultantes são filtrados em um menisco preenchido com acetona que possui duas utilidades : filtrar da melhor maneira possível os gases tóxicos oriundos da queima do material precursor, e formar uma interface ar líquido que impede o retorno de ar atmosférico durante o processo de resfriamento, o que poderia causar contaminação e até destruição do material depositado. Como a síntese envolve o uso de líquidos com algum grau de toxicidade e também a formação de gases tóxicos durante a queima, todo o aparato é protegido dentro de uma capela com exaustor apropriado.

Quanto ao posicionamento do forno e do tubo reator uma consideração adicional importante. O reator pode apresentar três posições distintas : todo o aparato na horizontal, uma inclinação negativa em que o balão injetor se encontra em posição elevada em relação à exaustão e uma inclinação positiva em que o balão injetor se encontra abaixo da linha de exaustão.

Os primeiros testes foram feitos com inclinação negativa com o intuito de evitar que o material que se condensasse após a saída do forno retornasse e contaminasse a amostra. São exemplos dessa configuração as amostras #1,#2 e #3<sup>9</sup>. Na verdade muitas amostras haviam sido produzidas anteriormente com o intuito de se determinar a quantidade ótima de material

---

<sup>9</sup>Veja todos os parâmetros das deposições no apêndice 7 tabelas 7.2 e 7.3

precursor. Se for muito pouca a quantidade do material precursor no balão, nenhum material é formado nas paredes e se, ao contrário, se encontra em excesso a consequência é a acumulação de sujeira por cima da monocamada ideal que deveria se formar. Não é demais ressaltar que a quantidade do material precursor no balão depende da inclinação do reator, da temperatura de deposição, e do balão no sentido que esse delimita o fluxo ideal do gás carreador. Em inclinação negativa é preciso que o balão opere na faixa de 1500-2000 sccm, enquanto para a inclinação positiva um fluxo menor é exigido uma vez que o escoamento do ar quente favorece o deslocamento do material precursor no sentido da exaustão. Entra aqui a idéia de que TODOS esse parâmetros estão correlacionados porque, por exemplo, o balão para uso em inclinação positiva deve operar em fluxo da ordem de 750 sccm e a consequência da redução do fluxo do gás carreador, responsável pela atomização do material, é a formação de material pulverizado não próprio para deposição. Via de regra, um balão sem capacidade de ajuste dos parâmetros  $d_E$ ,  $l$ , e  $D$  mostrados na figura 3.5 não pode operar em ambos os regimes.

Foi a idéia de se obter um fluxo o mais laminar possível dentro do reator que motivou as deposições em inclinação positiva. O inconveniente é que o balão número 1, que favorecia o uso da inclinação positiva apresentou defeitos irreversíveis no bico injetor antes de se conseguir um set completo de amostras para análise, e apesar da ótima qualidade do material produzido, por exemplo com NT de comprimento superior a 200  $\mu\text{m}$ , ele serviu apenas para mostrar, como se verá adiante, que essa configuração é de fato mais favorável que a negativa. Três novos balões foram construídos, entretanto todos se mostraram eficazes apenas para inclinação negativa. Desse modo nesse trabalho serão consideradas amostras produzidas apenas em configuração de inclinação negativa, e quando possível análises das amostras na outra confi-

guração serão mostradas quando houver interesse de comparação.

### 3.2.1 Os Materiais Precursores

Uma das idéias centrais desse trabalho é determinar a taxa de incorporação de nitrogênio em função da composição do material precursor. O primeiro passo é a escolha do catalisador, e o ferroceno foi escolhido por haver suficiente dados na literatura comprovando a eficácia de seu uso. Alternativas seriam o cobaltoceno ou o niqueloceno, que na verdade estão reservados para experimentos futuros. Com o intuito de se testar o índice de dopagem um líquido precursor que não deve possuir nitrogênio será denominado simplesmente como a fonte de carbono, e dois candidatos são o tolueno e o benzeno. Escolhemos o tolueno em detrimento ao benzeno mas isso sem alguma razão específica. A exemplo do material contendo o catalisador, em experimentos futuros o benzeno poderá fornecer importantes dados de comparação.





Para os testes de dopagem foram usados dois compostos orgânicos que possuem um único átomo de nitrogênio em suas moléculas : acetonitrila e propionitrila.

Na tabela 3.1 os dados relevantes sobre os precursores:

### 3.2.2 A Sistemática de Deposição

O material precursor, seja a fonte de carbono pura ou uma mistura com a fonte de nitrogênio é sonicado (5-10 min) juntamente com o catalisador, presente na proporção aproximada de 1% em massa. Testes com porcentagens de ferroceno de 0.5%, 1%, 2% e 4% foram feitos e a análise Raman mostrou que para todos esses valores o espectro é satisfatório mostrando a presença de nanotubos de carbono de boa qualidade. Para evitar um grande número de

Tabela 3.1: Os elementos precursores e suas propriedades físico-químicas de interesse.

Elemento	Estrutura	Densidade ( <i>g/ml</i> )	Ponto de Fusão °C	Ponto de Ebulição °C
Ferroceno		2.69	174	249
Tolueno		0.8669	-93	110
Acetonitrila		0.786	-45	82
Propionitrila		0.7918	-91.8	97.2

parâmetros variáveis a proporção de 1% foi escolhida. Os fluxos de argônio para admissão ( $f_{baixo}$ ) da amostra e para o carreamento ( $f_{alto}$ ) são ajustados.

