

7

MWNTs dopados com N em Materiais Compósitos

7.1

Compósitos com Nanotubos

Uma das inovações mais importantes na nova geração de materiais compósitos pode ser a utilização dos nanotubos. Apesar de que a pesquisa atual se encontra relativamente no estágio inicial do desenvolvimento de compósitos com nanotubos e fibras, o futuro destes materiais é muito promissório. Não somente as maravilhosas características mecânicas que possuem os CNTs os fazem interessantes como reforço de materiais compósitos, senão também o fato de poder explorar as suas propriedades eletrônicas dentro dos compósitos é muito interessante (74).

Misturar nanotubos de carbono dentro de outros materiais pode ser concebido de duas maneiras diferentes. A primeira envolve a utilização dos tubos como uma distribuição homogênea de material no volume todo de um material cerâmico, polimérico ou uma matriz metálica. A segunda está relacionada com o revestimento de tubos individuais com materiais diferentes para propósitos específicos. Por exemplo, a parte externa dos nanotubos pode ser decorada para produzir catalisadores com propriedades únicas resultantes da alta curvatura da superfície (75).

Apesar de que o inteiro potencial dos compósitos com nanotubos ainda tem muita pesquisa pela frente, algum progresso tem sido feito. O maior uso comercial atual dos nanotubos é com cargas relativamente baixas em aplicações que aproveitam quantidades grandes de material relativamente defeituoso em suportes poliméricos e cerâmicos. Porém, a pesquisa relacionada com compósitos metal-nanotubo, é praticamente um campo para uma vasta exploração.

7.1.1

Compósitos Metal-Nanotubo

A produção de compósitos metal-nanotubo não é trivial porque o controle das propriedades de molhado dos nanotubos torna-se em um problema quando se quer uma boa interação entre as superfícies dos CNTs e a matriz metálica.

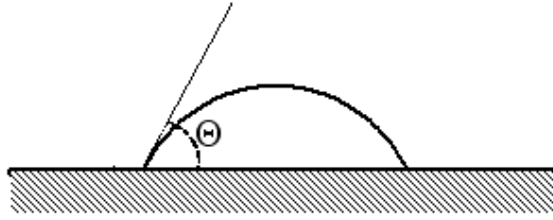


Figura 7.1: Ângulo de contato de um líquido em uma superfície sólida.

Mais de duzentos anos atrás, Young (76) e Laplace (77) deram uma explicação teórica ao comportamento de uma interfase curva entre duas fases diferentes com efeitos de stress na interfase utilizando ensembles estatísticos. Isto foi feito levando em conta considerações na macro-escala. Porém, a pergunta inerente quando estudamos nanotubos é se de fato seria possível considerar esta explicação para interfases curvas em sólidos em nanoescala. Uma derivação da equação generalizada de Young-Laplace para interfases curvas em tais escalas foi publicada no 2006 por T.Chen et al (78). Isto representa uma das aproximações teóricas para este problema, porém, os resultados não são conclusivos e certamente necessitam maior elucidação tanto teórica quanto experimental. Apesar disto, a maioria dos estudos relacionados com molhado e nanoestruturas são definidos com a equação de Young-Laplace 7-1. Esta equação estabelece uma relação entre a diferença de pressão ΔP através da interfase líquida com a tensão superficial do líquido γ e o ângulo de contato (curvatura média) entre o sólido e o líquido (ver fig 7.1). O raio da curvatura do menisco é representado com r .

$$\Delta P = \frac{2\gamma \cos \Theta}{r} \quad (7-1)$$

O ângulo de contato Θ é um indicador da força da interação entre o líquido e a superfície do sólido relativa às forças coesivas no líquido. Este é o problema mais crítico no momento de fazer experimentos, já que tipicamente o ângulo de contacto tipicamente não é conhecido com antecedência. Porém, é possível aproximá-lo das tensões na interfase sólido-vapor γ_{sv} e sólido-líquido γ_{sl} como se representa na equação

$$\cos \Theta = \frac{(\gamma_{sv} - \gamma_{sl})}{\gamma}. \quad (7-2)$$

O ponto crítico aparece se o tamanho do ângulo de contato Θ é 90° . Se o ângulo for menor que 90 , então o contato entre o líquido e a superfície de fato *a molha* e ΔP é positivo.

É muito importante enfatizar que as equações foram derivadas para sistemas macroscópicos e ainda não tem sido elucidado se realmente são aplicáveis para estruturas tão pequenas tais como os nanotubos, em cujo caso quase todos os átomos ou moléculas dos líquidos estariam em contato com as paredes da superfície dos nanotubos, e que no caso também poderia considerar-se capilaridade. Os efeitos de parede, que não são considerados na equação de Young-Laplace tem sido analisados teoricamente para capilares extremamente finos por Bogomolov (79). Estes estudos sugerem que as dimensões pequenas do capilar podem também influenciar outros comportamentos do material tais como a dinâmica do molhado, o ponto de fusão e a estrutura mesma do líquido.

