



Dunieskys Roberto González Larrudé

**Nanotubos de carbono decorados com partículas de
cobalto**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial
para obtenção do título de Mestre pelo Programa
de Pós-Graduação em Física da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Fernando Lázaro Freire Júnior

Rio de Janeiro

Julho de 2007



Dunieskys Roberto González Larrudé

**Nanotubos de carbono decorados com partículas de
cobalto**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Física da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. Fernando Lázaro Freire Júnior
Orientador
Departamento de Física – PUC-Rio

Prof. Dante Ferreira Franceschini Filho
Departamento de Física - UFF

Prof. Aldo José Gorgatti Zarbin
Departamento de Química - UFPR

Prof. José Eugenio Leal
Coordenador Setorial do Centro Técnico Científico - PUC-Rio

Rio de Janeiro, 20 de Julho de 2007

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

Dunieskys Roberto González Larrudé

Licenciado em Física, Universidade da Habana, Cuba, 2001. Participou em diversos congressos e eventos dentro da área dos filmes finos e da nanotecnologia tanto em cuba quanto no Brasil.

Ficha Catalográfica

González Larrudé, Dunieskys Roberto

Nanotubos de carbono decorados com partículas de cobalto / Dunieskys Roberto González Larrudé; orientador: Fernando Lázaro Freire Júnior. – 2007.

100 f. : il. (col.) ; 30 cm

Dissertação (Mestrado em Física)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

Inclui bibliografia.

1. Física – Teses. 2. Nanotubos de carbono. 3. Nanopartículas. 4. Raman. 5. MET. 6. MEV. 7. Redução. 8. Carbono. 9. Cobalto. I. Freire Júnior, Fernando Lázaro. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Física. III. Título.

CDD: 530

Resumo

González Larrudé, Dunieskys Roberto; Freire Júnior, Fernando Lázaro. **Nanotubos de carbono decorados com partículas de cobalto.** Rio de Janeiro, 2007. 100p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Os nanotubos de carbono desde seu descobrimento têm atraído crescentemente a atenção devido a sua estrutura original e propriedades eletrônicas únicas. Encontrando muitas possíveis aplicações, como na área de materiais suportes para catálise, dada sua grande área superficial e boa condutividade elétrica quando comparado aos materiais convencionais à base de carbono. Essas características favorecem uma maior dispersão e estabilização de nanopartículas metálicas o que propicia o acesso a um número maior de átomos cataliticamente ativos. Neste trabalho foram produzidos nanotubos de carbono de paredes múltiplas de uma boa qualidade estrutural utilizando o método de *Spray Pyrolysis*. Foram encontrados os parâmetros de crescimento ideais de nosso sistema tais como fluxo de gás e faixa de valores para a concentração da solução precursora, 1800 sccm e 2,0-2,9% em peso, respectivamente. Os nanotubos foram decorados com partículas de cobalto através de uma rota química sendo o processo mais eficiente o que envolve a dissolução do nitrato de cobalto em acetona para a formação de um pó homogêneo de nanotubos-óxido de cobalto para sua posterior redução em atmosfera de H_2 a 573 K. A qualidade estrutural dos nanotubos produzidos bem como do material decorado foi avaliado através de diferentes técnicas de caracterização tais como espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura e de transmissão, e difração de raios-X.

Palavras-chave

Nanotubos de carbono; Nanopartículas, Raman, Cobalto, Carbono.

