



**Renato Barbosa de Oliveira**

**Incorporação de nitrogênio em nanotubos de carbono  
sintetizados por spray-pirólise**

**Tese de Doutorado**

Tese apresentada ao programa de Pós-graduação em Física da PUC-Rio  
como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Física

Orientador : Fernando Lázaro Freire Júnior

Rio de Janeiro, fevereiro de 2010



**Renato Barbosa de Oliveira**

**Incorporação de nitrogênio em nanotubos de carbono  
sintetizados por spray-pirólise**

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física do Centro Técnico Científico da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

**Prof. Fernando Lázaro Freire Júnior**

Orientador  
Departamento de Física – PUC-Rio

**Prof. Stanislav Moshkalev**

UNICAMP

**Prof. Andre Santarosa Ferlauto**

UFMG

**Prof. Aldo Jose Gorgatti Zarbin**

UFPR

**Prof. Marcelo Eduardo Huguenin Maia da Costa**

Departamento de Física – PUC-Rio

**Prof. José Eugenio Leal**

Coordenador Setorial do Centro  
Técnico Científico – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 25 de fevereiro de 2010.

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

## **Renato Barbosa de Oliveira**

Recebeu o título de Mestre em Física na Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro em 2005.

### Ficha Catalográfica

Oliveira, Renato Barbosa de

Incorporação de nitrogênio em nanotubos de carbono sintetizados por spray-pirólise / Renato Barbosa de Oliveira ; orientador: Fernando Lázaro Freire Júnior. – 2010.

111 f. : il. (color.) ; 30 cm

Tese (Doutorado em Física)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

Inclui bibliografia

1. Física – Teses. 2. Nanotubos de carbono. 3. Nitrogênio. 4. Sensores de gás. I. Freire Júnior, Fernando Lázaro. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Física. III. Título.

CDD: 530

À Maria Teresa Figueira de Mello Nevares.

# Agradecimentos

Ao Professor Fernando Lázaro Freire Júnior pelo profissionalismo e inestimável orientação científica.

À minha amiga Dra. Paola Ayala pela amizade e superlativa motivação pela ciência. De vez em quando encontramos pessoas que valem ouro.

Ao Prof. Marcelo Eduardo Huguenin Maia da Costa por valiosa colaboração.

Às amigas Nélia, Giza, Márcia e Majô.

Aos amigos Edson, Carlos Augusto, Nilton e Sérgio, por participarem mais que ativamente da construção desse trabalho.

Ao amigo Lucas Sigaud pela amizade e saudável dialética; científica, contemporânea e filosófica.

Aos amigos, Douglas, Omar, Cardosinho, Bernardo, Eugênio, Nelson, Iury, Thiago e Viviane, Júnior, Luciana Campos e Luciana Faletti, Cyro, Iury, Leandro, Cleomar, Bruno Mello, Bruno Messer, Anderson, Daniel, Adriana, Simone, André e Luciana, Karla e Dilza Szwarcman. Em nenhuma ordem específica. Fica pra vocês o trabalho!!! Muito Obrigado.

À equipe do laboratório de microscopia eletrônica do LNLS.

À CAPES e ao CNPq pelo justo financiamento do trabalho.

e por último,

...mas nem por isso menos importante

à família Figueira de Mello Nevares.

## Resumo

Oliveira, Renato Barbosa de ; Freire, Fernando Lázaro. **Incorporação de nitrogênio em nanotubos de carbono sintetizados por spray-pirólise**. Rio de Janeiro, 2010. 111p. Tese de Doutorado -- Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Apresenta-se neste trabalho dados relativos à incorporação de nitrogênio em nanotubos de carbono de múltiplas paredes. As amostras foram produzidas exclusivamente pelo processo de spray-pirólise usando ferroceno como catalisador. Como fonte de carbono foi usado tolueno juntamente com duas fontes de nitrogênio : acetonitrila e propionitrila. O parâmetro principal investigado é a fração proporcional dos precursores mas o papel da temperatura também é investigado. A caracterização das amostras inclui espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura e transmissão, e análise XPS para avaliar a proporção e concentração química nos produtos. Como complemento alguns testes preliminares foram realizados usando nanotubos de carbono como sensores de gás. Análise para vapores de gasolina e etanol são mostrados. Gases como por exemplo amônia foram também testados sob condições de pressão reduzida.

## Palavras-Chave

Física; nanotubos de carbono; nitrogênio; sensores de gás.