De tudo isto, fica claro que as propriedades de molhado dos nanotubos determinam que líquidos molhariam a superfície espontaneamente. Um estudo consistente e sistemático foi publicado por Dujardin et al em 2001 (80), que fizeram experimentos de molhado concluindo que os materiais com alta tensão superficial, tais como os metais, não molham espontaneamente a superfície dos nanotubos. Isto obviamente chamou a atenção da comunidade científica para propor métodos alternativos para revestir as paredes externas dos nanotubos com metais.

Dependendo do metal, a uniformidade do revestimento varia drasticamente (81, 82, 83, 84). Isto é claramente observado no trabalho publicado por Zhang et al (85), que utilizaram nanotubos de parede única como substratos para a deposição de vários metais por evaporação. Eles propuseram que a deposição de vários tipos de metais normalmente forma partículas discretas sobre os nanotubos devido à fraca interação nanotubo-metal como é visto no painel esquerdo da figura 7.2. Eles solucionaram este problema fazendo uma camada intermediária de Ti antes do processo de deposição de outros metais. Assim, eles conseguiram que o mesmo metal conseguisse uma uniformidade muito melhor. Este método é uma solução interessante ao problema se a interação do metal específico com o tubo não for essencial para as aplicações envolvidas. Também, os custos envolvidos em este tipo de processos são muito altos comparados com vias químicas. Esta é a razão pela que é necessário explorar maneiras alternativas e novas para produzir compósitos metal-nanotubo dando atenção particular aos métodos químicos.

Em este capítulo é proposto um processo químico para revestir os nanotubos com níquel (Ni). Para testar as diferentes interações entre o Ni e estas estruturas curvas, a idéia proposta é dada que a interação de ligação do Ni com estruturas de carbono muito curvas deveria ser facilitada se os defeitos estruturais superficiais dos nanotubos, tais como camadas oxidadas, estão presentes. Com este propósito, a utilização de nanotubos dopados com

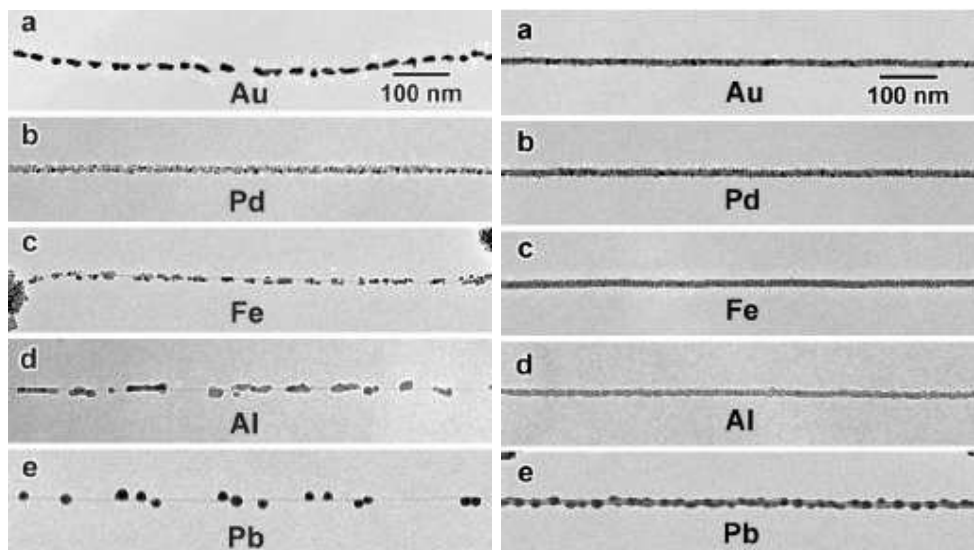


Figura 7.2: Micrografias reproduzidas de Y.Zhang and H.Dai. APL 77 (2000) 3015. Esquerda: Imagens de TEM de metais revestindo nanotubos de carbono com uma espessura nominal de 5nm. Direita: Imagens de TEM de revestimento metálico de 5nm com uma camada intermediária de 1nm de Ti.

N poderia também ser considerado ideal já que o N induz defeitos estruturais quando é incorporado nas paredes dos tubos. Além dos defeitos nas paredes, os MWNTs dopados com N têm também a tendência de incorporar compostos gasosos que contêm N, que aparecem do processo de síntese, e que também poderiam favorecer as reações de revestimento.

A razão pela que o Ni foi utilizado nesta pesquisa, é que este metal é capaz de estabelecer uma forte interação com estruturas de carbono muito curvas (86). Também, o Ni é capaz de oxidar facilmente em condições do meio ambiente. Por isto, pode acontecer que a interação Ni-CNT seja melhorada se defeitos ou camadas de óxido estão presentes. Tanto os detalhes experimentais, quanto os resultados são detalhadamente descritos no resto deste capítulo.

7.2

Decoração de nanotubos por processos químicos

Com o fim de testar a possibilidade de revestir os MWNTs com Ni, foi utilizado o método de síntese química para materiais em nanoescala proposto por Brocchi et al (87). Eles mostraram que alguns compostos tais como o nitrato de níquel podem ser facilmente dissociados em partículas nanométricas (em este caso, levando à formação do óxido metálico). Será que é possível fazer a mesma dissociação na presença de nanotubos?

