

Caroline Wuttke

e-mail: caroline.wuttke@gmail.com

Luiz Henrique Acauan, Carlos Pérez Bergmann

LACER – LABORATÓRIO DE MATERIAIS CERÂMICOS

DEPARTAMENTO DE MATERIAIS / ESCOLA DE ENGENHARIA / UFRGS



## 1. INTRODUÇÃO

Desde sua descoberta, em 1991, nanotubos de carbono (NTC's) vêm despertando um grande interesse em áreas de pesquisa fundamental e aplicada, devido as suas excelentes propriedades mecânicas, térmicas e eletrônicas. Dessa forma, possui um elevado potencial para diversas aplicações em Engenharia.

Há um tipo em especial, os nanotubos de carbono dopados, que possuem propriedades ainda mais interessantes: são mais reativos, mais solúveis e também possuem uma ótima condutividade elétrica quando comparados aos nanotubos de carbono simples, além de possuir uma menor variação de propriedades entre os nanotubos de uma mesma síntese.

Sendo assim, torna-se interessante a comparação desses dois tipos de nanotubos a fim de se verificar os diferentes parâmetros de síntese.

## 2. OBJETIVO

O objetivo desta pesquisa é comparar os nanotubos de carbono formados por diferentes precursores de carbono: hexano, responsável por formar nanotubos de carbono simples (denominados NTC), e acetonitrila, responsável por formar nanotubos de carbono dopados com nitrogênio (denominados NTCNx).

## 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Para a produção dos nanotubos de carbono, utilizou-se a técnica DQVC (Deposição Química de Vapor Catalisada), a qual permite que a síntese seja feita sobre substratos planos, resultando em um crescimento de nanotubos verticalmente alinhados, denominada "floresta". O reator utilizado é equipado com um tubo de quartzo de 3cm de diâmetro interno e 1m de comprimento, de acordo com a figura 1. O método DQVC consiste em decompor um gás ou líquido precursor, fornecedor de carbono, em partículas catalíticas (as quais são formadas a partir de um filme fino de ferro) sobre um substrato plano (*wafers* de silício) em um forno tubular sob temperaturas entre 700 e 1000°C.



Figura 1: Reator DQVC de leito horizontal

A síntese de NTC's é realizada da seguinte maneira: as amostras são introduzidas no centro do reator e aquecidas com fluxo contínuo de argônio e oxigênio. Em seguida, é feita a redução do filme de ferro, deixando-se passar apenas hidrogênio, para a formação das nanopartículas. O precursor de carbono é então introduzido pela passagem de argônio através de hexano (fig 2a) ou acetonitrila (fig 2b) líquida. No fim da síntese, a fonte de carbono é desligada, e deixa-se o forno resfriando sob fluxo de Ar/H<sub>2</sub>.

As análises de caráter morfológico realizadas sobre as amostras foram: análise ótica, MEV e MET, enquanto as qualitativas foram: Espectroscopia Raman e XPS. Primeiramente realiza-se a análise ótica, para se identificar se houve crescimento de nanotubos ou não. Em seguida, foi feita a Microscopia Eletrônica de Varredura e de Transmissão (MEV e MET, respectivamente), a fim de observar detalhes da estrutura dos NTC's.

Através da Espectroscopia Raman e do XPS (*X-ray photoelectron*) se verifica a qualidade dos NTC's, de acordo com a quantidade de defeito destes e a presença de elemento dopante.

Com o intuito de obter NTCNx com as melhores características possíveis, foram avaliados diversos parâmetros e comparados com os NTC sob parâmetros fixos (síntese à 800°C com hexano como precursor de carbono). Já os NTCNx, em que utilizou-se acetonitrila, investigou-se a influência da espessura do filme de ferro (0,5, 1,5, 2nm e 3nm), a temperatura de síntese (800°C à 950°C) e a necessidade de se introduzir água durante a síntese.

