

### 3

## Síntese de Nanotubos

O estágio atual da produção de nanotubos envolve uma grande quantidade de métodos. As técnicas utilizadas pelos diferentes grupos são independentes do objetivo final que os nanotubos vão ter. Por exemplo, se objeto de estudo são as propriedades inerentes dos tubos, é necessário produzir material de boa qualidade deixando de lado a quantidade. De fato, os problemas mais complicados na síntese tem a ver com a completa elucidação do crescimento em função das condições ótimas. É também necessário identificar uma maneira de induzir o crescimento chiral seletivo de SWNTs que sejam metálicos ou semicondutores.

A maior parte de estudos experimentais das propriedades dos CNTs começaram somente depois que certos métodos foram bem estabelecidos nos anos noventa (6). Os mais comuns são ablação por laser, descarga de arco, e métodos catalíticos com deposição química na fase de vapor (CVD) em diferentes variedades empregando diversos catalisadores.

Em esta tese foi feito um estudo detalhado dos nanotubos dopados com N. Os métodos de Pirólise por Spray e CVD em alto vácuo foram usados mas cada um deles com um propósito diferente. Em particular, o método de Pirólise por Spray, que utiliza catalisadores flutuantes, é visto hoje em dia como comercialmente possível com fins de produção massiva de MWNTs. É por isto que esta técnica foi utilizada para produzir MWNTs com N (em uma taxa g/h) para serem utilizados em aplicações de materiais compósitos.

O segundo método, chamado na literatura geralmente como *hot wall CVD* ou *high vacuum CVD (HV-CVD)*, foi aplicado para a síntese de SWNTs e DWNTs dopados com N. A HV-CVD pode ser uma técnica muito poderosa porque é capaz de produzir amostras de SWNTs de altíssima qualidade praticamente livres de impurezas, inclusive sem passar por método nenhum de purificação.

Estes dois métodos são detalhadamente descritos neste capítulo. Porém, uma introdução à ablação por laser será feita já que esta técnica é utilizada hoje em dia para a produção massiva de SWNTs. É bem conhecido que os tubos feitos com este método possuem a melhor qualidade em relação à quantidade

produzida, diâmetro e distribuição do tamanho dos diâmetros. Amostras sintetizadas com este método serão tomadas como referência somente para efeitos de comparação dos SWNTs dopados com N sintetizados na pesquisa descrita neste documento.

### 3.1

#### Pirólise de Spray

A Pirólise de Spray é um método útil para a fabricação massiva de nanotubos utilizando *floating catalysts* (flutuando na solução e arrastados por um fluxo). A idéia básica consiste em introduzir no reator partículas catalíticas indiretamente a través de um fluido transportador. Isto envolve a atomização de uma solução inicialmente contida em um contenedor de vidro com ajuda de um fluxo de Ar para dentro de um tubo de quartzo pre-aquecido até a temperatura ideal para a síntese dos nanotubos.

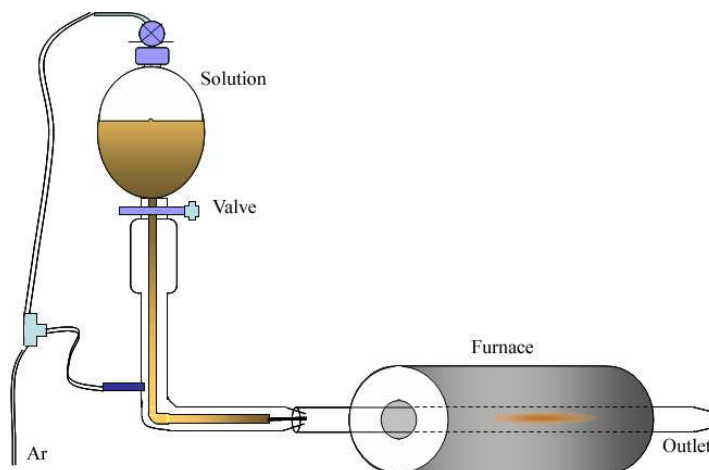


Figura 3.1: Esquema do aparelho de Pirólise de Spray utilizado para sintetizar os nanotubos.