## Abstract

Oliveira, Renato Barbosa de ; Freire, Fernando Lázaro (Advisor). **Nitrogen incorporation in multi-walled carbon nanotubes synthesized by spray-pyrolysis**. Rio de Janeiro, 2010. 111p. Doctor's Thesis – Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

In this work we report results concerning the nitrogen incorporation into multiwalled carbon nanotubes. Samples were grown by spray-pyrolysis and use ferrocene as catalyst. As carbon source, toluene is used along two nitrogen precursors : acetonitrile and propionitrile. The main parameter investigated was the proportional fraction of precursors but the temperature role was also investigated. Characterization of the samples includes Raman spectroscopy, scanning and transmission electron microscopy and for evaluate proportional atomic and chemical concentrations in the tubes: XPS analysis. Few preliminary tests were performed using carbon nanotubes as gas sensors. Vapour of gasoline and ethanol data are sampled. Gases were tested also under reduced pressure conditions.

## Keywords

Physics; carbon nanotubes; nitrogen; gas sensors.

## Sumário

1. Das Fibras de Carbono aos Nanotubos	1
2. Nanotubos de Carbono	4
2.1 A Geometria	4
2.2 Estrutura Eletrônica	10
2.3 Nanotubos de Carbono-Nitrogênio	17
3. Sintetizando Nanotubos	20
3.1 Visão Geral	20
3.1.1 Métodos de Produção	22
3.2 Spray-Pirólise	23
3.2.1 Os Materiais Precursores	32
3.2.2 A Sistemática de Deposição	32
4. Caracterizando Nanotubos	36
4.1 As Técnicas de Análise	37
4.2 Incorporação de Nitrogênio em Nanotubos De Carbono Sintetizados por Spray-Pirólise	56
4.2.1 Os Setores do Tubo	56
4.2.2 O Material Precursor	60
5. Testando NC : Sensores	69
5.1 Montagem	71
5.2 Testes	
5.2.1 Sensores de Vapor ( $T^{amb}$ , $P_{atm}$ )	74
5.2.2 Sensores de Gases( $T^{amb}$ , $P_{reduzida}$ )	77



6. Conclusões	82
7. Apêndices	84
7.1 Tabelas e Dados p/ NTC	84

# Lista de Figuras

- 2.1 Estrutura cristalina do grafite, os vetores cristalinos são mostrados e os parâmetros de rede são :  $a = b = 2,456 \text{ \AA}$ ;  $c = 6,708 \text{ \AA}$ ; . . . . . 4
- 2.2 {ref.[10]}Projeção ao longo da direção [001] do grafite, que resulta na folha de grafeno. Os vetores  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  são os geradores da rede. A área destacada em cinza corresponde à célula unitária do nanotubo (n,m). . . . . 5
- 2.3 {ref.[11]}As projeções de  $\vec{R}$  nos vetores ortogonais  $\vec{T}$  e  $\vec{C}h$  . . . 7
- 2.4 Acima as linhas azul e vermelha indicam respectivamente os tubos armchair e zig-zag. À direita uma representação ilustrativa {ref.[4]}. . . . . 10
- 2.5 {ref.[13]} Na figura (a) as bandas de valência e condução para uma folha de grafeno na primeira zona de Brillouin, obtido pelo método tight-binding para primeiros vizinhos e para os elétrons  $\pi$ . Em (b) a estrutura de bandas resultante para o nanotubo (4,2) com a banda  $\pi$  na parte inferior e a banda  $\pi^*$  acima do gap que se localiza no nível de Fermi. Em (c) a densidade de estados para o diagrama de bandas ao centro. . . 11
- 2.6 {ref.[12]}Ilustração da formação de nanotubos SW a partir do enrolamento de folhas de grafeno. . . . . 12

2.7	{ref.[4]}Densidade de estados para nanotubos armchair e zigzag. Pode-se observar o comportamento metálico dos tubos armchair e semicondutor dos tubos zigzag. . . . .	13
2.8	Relações de dispersão unidimensional para nanotubos (a)armchair (5,5), (b)zigzag(9,0) e (c)zigzag(10,0). Os pontos X na primeira zona de Brillouin correspondem aos valores $k = \pm\pi/A$ e $\pm\pi/\sqrt{3}a$ para os tubos armchair e zigzag respectivamente. . . . .	15
2.9	À esquerda a representação para a célula unitária e zona de Brillouin estendida, acima (a) para nanotubos armchair e abaixo (b) para nanotubos zigzag[11]. (c) A estrutura de bandas para o nanotubo (12,0) à esquerda e (d) para o nanotubo (13,0) à direita[16]. . . . .	16
2.10	A dependência da largura do gap em função do diâmetro do tubo[21]. . . . .	16
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). . . . .	21
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. . . . .	25

- 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. . . . . 25
- 3.4 O Balão injetor. Essa é uma peça chave. Para uma deposição adequada o preciso 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. . . . . 27
- 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 . . . . . 28
- 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. . . . . 29
- 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. . . . . 34
- 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. . . . . 35