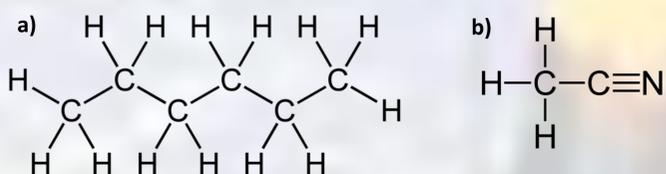


Figura 2: molécula de a) hexano; b) acetonitrila.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Análise Ótica

Quanto a espessura do filme catalisador, pode-se perceber que os NTCNx apresentaram crescimento com espessuras de ferro entre 1,5 e 3nm, mas com 0,5nm não houve crescimento, enquanto com hexano houve um bom crescimento em todas as espessuras. Quanto a temperatura de síntese, percebeu-se que os NTCNx não apresentaram crescimento algum a 800°C, pouco crescimento aos 850°C e 950°C, e um melhor crescimento aos 900°C. Quanto a introdução de água durante a síntese, verificou-se que houve uma melhora com a adição de 30mL de água, enquanto que com uma maior quantidade quase não se vê crescimento.

### 4.2 Análise MEV

A diferença entre as florestas de NTC e NTCNx são enormes. Os NTC crescem com uma altura de aproximadamente 500µm (fig 3a), enquanto os NTCNx crescem no máximo 100 µm. Quanto à espessura do filme catalisador, pode-se perceber que os NTCNx apresentaram melhores resultados para maiores espessuras (fig 3c), tendo maior grau de alinhamento, enquanto que na espessura de cerca de 1,5nm as florestas já crescem menos homogêneas e com menor altura, apresentando alguns defeitos (fig 3b). Com hexano como precursor de carbono a floresta não varia tanto, sendo melhor para uma espessura de 2nm de ferro.

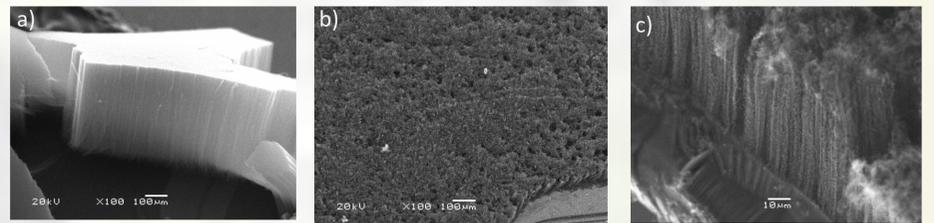


Figura 3: Imagens MEV em ângulo de 30° de NTC com espessuras de a) 2 nm de ferro e NTCNx com b) 1,5nm e c) 3nm de ferro

Quando analisados quanto a temperatura de síntese, percebeu-se que os NTCNx apresentaram uma pequena formação de floresta, porém não homogênea, com pouca altura aos 850 C (fig 4a) e sem alinhamento aos 950 C (fig 4c). Já aos 900 C (fig 4b), os NTC's apresentaram um ótimo crescimento, e a floresta formada era homogênea e bem alinhada.

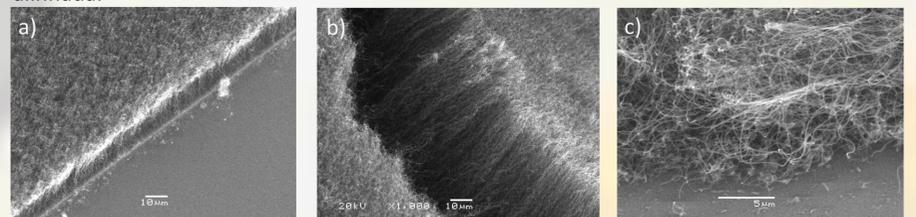


Figura 4: Imagens MEV em ângulo de 30° de NTCNx produzidos a a) 850 C; b) 900 C; e c) 950 C

Quanto à presença de água durante a síntese, verificou-se que com 30mL de água, houve um crescimento alto e bem alinhado (fig 5b), enquanto que sem água esse crescimento é alinhado, porém com menor altura (fig 5a). Por outro lado, quando se aumentou a quantidade de água para 60mL, o crescimento se tornou sem alinhamento (fig 5c).