De fato, durante este trabalho foi possível dar evidencia que tais transformações químicas acontecem na presença de CNTs, conseqüentemente le-

SOLVENTE	T DE REAÇÃO	[Fe(C ₅ H ₅) ₂]	MORFOLOGIA GERAL
C ₇ H ₈	800°C	1.5 – 2%	MWCNTs compridos
C ₇ H ₉ N	800 – 850°C	1.5 – 2%	MWCNTs dopados com N. Morfologia tipo bambú

Tabela 7.1: Condições de crescimento dos nanotubos e morfologias

vando à formação de nanotubos decorados com NiO. Para testar isto foram feitos buscando as condições ótimas para reduzir o óxido de níquel a níquel metálico na presença de hidrogênio e com isto, levando à formação de nanotubos decorados com níquel.

7.2.1

Síntese de Nanotubos e Caracterização

Evidentemente, o ponto de partida foi a síntese dos nanotubos que foram utilizados nos experimentos de decorado com Ni. As amostras utilizadas foram MWNTs puros de carbono e nanotubos de CNx também MW. Estes nanotubos foram sintetizados pelo método de pirólise de spray descrito no capítulo 3.. Este método foi utilizado nesta parte do trabalho de doutorado devido à grande vantagem para produzir grandes quantidades de MWNTs (g/hr) de boa qualidade. Em este caso, o ferroceno (Fe(C₅H₅)_{2(s)}) foi misturado com solventes ricos em C (Tolueno) e C/N (Benzilamina) que fazem o papel de fontes precursoras. As soluções utilizadas para a síntese de nanotubos estão resumidas na tabela 8.1.

O ferroceno foi dissolvido tanto em tolueno puro (C₇H₈) quanto em Benzilamina (C₇H₉N) com concentrações de 1.5 a 2% em peso. Depois, todas as soluções foram levadas ao ultra-som por 30 minutos e transferidas ao recipiente. Estas concentrações estão baseadas em resultados prévios obtidos no IPICyT no México, já que eles otimizaram o processo para varias fontes empregando este método. (38, 35, 88).

Simultaneamente, o tubo de reação de quartzo foi aquecido até temperaturas variando entre 700 e 950°C. Una vez que o forno atingiu as temperaturas desejadas de reação, o Tolueno/Benzilamina foram atomizadas dentro do tubo de quartzo utilizando um fluxo de argônio de alta pureza 0.45-1.0 sccm. A taxa de alimentação da solução líquida foi ~ 0.5 – 1 ml/min e as reações pirolíticas foram feitas de 5 a 12 minutos. Ambas as soluções foram pirolizadas a diferentes temperaturas, encontrando que as temperaturas ótimas de síntese nas que

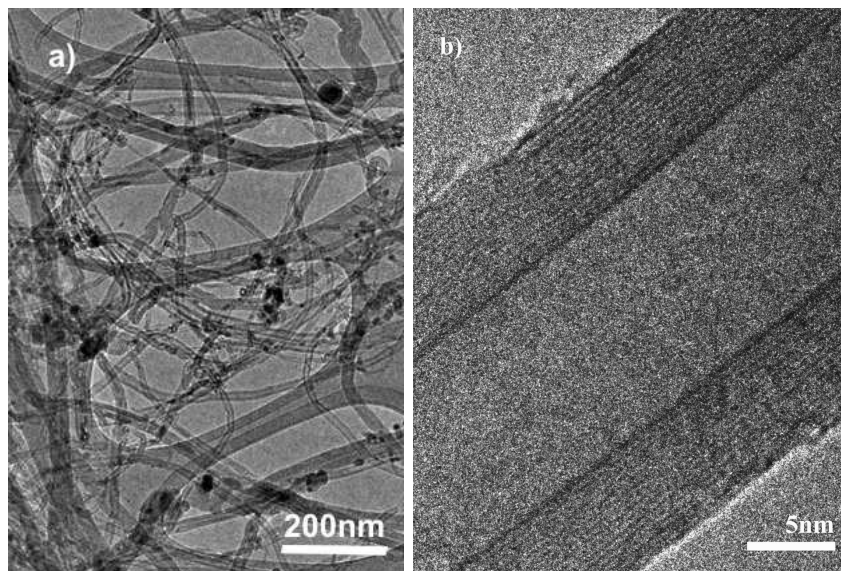


Figura 7.3: (a) Imagem de baixa magnificação de campo claro de MWCNTs mostrando a distribuição geral e morfologia antes dos experimentos de decorado. (b) Imagem em alta resolução de um MWCNT.

cresce o material de melhor qualidade foram as que têm os valores registrados na segunda coluna da tabela 8.1.

É bem conhecido que a presença de oxigênio contribui para abrir os tubos e as áreas curvas que são sítios mais reativos (89), por isto uma atmosfera de Ar deveria sempre ser utilizada para evitar a destruição dos nanotubos. Por esta razão, depois de completar os experimentos, o tubo e o material dentro dele tem que ser resfriados em uma atmosfera de Ar.