4.1	Espectros Raman típicos. Acima os espectros Raman para o setor A do tubo e para as amostras número #36(100% tolueno) acima, e abaixo a amostra #39 produzida com 100% de acetonitrila. . . . .	38
4.2	{ref.[35]}Com o intuito de se caracterizar nanotubos de carbono, mostram-se quatro espectros importantes. Ao alto a informação para o pico G de grafite HOPG. Em seguida o espectro para MWCNT, observe que isoladamente não se pode concluir sobre a existência de grafite ou nanotubos MW somente com essa informação [35]. Os dois espectros inferiores mostram o desdobramento da banda G (oculta em MWCNT) para os tubos de paredes simples, semicondutores e metálicos. A banda D se encontra fora dos limites da figura. . . . .	40
4.3	Descrição esquemática mostrando as vibrações atômicas da rede (a) o modo RBM (b) Os modos para a banda G. . . . .	41
4.4	Amostra #36 (100% tolueno - 850°C) : Acima a curva após o ajuste com os dados significantes no quadro e abaixo as razões $I_D/I_G$ para os setores ao longo do tubo. . . . .	43
4.5	Amostra #39 (100% acetonitrila - 850°C) : Acima a curva após o ajuste com os dados significantes no quadro e abaixo as razões $I_D/I_G$ para os setores ao longo do tubo. . . . .	44
4.6	Acima os espectros Raman em função da temperatura de deposição para as amostras da tabela 4.1. Em baixo a razão $I_D/I_G$ . Os erros típicos da razão são também mostrados na figura. . . . .	45

4.7	Acima a imagem para o setor C da amostra #07 (acetonitrila 100% - 950°C) em forma de paisagem e abaixo um detalhe da mesma imagem em maior magnitude de ampliação. . . . .	47
4.8	Na figura imagens TEM para as amostras #05 (acima) e #06 (abaixo), ambas produzidas a partir de acetonitrila 100% em 900°C no setor C do tubo.(cortesia Dra. P. Ayala) . . . . .	48
4.9	Espectro amplo de varredura (survey) para a amostra #11 (100% acetonitrila - 950°C) produzida com inclinação positiva. À direita da imagem dois exemplos da variação de intensidade do pico 1s para o nitrogênio em função da presença no material precursor. São as amostras #29 e #39 (obtidas por deposição à 850°C) acima e embaixo respectivamente. Observe que para a amostra #29 o pico do nitrogênio é quase imperceptível. . .	52
4.10	Deconvolução do pico 1s do carbono. Corresponde à amostra #11_A produzida com acetonitrila 100% e temperatura 950°C.	54
4.11	Deconvolução do pico 1s do nitrogênio. Corresponde à amostra #11_A produzida com 100% acetonitrila e temperatura 950°C. . . . .	55

4.12	A figura acima mostra como varia a característica do material depositado ao longo do eixo do tubo para a amostra #7. Observa-se que o comprimento médio tende a diminuir assim como o material se apresenta mais fragmentado. Esse efeito pode ser devido tanto ao consumo do catalisador como ao fato de que nos setores mais afastados é maior a probabilidade de o tamanho da gota precursora ter tamanho médio menor devido ao aumento da temperatura durante o vôo. Os setores estão indicados no alto ao lado do número da amostra: A[00-05] B[05-10] C[10-15] D[15-20] E[20-25] . . . . .	57
4.13	As razões $I_D/I_G$ para cada setor do tubo para a amostra #07.	58
4.14	A porcentagem de nitrogênio incorporado para a amostra #07 em cada setor do tubo . . . . .	58
4.15	Acima a incorporação de nitrogênio em função da proporção de acetonitrila como fonte precursora. O gráfico na parte inferior mostra as razões $I_D/I_G$ para as mesmas proporções. Dados para a temperatura de 850°C. . . . .	63
4.16	Acima a incorporação de nitrogênio em função da proporção de acetonitrila como fonte precursora. O gráfico na parte inferior mostra as razões $I_D/I_G$ para as mesmas proporções. Dados para a temperatura de 900°C. . . . .	64
4.17	Acima a incorporação de nitrogênio em função da proporção de propionitrila como fonte precursora. O gráfico na parte inferior mostra as razões $I_D/I_G$ para as mesmas proporções. Dados para a temperatura de 850°C. . . . .	66