Como se observa na figura 3.1, a montagem do sistema de Pirólise consiste em um atomizador de pyrex conectado diretamente ao tubo de quartzo que está colocado dentro de um forno tubular. O atomizador é um capilar conectado de um lado ao recipiente da solução e o outro termina em uma ponta com um diâmetro de saída de 0.5mm. O capilar todo fica protegido por um tubo desenhado para encaixar adequadamente dentro do tubo de quartzo. Adicionalmente, é requerido um fluxo de argônio para funcionar como gás de transporte ao longo da ponta. Neste caso, o Ar é também utilizado para exercer uma pressão na solução para regular o fluxo em direção à ponta

durante a atomização. Por esta razão foi feita também uma conexão para o Ar diretamente na tampa do recipiente aonde se encontra a solução.

O crescimento dos nanotubos se produz no espaço tridimensional do tubo de reação a temperatura elevada. É claro, isto depende também do tipo de solução atomizada. O tubo de reação é normalmente aquecido até temperaturas entre 750 e 1000°C que correspondem às condições de decomposição térmica de cada hidrocarboneto precursor.

O tempo de liberação do spray depende do volume da solução e das características geométricas do atomizador. De fato, métodos muito similares foram utilizados na pesquisa relacionada com crescimento de fibras de carbono e foi assim que foi pensada a possibilidade de otimizar o mecanismo levando especialmente em conta os mecanismos de catálise. A través de estudos sistemáticos é possível determinar as condições termodinâmicas que levam à formação de nanotubos. Além disto, é também necessário identificar as zonas do reator em relação à taxa de crescimento proporcional de co-produtos formados (fibras, carbono amorfo, etc.), em comparação com a quantidade de nanotubos.

Uma vez feito o experimento, uma fuligem preta se deposita nas paredes do tubo de quartzo, a que deve ser raspada e retirada do reator para ser investigada. A figura 3.1 contém imagens de microscopia eletrônica de transmissão de amostras que foram sintetizadas com tolueno (fig 3.1a) e benzilamina (fig 3.1b e fig 3.1c) como solventes, e ferroceno como *floating catalyst*. Fica evidente que a quantidade obtida e a morfologia são diferentes em cada caso. Por isto, os processos de otimização devem levar em conta que o material sintetizado deve representar uma porcentagem muito mais alta do que o material catalítico aglomerado e qualquer espécie carbonosa que possa se formar como co-produto.

Este método foi utilizado nesta tese para produzir grandes quantidades de MWNTs de boa qualidade que foram utilizados em experimentos para aplicações. Os resultados experimentais sobre a síntese por este método estão descritos no capítulo 8 para dar mais consistência ao estudo feito em essa parte da tese.

No que tem a ver com a otimização dos parâmetros, parte da pesquisa experimental desta tese relacionada com o método agora descrito, foi feita em colaboração com o grupo do IPICYT em San Luis Potosi-Mexico. Eles tem feito um estudo sistemático do crescimento de nanotubos de parede simples e múltipla por Pirólise de Spray utilizando varias fontes de hidrocarbonetos. Uma descrição detalhada desses experimentos pode ser encontrada em referências como (35, 38). Portanto, os parâmetros que eles utilizaram para a síntese de

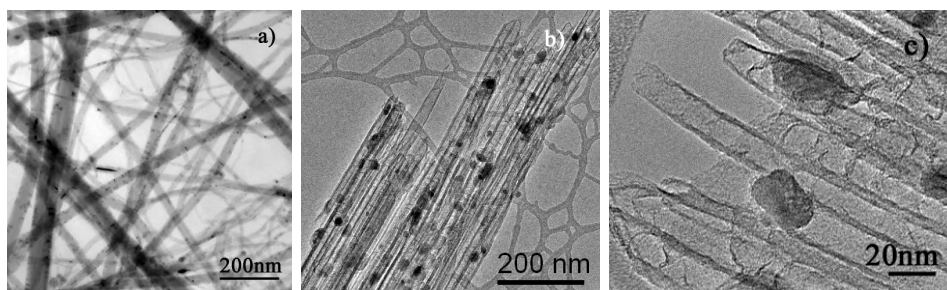


Figura 3.2: Imagem de BF-TEM feito como a técnica de Pirólise por Spray. (a) Micrografia de nanotubos compridos e fibras largas, (b) Imagem com baixa magnificação de nanotubos alinhados. (c) Imagem com alta magnificação de uma seção da figura b. A presença de material catalítico aglomerado é evidente.