Com os parâmetros ajustados é iniciada a deposição e o tempo medido é mostrado nas tabelas 7.2 e 7.3 do apêndice . Em experiências preliminares após o esgotamento do material o forno permanecia ligado ainda por cinco minutos em fluxo de argônio com o intuito de eliminar material não desejado na amostra. Esse processo foi descartado uma vez que ficou evidente que o melhor seria desligar o aquecimento imediatamente após o fim da deposição.

O resfriamento se dá de forma natural (isto é não induzida) em atmosfera inerte de argônio e leva aproximadamente 4 horas para alcançar a temperatura ambiente quando, por exemplo a temperatura inicial é de  $900^{\circ}C$ .

O material é em seguida recolhido por setores do tubo e armazenado conforme é mostrado a seguir.

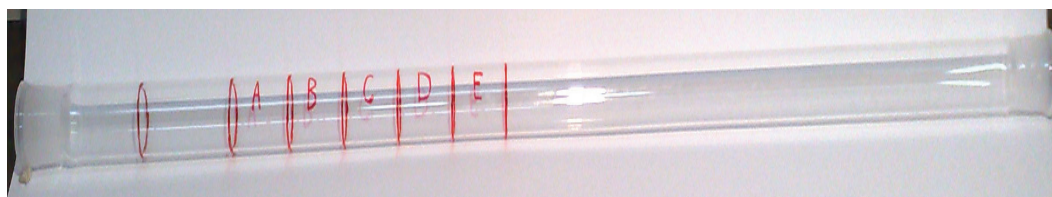


Figura 3.7: O tubo de quartzo e seus setores. A linha vermelha mais a esquerda indica o ponto onde o tubo entra no forno. Veja a figura 3.6.

Já nas primeiras deposições ficou evidente que as condições termodinâmicas não eram homogêneas ao longo do tubo. Era possível identificar diferenças formológicas a olho nú. Por isso, apesar de conduzir à um número grande de amostras, decidiu-se dividir o tubo de quartzo em setores. Cada deposição correspondia então a um conjunto de cinco amostras nomeadas de A até E. Dado que o comprimento útil do tubo era de 25 cm foram feitas divisões da seguinte maneira : setor A [0-5]cm, setor B [5-10]cm, setor C [10-15]cm, setor D[15-20]cm e setor E[20-25]cm na parte final do tubo, como mostrado na figura 3.7

As amostras são coletadas e armazenadas como mostra a figura 3.8 na página seguinte. Observe que a quantidade de material depositado por setor é muito dependente dos parâmetros de deposição podendo até não haver formação de depósito em determinado setor do tubo, como por exemplo, para a amostra #56\_E.

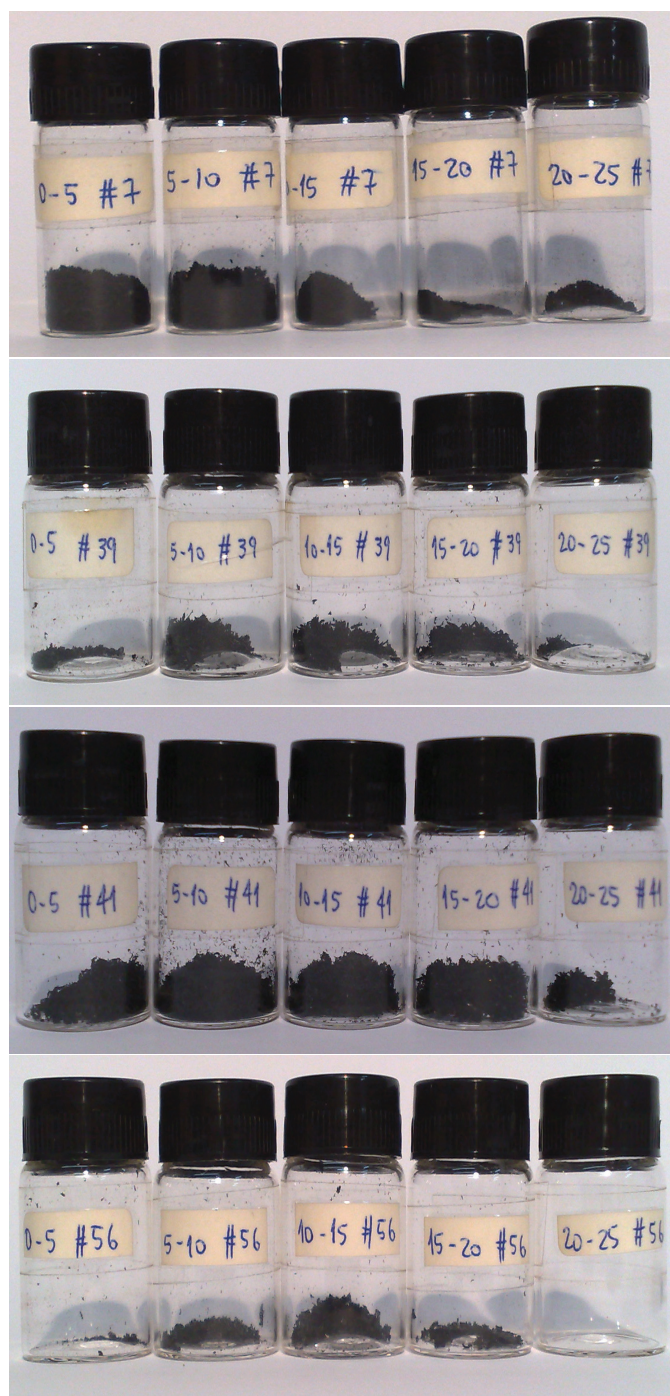


Figura 3.8: Exemplos de armazenamento do material recolhido por setores. Em determinadas deposições pode ocorrer de material não se formar em algum setor particular do tubo como pode ser visto para a amostra #56\_E.