4.18	Acima a incorporação de nitrogênio em função da proporção de propionitrila como fonte precursora. O gráfico na parte inferior mostra as razões $I_D/I_G$ para as mesmas proporções. Dados para a temperatura de 900°C. . . . .	67
5.1	(a){ref.[14]}Essa figura ilustra a expulsão dos lobos $\pi$ para o exterior do nanotubo devido a curvatura da folha de grafeno. (b){ref.[4]}Ilustração da modificação da estrutura cristalina pela incorporação de átomos de nitrogênio na forma piridínica e altamente coordenada (esferas vazadas). Esse modelo leva em conta as energias de ligação encontradas experimentalmente por análise XPS e EELS (Electron Energy Loss Spectrometry). . . . .	70
5.2	A figura mostra o espectro Raman para a amostra A1 (propionitrila / 900°C). . . . .	72
5.3	A figura mostra o espectro Raman para a amostra A3 (benzilamina / 900°C). . . . .	72
5.4	À esquerda, imagem de microscopia de varredura para nanotubos de carbono da amostra A6 sobre as grades de ouro dos sensores tipo 2. À direita imagem MEV para os nanotubos formados por acetonitrila da amostra A5. . . . .	73
5.5	À esquerda o dispositivo tipo 1. Ao centro dispositivo tipo 2 e à direita uma ilustração das características de suas malhas .	74
5.6	Aqui as figuras à esquerda e ao centro mostram as respostas dos sensores tipo 1 para a amostra A1 tanto para o álcool combustível como para a gasolina. À direita a resposta do sensor tipo 1 para a amostra A3 e gasolina. . . . .	76



5.7	A figura acima mostra o comportamento de saturação para os sensores do tipo 1. . . . .	77
5.8	A amostra A1 no sensor tipo 1 antes e depois de sonicada em acetona e expostas ao vapor de etanol. . . . .	78
5.9	A resposta para a acetona nos sensores tipo 1 e amostra A5. A redução no valor da resistência quando ocorre a exposição pode ser explicada com a transferência de um elétron para o tubo aumentando desse modo sua condutividade. . . . .	79
5.10	Aqui os dados obtidos para a exposição do sensor à amônia em três faixas de pressão distintas: $10^1$ acima, $10^0$ ao centro e $10^{-1}$ . . . . .	80

# Lista de Tabelas

2.1	[PARTE 1/2] - Parâmetros para nanotubos de carbono. Nessa tabela $n, m, t_1, t_2, p, q$ são inteiros e $d, d_R, N, M$ são funções inteiras desses inteiros. E mdc indica o maior divisor comum entre os inteiros $n$ e $m$ . (Fonte : ref [12].) . . . . .	8
2.2	[PARTE 2/2] - Parâmetros para nanotubos de carbono. Nessa tabela $n, m, t_1, t_2, p, q$ são inteiros e $d, d_R, N, M$ são funções inteiras desses inteiros. E mdc indica o maior divisor comum entre os inteiros $n$ e $m$ . (Fonte : ref [12].) . . . . .	9
2.3	Dados para nanotubos de carbono. . . . .	10
3.1	Os elementos precursores e suas propriedades físico-químicas de interesse. . . . .	33
4.1	A relação das temperaturas de deposição para amostras produzidas com 100% de acetonitrila e coletadas no setor C do tubo. Veja figura 4.6. . . . .	42
4.2	Energia do nível 1s para o nitrogênio em compostos aromáticos contendo carbono em configuração $sp^3$ . . . . .	53

4.3	Energia do nível 1s para o nitrogênio em compostos aromáticos contendo carbono em configurações $sp^3$ e $sp^2$ . . . . .	53
4.4	Tabela com os dados das amostras para análise de incorporação de nitrogênio. Na coluna à esquerda #N identifica o número da amostra [veja a tabela de deposições no apêndice 7]. O número entre parênteses indica a proporção de acetonitrila ou propionitrila no material precursor. Na amostra #29 temos 10% de acetonitrila em tolueno enquanto na amostra #47, por exemplo, o material precursor é 100% acetonitrila. Em ambos os casos o catalisador é o ferroceno. . . . .	60
4.5	As razões $I_D/I_G$ para as amostras produzidas com acetonitrila. A porcentagem de acetonitrila em cada amostra está indicada entre parênteses. . . . .	61
4.6	As razões $I_D/I_G$ para as amostras produzidas com propionitrila. A porcentagem de propionitrila em cada amostra está indicada entre parênteses. Os campos indicados por ND representam dados não disponíveis. . . . .	61
5.1	As amostras . . . . .	71
5.2	Amostra A5 - À esquerda as respostas dos sensores#5 para o álcool (tipo 1 acima e tipo 2 abaixo) e a direita para a gasolina. Chama a atenção o forte efeito de memória observado para o dispositivo tipo 2. . . . .	75
7.1	Valores para parâmetros de caracterização de tubos selecionados pelo vetor quiral $C_h = (n, m)$ .(Fonte : ref [11]) . . . . .	84
7.2	Tabela de deposições - Parte1/2 . . . . .	85
7.3	Tabela de deposições - Parte2/2 . . . . .	86