MWNTs puros de carbono, assim como de MWNTs dopados com N, foram utilizados para os experimentos feitos em esta tese.

### 3.2

#### Deposição Química na Fase de Vapor em Alto Vácuo

Outra técnica de síntese é a deposição química de vapor (CVD) de hidrocarbonetos líquidos ou em gás. A crescente interesse entorno do processo de CVD se deve às grandes vantagens deste método tais como simplicidade, produção em grande escala e a possibilidade de crescimento contínuo. Muitos grupos têm feito trabalhos bem sucedidos na síntese de SWNTs individuais e também de nanotubos alinhados (tanto SWNTs quanto MWNTs) com diâmetro e comprimento controlados. Nesta tese, a maioria dos estudos de nanotubos dopados com N tem sido feitos com esta técnica.

Este processo involucra o aquecimento e a decomposição catalítica de um material precursor em um reator tubular a temperaturas elevadas ( $500 \sim 1000^{\circ}\text{C}$ ) na presença de um fluxo de um gás de um hidrocarboneto. O mecanismo geral de crescimento dos nanotubos em um processo de CVD que implica a dissociação das moléculas do hidrocarboneto catalisadas por um metal de transição precipitando em forma de nanotubos. Porém, este mecanismo continua sendo um tópico de intenso debate entre os grupos dedicados à síntese de nanotubos.

A escolha da fonte de C é feita pelo tipo de amostras que quisermos preparar e o uso que quiser dado para elas. De alguns estudos experimentais tem sido observado que fontes típicas na fase gasosa podem ser: metano (39), acetileno (40), benzeno (41) ou polyetileno (42). Fontes na fase líquida podem ser n-heptano (43), tolueno (44), etanol (45, 46), etc. Porém, a fonte de C

pode ser sempre otimizada para a produção massiva com a utilização dos catalisadores adequados. O estágio atual destas pesquisas tem mostrado que vários tipos de metais podem ser utilizados como catalisadores no crescimento de nanotubos, mas os metais de transição Co, Ni, Fe e misturas deles com outros metais como Al, W ou Mo são utilizadas com mais frequência. Tem sido observado que os catalisadores mais efetivos têm em comum a possibilidade de formar carbetos com alto conteúdo de carbono nas faixas típicas de crescimento por CVD, como se espera de uma análise simples dos diagramas de fase para metais e carbono. A altas temperaturas, o carbono tem uma solubilidade finita nestes metais, o que leva à formação de soluções de carbono metálico e conseqüentemente à formação de nanotubos.

### 3.2.1

#### Sistema

Com o objetivo de otimizar o crescimento de nanotubos SW e DW dopados com N, a técnica selecionada foi CVD em condições de alto vácuo. O arranjo mostrado na figura 3.3 foi construído com a intenção de controlar os vários parâmetros nos experimentos de CVD, tais como:

- Pressão de vapor da fonte de C/N,
- Temperatura de auto-pirólise da fonte,
- Composição da fonte
- Composição dos catalisadores,
- Atividade dos catalisadores, e
- Pré-tratamento dos catalisadores.

O arranjo consiste em um tubo de quartzo localizado horizontalmente através de um forno tubular de temperatura controlável. Isto permite precisão no controle de pequenos gradientes de temperatura. Um lado do tubo de quartzo está conectado a um sistema de bombeamento de alto vácuo (mecânica e turbomolecular), enquanto o outro lado está conectado a uma entrada de gás para  $H_2$  e a fonte de C ou C/N.