A fuligem preta depositada foi cuidadosamente removida da zona de reação (de 8cm centrada no meio do forno). Estes pós foram dispersados em isopropanol e umas poucas gotas desta suspensão foram colocadas em cima de grades tipo *holey carbon* para as observações e análises por TEM e HREM. Com este propósito foram utilizados os microscópios de transmissão JEOL 2010 e JEOL-4000EX. O último instrumento foi operado a 400keV, para uma detalhada caracterização estrutural do material a ser descrito na próxima seção.

Como uma observação muito clara os nanotubos puros de carbono obtidos das solução de tolueno e ferroceno são heterogêneos considerando a distribuição do diâmetro dos tubos (ver fig 7.2.1a). Porém, o material consistiu sempre de nanotubos com uma morfologia definida de cilindros agrupados com um carozo vazio. Um exemplo claro disto é observado na micrografia de alta resolução na fig 7.2.1b. O encapsulamento do Fe metálico dentro dos caroços dos nanotubos

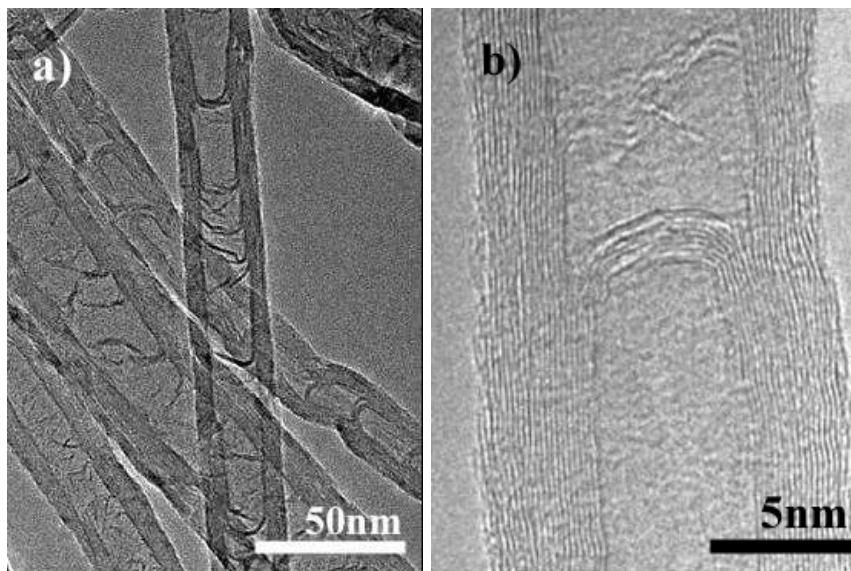


Figura 7.4: (a) Imagem em baixa magnificação de TEM de CN_x-CNTs tipo bambú. (b) HREM de um nanotubo individual que contém N.

é uma característica comum observadas em estas amostras. Em alguns casos foram vistos nanofios de Fe compridos, mas geralmente o Fe se encontra em pequenos aglomerados dentro do caroço dos tubos. A presença de franjas gráficas retas e paralelas sugere uma boa cristalinidade dentro dos tubos produzidos, antes dos experimentos de decoração (novamente confirmado na figura 7.2.1b). É também observável que a formação de impurezas de carbono amorfo são praticamente inexistentes ou tal vez apareçam em muito baixas concentrações em casos muito isolados.

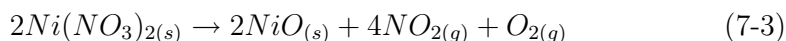
O material resultante dos experimentos de pirólise com misturas benzi-lamina:ferroceno (nanotubos com nitrogênio) foram também estruturas tubulares com a mesma faixa de distribuição de diâmetros mas que exibem uma morfologia característica tipo bambu (Fig 7.2.1). Eles também apresentam uma certa quantidade de defeitos nitrogenados nas suas superfícies externas e ocasionalmente uma camada incompleta cobrindo as camadas mais externas (Fig 7.2.1b). O nitrogênio é muito provavelmente encapsulado dentro dos tubos ou incorporado dentro das paredes em quantidades muito pequenas ($< 2\%$ confirmadas por medidas de EELS) (88), e assim introduzindo defeitos estruturais nas paredes. Adicionalmente, estes tubos são bastante puros e não contêm partículas estranhas tais como carbono amorfo ou partículas metálicas encapsuladas.

7.2.2

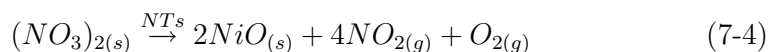
Formação do níquel nanoestruturado e decoração dos nanotubos

Em esta seção são descritos a metodologia e os conhecimentos prévios à preparação do níquel nanoestruturado na presença de nanotubos. Na figura 7.2.2 podemos ver o arranjo experimental utilizado para estes experimentos.