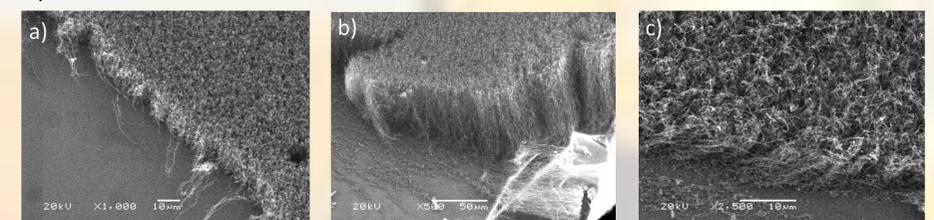


Figura 5: Imagens MEV em ângulo de 30° de NTCNx produzidos com a) sem água; b) 30mL; e c) 60mL.

### 4.3 Análise MET

As imagens MET mostram que os NTCNx apresentam formato do tipo "bambu" (fig 6a), estando de acordo com a literatura, enquanto que os NTC apresentaram um formato mais retilíneo (fig 6b)). Os outros parâmetros de síntese, como espessura do ferro e temperatura, não afetam esta estrutura

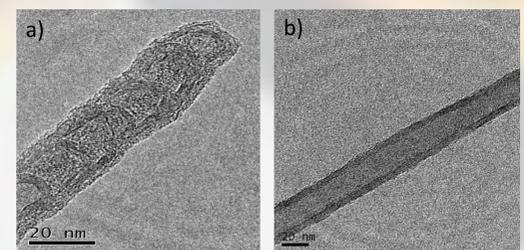


Figura 6: imagens MET : a) NTCNx ; e b) NTC

### 4.4 Análise Raman

Através da Espectroscopia Raman, verificou-se que o pico D (~1350cm<sup>-1</sup>) dos NTCNx (fig 7) é maior e mais largo que o dos NTC, como era-se esperado. Este pico indica a quantidade de defeitos existente na estrutura do nanotubo, indicando a presença do elemento dopante. Em relação aos parâmetros de síntese dos NTCNx, estes não afetam a altura do pico D, ou seja, a presença de nitrogênio.

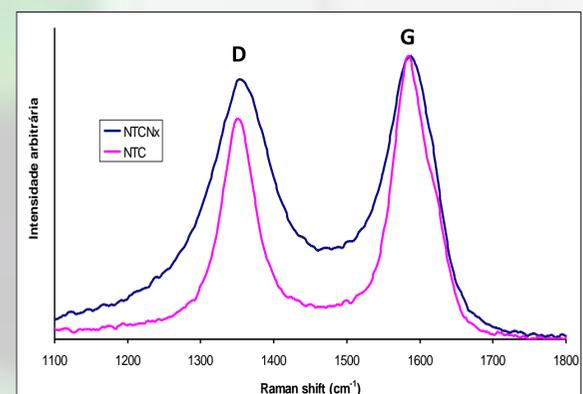


Figura 7: Espectro Raman dos NTCNx e NTC.

## 5. CONCLUSÃO

Com este trabalho, conclui-se que os melhores parâmetros para formação dos NTCNx são com 3nm de espessura de filme catalisador, 900 C como temperatura de síntese e 30mL de água durante a síntese.

Uma análise importante pode ser vista de que os parâmetros de síntese afetam enormemente o rendimento da síntese e, por consequência, estrutura da floresta de NTCNx. Porém, estes parâmetros não afetam a qualidade no NTCNx em si, ou seja, sua estrutura e a presença do elemento dopante.