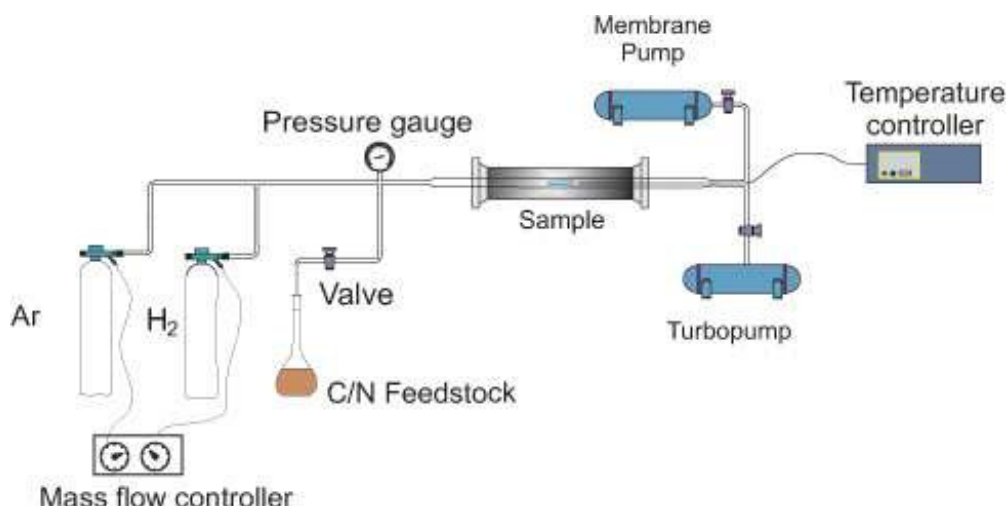


Figura 3.3: Arranjo experimental do sistema de deposição química de vapor em alto vácuo (HV-CVD).

### 3.2.2

#### A fonte de Carbono-Nitrogênio

Uma idéia inovadora de todos os experimentos aqui descritos é a utilização de fontes puras na síntese. A maioria dos trabalhos publicados até o momento relacionados com a síntese de nanotubos dopados com N a partir de métodos de CVD envolve a utilização de fontes líquidas ou gasosas misturadas (33, 35, 37, 34, 47). Isto não permite determinar adequadamente a incorporação de nitrogênio dentro dos tubos com contribuições realistas das fontes de C/N se estiverem misturadas com fontes de puro C. Em condições de alto vácuo, as contribuições moleculares jogam um papel muito importante, especialmente se o ajuste fino da dopagem é esperada até certo ponto. As fontes escolhidas para os experimentos de síntese foram a benzilamina ( $C_7H_9N$ ), acetonitrilo ( $CH_3CN$ ) e etanol ( $C_2H_6O$ ). Este último foi utilizado principalmente para testar a influência da atmosfera de reação ao misturarmos uma fonte pura de C/N com uma fonte de C da que é bem conhecida a sua capacidade de produzir nanotubos SW de alta qualidade. Todas estas fontes foram depositadas em um recipiente especialmente desenhado e conectado ao sistema de HV-CVD com uma válvula de tipo CF que permite liberar o vapor da fonte escolhida (ver fig 3.4).

### 3.2.3



Figura 3.4: Sistema de CVD. A fonte precursora é mantida em um recipiente de pyrex-quartzo conectada com uma válvula tipo CF.

### Catalisadores

Em relação com este problema, alguns tipos de catalisadores, seja monometálicos ou bimetálicos tem sido propostos para o crescimento de SWNTs se tem muita informação disponível na literatura (48). Tem sido empiricamente discernido que um catalisador bimetálico como Fe-Mo, Ni-Co, ou Co-Mo é mais efetivo que um catalisador monometálico para produzir SWNTs. Por outro lado, os MWNTs são sintetizados em substratos planos, o que não acontece para amostras de SWNTs os que somente carecem paralelos à superfície do substrato. Também o tamanho das partículas catalisadoras influencia muito no diâmetro dos nanotubos. Varias técnicas para controlar o tamanho destas partículas e a sua distribuição espacial tem sido estabelecidas. Uma destas técnicas é o uso de materiais porosos para servir como suporte dos catalisadores (49, 50, 51, 52). Isto evita a indesejada aglomeração dos catalisadores metálicos tratados e isto leva à formação de nanotubos de alta qualidade com diâmetros menores.

Em esta tese os métodos catalíticos usados são basicamente o crescimento direto a partir de filmes multicamada e catalisadores de metais contidos em um suporte cerâmico, que serão usados seja dispersados na superfície de um substrato pelo método de *drop coating* ou colocando o pó em navículas. Isto tem que ser feito já que a elucidação da função do ótimo catalisador para o crescimento de NTs dopados com N é sem dúvida o primeiro passo essencial. No caso dos filmes multicamada o objetivo é crescer nanotubos alinhados produzidos com as diferentes fontes (ver fig 3.5) (53).