Pó de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (99% de pureza) é primeiramente dissolvido em água deionizada. Desidratando o nitrato metálico se obtém o óxido de níquel diretamente. Esta reação ocorre quando o nitrato de níquel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ dissolvido em H_2O é dissociado a 500°C com a seguinte reação:



Para a decoração dos tubos, a mesma dissociação do $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ foi feita mas nesta vez na presença de nanotubos previamente sintetizados. A síntese de NiO +nanotubos se consegue dispersando de maneira homogênea o nitrato com 1%wt de pó de nanotubos (os CNTs puros e os de CN_x foram utilizados em experimentos diferentes) em água deionizada. Uma leve agitação no ultra-som é inicialmente necessária para evitar a aglomeração dos nanotubos causada pela pouca solubilidade em água.



A solução é então desidratada a $\sim 500^\circ\text{C}$ e depois aquecida e mantida a temperatura constante em condições do meio ambiente. Em este caso, o produto obtido é um pó cinza.

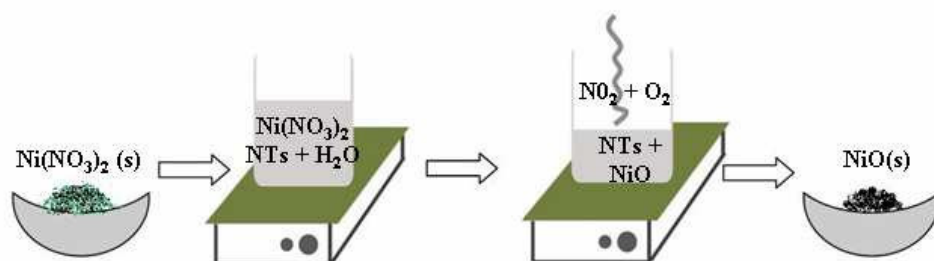
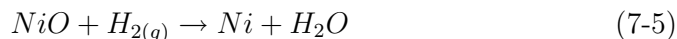


Figura 7.5: Esquema do método utilizado para a decoração dos nanotubos

Depois de obter o produto nanotubo-óxido metálico, é necessário mais um passo para reduzir o óxido para níquel metálico (ver fig 7.2.2 do arranjo experimental). Para este propósito é possível propor a seguinte reação quando o hidrogênio está presente na atmosfera de redução:



A quantidade de H_2 e a diluição podem também ter efeitos no produto final, por isto foram utilizadas duas atmosferas diferentes: 99% H_2 de alta pureza e uma mistura de Ar 95% com H_2 5%. As amostras foram colocadas dentro de um tubo de quartzo e aquecidas em atmosfera de Ar até 650°C que foi observada como temperatura ideal para a redução. Em seguida, foi feita a redução por 1h em um fluxo de hidrogênio de 100sccm para o H_2 puro e 150 sccm para a mistura de Ar/ H_2 .

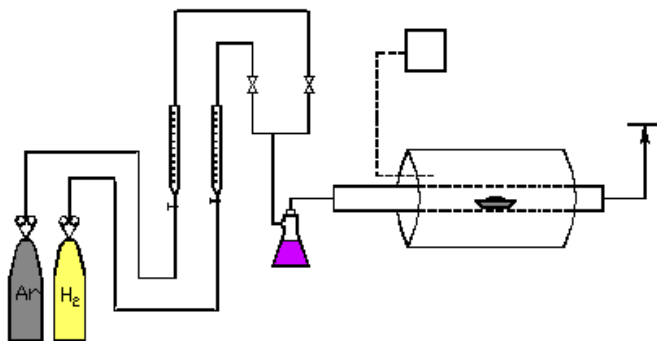


Figura 7.6: Esquema do setup utilizado para a redução com H_2 .

7.2.3

Caracterização do produto final

Tanto o óxido de níquel obtido na presença dos tubos, quanto os tubos decorados com níquel foram caracterizados cuidadosamente por HREM. Para fazer ADF-STEM e mapeo elementar por EDX foi utilizado o STEM VG HB603 a 250kV. As imagens de EELS com filtro de energia foram feitas no FEI Tecnai F20 aproveitando a ferramenta de GIF para fazer os mapeos.

Foram analisadas as diferenças na utilização de nanotubos puros e dopados para provar a reatividade superficial e a capacidade de decorado metálico com os mesmos. Começamos por chamar a atenção de que a caracterização morfológica dos tubos utilizados é fundamental. Foram observadas diferenças significativas para os nanotubos feitos com tolueno e os de benzilamina como já foi descrito na seção anterior.