Procurando o um mecanismo tipo *base growth*, foram depositados filmes multicamada de diferentes composições sobre Si 100 oxidado termicamente. Isto foi feito por evaporação por feixe de elétrons. A composição e espessuras

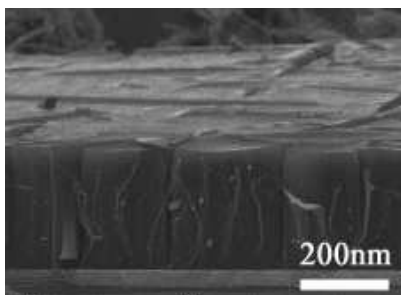


Figura 3.5: Nanotubos alinhados feitos com cyclohexano e utilizando filmes multicamada como catalisadores. Tomado da referência (54).

destes filmes estão reassumidas na 3.6. Um sistema de bombeamento criogénico foi utilizado para isto. O controle da espessura dos filmes foi feita com um monitor de quartzo depositando até conseguir a homogeneidade desejada. Estes filmes foram feitos por J.Schumann and R.Kaltoffen no IFW-Dresden.



	Si	SiOx	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Mo	Fe
ML1	0.5mm	1μm	10nm			1 nm
ML2	0.5mm	1μm		10 nm		1nm
ML3	0.5mm	1μm		10 nm	0.5 nm	1nm
ML4	0.5mm	1μm	10nm		1nm	1nm

Figura 3.6: Estrutura de um substrato multicamada. A camada superior é um filme fino de um metal cataliticamente ativo.

Os catalizadores em pó são basicamente de base bi-metálica, contendo praticamente Mo e Fe em diferentes composições. Estes foram misturados em misturas de nano-pós porosos de óxido de magnésio e óxido de alumínio ( $\sim 10\text{nm}$  e  $\sim 3\text{nm}$  diâmetro meio respectivo). As misturas ideais não podem ser definidas universalmente e por isto os diferentes catalisadores devem ser testados com as diferentes fontes precursoras. Todos os catalisadores que foram testados encontram-se resumidos na tabela da figura 3.6.

As misturas em pó foram dissolvidas em etanol e colocadas no ultra-som para depois serem colocadas sobre substratos de Si e Mo. De maneira alternativa, foram preparados catalisadores secos em pó. Isto foi feito removendo o etanol por evaporação a  $70^\circ\text{C}$  e depois disto moendo o material até obter um pó fino.

### 3.2.4

#### O crescimento de nanotubos

Os substratos preparados por *drop coating* sobre substratos de Mo e Si, assim como os pós em navículas de alumina, foram colocados dentro do tubo de quartzo. Então o reator de CVD é evacuado com a bomba turbomolecular até atingir uma pressão base de  $10^{-8}\text{mbar}$ . A temperatura é incrementada na zona



Tabela 3.1: Diferentes composições dos catalisadores testadas para a síntese de SWNTs e DWNTs. O nome de cada catalisador está identificado como  $C_n$  e os números na tabela representam a porcentagem em peso (wt.%). Os componentes químicos, identificados aqui com o nome comercial, foram: A: Ammonium Ferritic Citrate III Brown(Fluka 20-23%Fe); B:Ammonium Ferritic Citrate II Green (Fluka 14.5-16%Fe; C:Ammonium Heptamolybdate; D:Aluminum oxide nanopowder(Sigma-Aldrich 2-4nm); E:Aluminum oxide nanowhyskers (Sigma Aldrich);F:Magnesium Oxide nanopowder(Sigma and Wako); G:Niquel Acetylacetonate(Sigma Aldrich); H:Iron Acetilacetonate(Sigma Aldrich); I:Cobalt acetylacetonate (Sigma Aldrich); and J:Molibdenum Acetilacetonate (Sigma Aldrich)

	$C_1$	$C_2$	$C_3$	$C_4$	$C_5$	$C_6$	$C_7$	$C_8$	$C_9$	$C_{10}$	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{13}$
A		7.65	9.77	7.12								30.6	
B	8.72					14.2		13.5	34		18.7	26.6	18.7
C	28	31.9	30.7	31	39.8	31.9	57.3	73.6	32.6		53.3		53.3
D		27.1										42.9	
E	32	33.3	21.7	15.3				5.47			5.84		5.84
F	31		38	46.58	20.3	17.4	30.3	7.45	33.4		22.2		22.2
G					39.9	36.4				4.32			
H							12.4						
I										4.38			
J										91.3			

mais quente até uma temperatura de ativação determinada e os catalisadores são calcinados até conseguir o valor da pressão base novamente.