Seguindo com a decomposição do nitrato de níquel, o Nio resultante foi caracterizado antes do processo de redução. Para o NiO sintetizado na presença de MWCNTs (fig 7.7) assim como com nanotubos de CNx (fig 7.8), não foi possível determinar uma concentração de nanotubos por meio de microscopia eletrônica, já que TEM e STEM não mostram claramente a sua presença

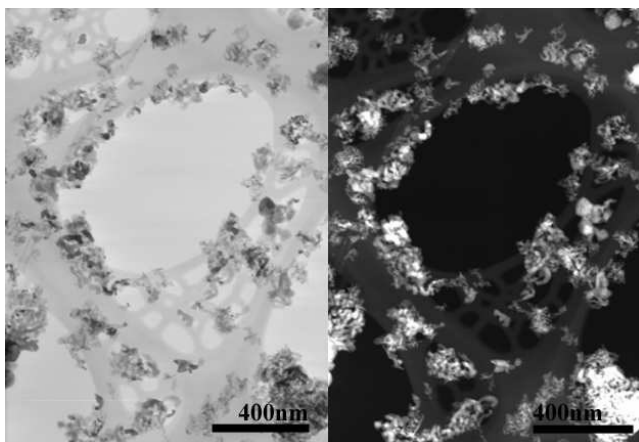


Figura 7.7: Micrografias em campo claro e ADF-STEM mostrando a formação de nanoestruturas de NiO depois do processo de dissociação.

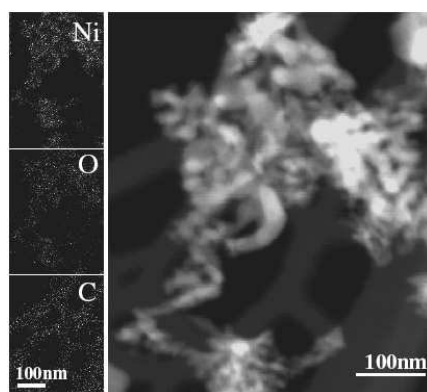


Figura 7.8: Imagem de ADF-STEM do NiO nanoestruturado depois da dissociação de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ na presença dos nanotubos de carbono. O mapeo de elementos correspondente à mesma região também é mostrado.

no produto intermediário. A identificação dos nanotubos por microscopia eletrônica analítica não foi possível porque a presença do filme de carbono das grades de microscopia combinada com os fortes sinais do Ni e O, praticamente apagou do plano visual os nanotubos dentro do material volumétrico do NiO.

A estrutura decorada é somente revelada quando a redução é feita. As observações sugerem a possibilidade de obter uma distribuição uniforme de tamanhos de nanopartículas de Ni aderidas ao longo das superfícies dos tubos (puros e dopados). Para ambos os tipos, a menor quantidade de hidrogênio no gás e os tempos maiores de redução deram como resultado na formação de partículas de Ni de tamanhos entre 4 e 15nm. Ambos os tipos de nanotubos deram resultados similares em relação às características de adesão das partículas de Ni sobre as camadas superfícies dos tubos como se observa na caracterização por SEM e TEM nas figuras 7.9, 7.10 e 7.11. Os MWCNTs de carbono puros têm

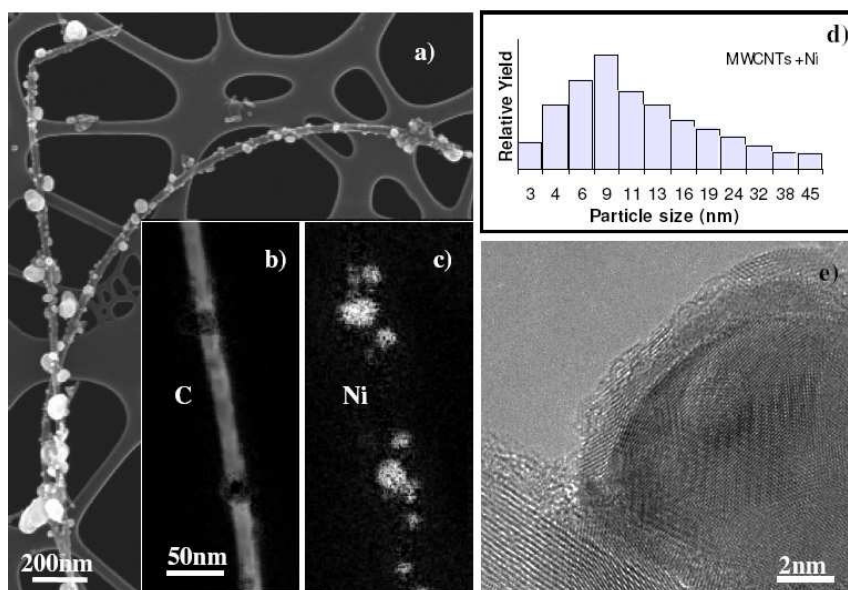


Figura 7.9: Caracterização dos nanotubos puros de carbono depois da decoração: (a) Micrografia de SEM mostrando MWCNTs compridos e decorados com partículas de Ni. As estruturas tubulares compridas se mantêm depois de colocar as amostras no ultra-som, (b e c) micrografias obtidas utilizando o filtro GIF mostrando que é possível obter partículas de Ni decorando as paredes exteriores dos nanotubos, (d) distribuição do tamanho das partículas de Ni aderidas aos nanotubos, e (e) imagem de HREM mostrando a possível formação de uma camada de óxido de níquel entre os nanotubos e a partícula de níquel.

a tendência de manter a sua estrutura cristalina e apresentam principalmente partículas de Ni entre 4 e 15 nm. Este não é o mesmo caso dos nanotubos dopados com N, que até certo ponto mostram mais defeitos provavelmente devidos à dopagem. Em este caso foi encontrada uma menor dispersão de tamanho do Ni aderido nas superfícies. Maior quantidade de partículas entre 8 e 14 nm foi observada. Isto significa que as partículas apresentam maior tamanho médio comparando com aquelas aderidas nos MWCNTs puros (ver fig 7.9d e 7.10d). Porém, este fato não parece influenciar o ângulo de contato observado entre as partículas de Ni e as superfícies dos tubos.

Outro fato importante a ser considerado é se o estado de oxidação do Ni se mantém como +5 quando se decompõe o nitrato de Ni, o que de alguma maneira levaria a determinar a natureza da interação atômica. Apesar de ter sido sugerido que o molhado das superfícies dos nanotubos com materiais de alta tensão superficial como os metais e especialmente os metais de transição ser praticamente impossível, estes experimentos corroboram os estudos teóricos feitos por Curtin et al. (74) e as observações experimentais feitas por Zang et al. (85), que ilustram a interação do Ni com SWCNTs é possível e poderiam

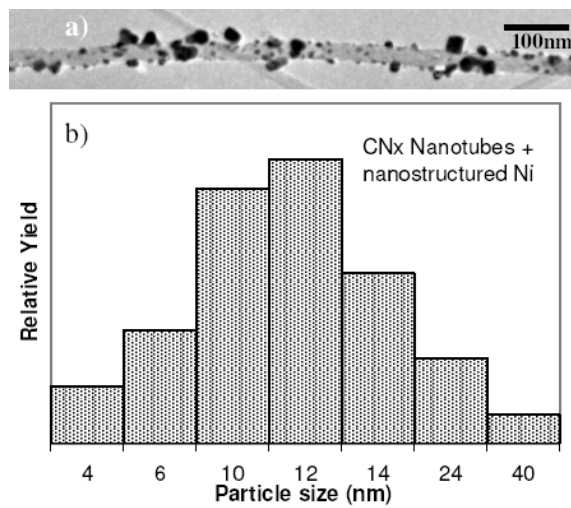


Figura 7.10: Caracterização dos nanotubos com N depois da decoração: (a) Imagem de TEM de um nanotubo representativo revestido com aglomerados de Ni e (b) distribuição de tamanho das partículas nanoestruturadas de Ni aderidas nos tubos com N.

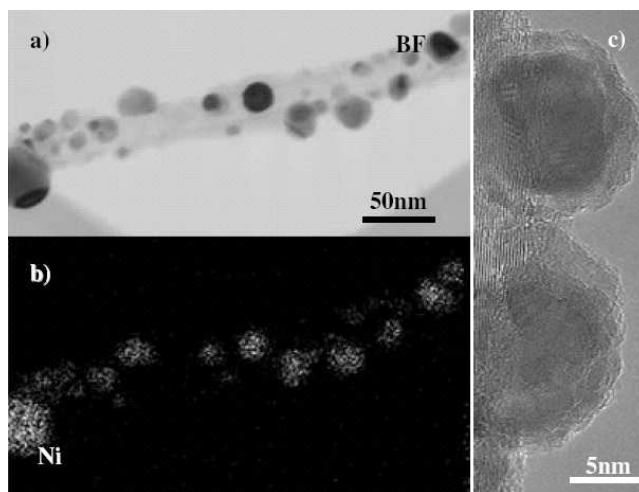


Figura 7.11: (a) Imagem de STEM em campo claro mostrando partículas de Ni sobre nanotubos dopados com N; (b) Mapeo elementar de EDX mostrando que as partículas aderidas são níquel. (c) Imagem de TEM em alta resolução das partículas de Ni aderidas às paredes externas dos tubos de CNx.

ter características de ligação covalente que ajudem à decoração dos tubos. Esta pode ser a razão pela que as partículas de Ni se aderem facilmente às superfícies dos nanotubos, inclusive nos tubos sem dopagem que esperam-se ser quimicamente inertes e impedir o molhado superficial com metais.

Já que o ponto de partida foi a produção da mistura óxido metálico-nanotubo (dissociando $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ dissolvido em H_2O com ambos os tipos de nanotubos a 500°C), é muito provável que apareçam numerosos grupos carboxilo nas superfícies dos tubos, e daí que seja provável a formação de uma camada de óxido na interfase entre o tubo e o metal. Para provar isto, foram necessários estudos de HREM (fig. 7.9e e 7.11d). É claro que em ambos os casos o Ni tem a tendência a se aderir às paredes do tubo. Em este contexto, não podemos deixar por fora a possibilidade de ter uma certa quantidade de NiO na interfase tubo-metal (ver as franjas de contraste na interfase do tubo na fig. 7.9e). Esta interfase aparece do fato do metal reagir com o oxigênio e o carbono, o que facilita a formação de camadas de óxido que facilitam a adesão de clusters metálicos. Isto explica a razão pela que não observamos diferenças claras na quantidade de partículas aderidas em ambos os tipos de nanotubos. Porém, o tamanho dos aglomerados foi diferente nos dois tipos de tubos.