Em seguida, a câmara de alto vácuo é fechada para assim deixar passar um fluxo de  $H_2$  entre 10 e 30 sccm para reduzir o catalisador. Isto é feito para diferentes intervalos de tempo e dependendo do tipo de catalisadores já que é necessário obter a melhor atividade destes. Uma vez atingida da temperatura de pirólise desejada para a fonte de C/N (diferente para cada fonte), o fluxo de  $H_2$  é detido e o sistema é evacuado até a pressão base. Em este momento os catalisadores são expostos ao vapor da fonte precursora e para isto é necessária uma válvula agulha para manter uma pressão constante durante o processo de síntese (o valor da pressão também depende do tipo de fonte). Não foi utilizado nenhum outro tipo de gás para transporte e a fonte foi sempre mantida na temperatura ambiente. Depois do tempo de reação (>30min) o fluxo da fonte é detido e o sistema é resfriado em uma atmosfera de argônio. Uma vez que o sistema tiver resfriado, a câmara é aberta e as amostras são retiradas para fazer a caracterização necessária.

### 3.3

#### Ablação por laser

O último método aqui descrito é a técnica de ablação por laser. As amostras sintetizadas por esta técnica foram produzidas no IFW-Dresden e foram utilizadas como padrão referencial. Apesar de que os nanotubos

dopados com N não foram sintetizados por esta técnica, algumas amostras foram utilizadas como guia de comparação de morfologia e de resposta das diferentes técnicas de caracterização.

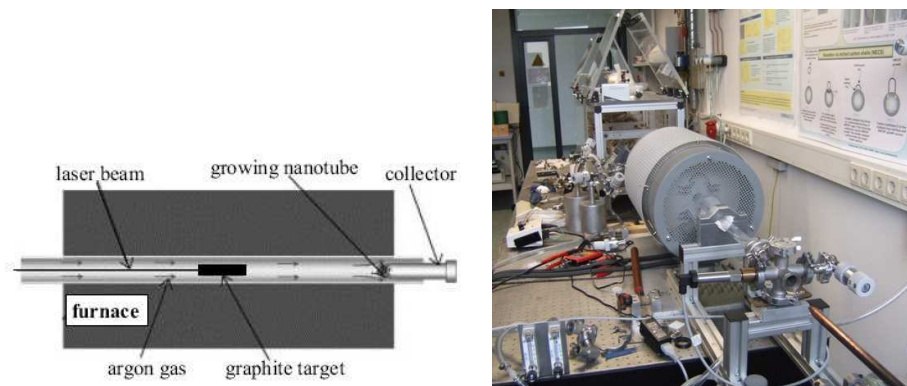


Figura 3.7: Esquerda: Esquema do processo de ablação por laser. Direita: Sistema de ablação laser no IFW-Dresden.

A técnica de ablação laser utiliza um laser de NdYAP pulsado ou de CO<sub>2</sub> para evaporar um alvo de grafite misturado com quantidades pequenas de metais de transição com a finalidade de condensar o carbono na forma de SWNTs em um forno de alta temperatura (até 1500°C) em atmosferas de gases inertes (Ne, Ar, He). O arranjo experimental mais comum é mostrado na fig 3.7 (55, 56). Enquanto o laser vai fazendo a ablação do alvo, os nanotubos de carbono vão se formando e são arrastados pelo fluxo de gás inerte até o dedo frio de cobre, aonde eles se depositam. Com esta técnica, as condições de crescimento são todas bem controladas e mantidas no tempo. Assim a variação dos diâmetros dos SWCNTs pode ser conseguida simplesmente mudando a temperatura do forno, o gas transportador, a taxa do fluxo de gás, etc, levando assim ao sistema a uma evaporação mais uniforme.