Outro resultado interessante é encontrado para as amostras de nanotubos puros, nos que o processo de síntese dos mesmos dá origem a partículas de Fe encapsulado dentro dos tubos. Esta característica aparece claramente devido a decomposição do ferroceno durante a síntese e de fato dando início a incorporação do Fe. Estes tipos de nanotubos sem dopagem ficam decorados com partículas de Ni de diâmetros similares ao tamanho do caroço vazio dos tubos. Não foi observada adesão preferencial em sítios aonde o Fe estivesse encapsulado, em comparação com outras regiões aonde o caroço do tubo era oco. (ver fig. 7.12). Porém a habilidade que têm os nanotubos de incorporar tanto gases quanto compostos sólidos, induz diferentes propriedades estruturais. Por isto seria necessário fazer mais experimentos para provar a interação entre o revestimento e o material encapsulado e assim determinar qualquer nova propriedade de estes sistemas de metal-carbono.

7.3

Resumo

Foi demonstrado que os CNTs (puros e dopados com N) foram decorados com nanopartículas de Ni ($\sim 4\text{-}15\text{nm}$ de diâmetro mas diferentes em cada caso). A vantagem deste método está no fato de que ele representa um processo relativamente simples e de baixo custo que pode produzir grandes quantidades de nanotubos decorados com metal. A redução das partículas

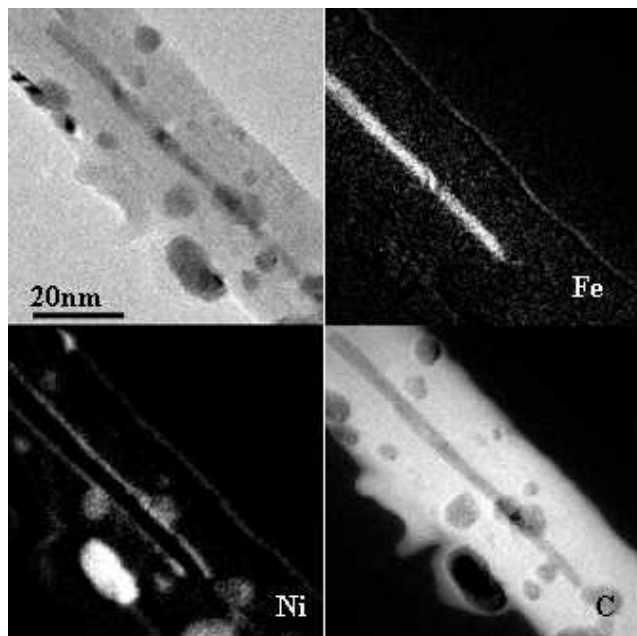


Figura 7.12: AS micrografias obtidas com um filtro de energia (GIF) mostram que é possível obter partículas de Ni decorando os nanotubos de carbono. Observemos que o Fe presente dentro do carozo aparece como parte do processo de crescimento dos nanotubos.

de óxido acontece quando utilizamos um fluxo de H_2 no material de NiOx-nanotubos a $650^\circ C$. Em estes sistemas, as partículas de Ni podem ficar aderidas firmemente às superfícies dos tubos devido à presença de uma camada fina de óxido que aparece entre o tubo e o metal. Estes materiais podem também trazer informação valiosa relacionada à interação entre nanotubos e clusters metálicos e serve de motivação para pesquisas teóricas para elucidar os mecanismos de adesão. Com este método poderiam pensar-se técnicas similares para fazer revestimentos com outro tipo de metais. As propriedades eletrônicas, térmicas e mecânicas de compostos baseados em CNTs revestidos com Ni deveriam ser diferentes comparados com misturas de nanotubos e partículas do metal. Certamente, estas estruturas tubulares revestidas podem ser utilizadas no *bulk* para fabricar compósitos de CNT que podem exibir propriedades interessantes. Além disto, pode ser que métodos modificados consigam produzir revestimentos metálicos (moldes), e desta maneira gerar nanofios unidimensionais de diferentes metais com propriedades interessantes, considerando a vantagem de possível produção industrial a baixos custos.

No caso de compósitos no *bulk*, espera-se ter as melhores propriedades mecânicas com tubos intrinsecamente retos e de alta cristalinidade. Ainda é necessário provar se existe uma quantidade ótima de defeitos para prevenir o es-

corregamento interno sem danificar muito as propriedades dos tubos. Tem sido esclarecido que os problemas de dispersão são particularmente problemáticos quando trabalhamos em esta escala. Adicionalmente, é necessário considerar o tipo e qualidade dos nanotubos usados. Mesmo quando os nanotubos forem identificados com adequados, as propriedades ótimas do nanocompósito serão conseguidas somente manipulando a interfase entre a matriz e qualquer material encapsulado. Estas interações são críticas para o comportamento de compósitos convencionais e ainda mais trabalhando em esta escala com nanotubos. De fato, ainda não tem sido provado qual seria o tipo ideal de nanotubo em materiais compostos mas a resposta deve variar certamente dependendo da matriz e da aplicação.