Abstract

González Larrudé, Dunieskys Roberto; Freire Júnior, Fernando Lázaro. **Carbon nanotubes decorated with cobalt particles.** Rio de Janeiro, 2007. 100p. Dissertação de Mestrado –Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Carbon nanotubes since they are observed for the first time have been attracted attention due to their structure and unique electronic properties. Many applications, as support materials for catalysts, are proposed because of their aspect ration and good electrical conductivity. These properties favor a better dispersion and stabilization of the metallic nanoparticles, increasing the number of catalytic active atoms. In this work, we produced multi-walled carbon nanotubes (MWNT) with good structural properties using the Spray Pyrolysis method. We found the optimum parameters for the growth of high quality MWNT, namely, the gas flux and the concentration of the precursor solution, 1800 sccm and 2,0-2,9 wt %, respectively. The nanotubes were decorated via a chemical route, being the most efficient process the one where the cobalt nitrate was diluted in acetone with the formation of a homogeneous cobalt oxide particles-MWNT powder, with a subsequent reduction in H₂ atmosphere at 573K. The structural characterization was performed by a multitechnique approach, including Raman spectroscopy, transmission and scanning electron microscopes (TEM and SEM) and x-ray diffraction (XRD).

Keywords

Carbon Nanotubes; Nanoparticles; Raman; Cobalt; Carbon.

A minha mãe,
Às minhas queridas tias

Agradecimentos

Ao meu orientador, Professor Fernando Lázaro Freire Junior, pelo apoio em todo momento e conhecimentos ensinados, sem os quais tivesse sido impossível a realização do presente trabalho.

Ao CNPq e à PUC-Rio, pelos auxílios concedidos, sem os quais este trabalho não poderia ter sido realizado.

Aos funcionários do Laboratório do Acelerador Van de Graaff, pela sua ajuda durante o desenvolvimento da etapa experimental.

A todos os professores e funcionários do Departamento pelos ensinamentos e pela ajuda.

Aos meus colegas do Departamento de Física.

E á minha família, namorada, e amigos que de uma forma ou de outra me estimularam e me ajudaram.

Sumário

1	Introdução	16
1.1.	Nanotubos de Carbono	16
1.2.	Objetivos do Trabalho	18
1.3.	Desenvolvimento da Tese	19
2	Nanotubos de Carbono	20
2.1.	Alótropos do Carbono	20
2.2.	Estrutura e Propriedades dos Nanotubos de Carbono (NTC)	22
2.2.1.	Nanotubos de Carbono de Paredes Simples (NCPSS)	23
2.2.2.	Nanotubos de Carbono de Paredes Múltipla (NCPMS)	32
2.3.	Propriedades Eletrônicas dos Nanotubos de Carbono	34
2.3.1.	Propriedades Mecânicas dos Nanotubos de Carbono	37
2.3.2.	Propriedades Térmicas dos Nanotubos de Carbono	38
2.4.	Técnicas de Produção de Nanotubos de Carbono	39
2.4.1.1.	Método de Descarga por Arco	39
2.4.1.2.	Método de Ablação por Laser	41
2.4.1.3.	Método de Deposição Química por Vapor (CVD)	42
2.5.	Aplicações	44
2.5.1.	Aplicações Catalíticas	45
2.5.2.	Aditivos para Materiais Poliméricos	46
2.5.3.	Emissão de Campo a Partir de Nanotubos de Carbono	47
3	Produção de Nanotubos de Carbono	49
3.1.	Método de Spray Pyrolysis	49
3.1.1.	Procedimento Experimental	51
3.2.	Mecanismos de Crescimento	54
3.3.	Nanotubos de Carbono Decorados com Nanopartículas Metálicas	55
3.3.1.	Parte Experimental	56
3.3.2.	Reagentes	56
3.3.3.	Síntese de Nanotubos de Carbono Decorados com Cobalto	57

3.3.4. Linha Experimental	59
4 Resultados e Discussão	61
4.1. Caracterização dos Nanotubos de Carbono por Espectroscopia Raman	61
4.1.1. Caracterização das Amostras Antes de ser Misturadas com Cobalto	63
4.2. Caracterização dos Nanotubos de Carbono antes de ser Decorados com Cobalto por Microscopia de Transmissão	74
4.3. Caracterização dos Nanotubos de Carbono Decorados com Cobalto por Difração de Raios X	81
4.4. Caracterização das Amostras com Espectroscopia Raman Após Terem sido Misturadas com Cobalto e Reduzidas em Ambiente de Hidrogênio	83
4.5. Caracterização dos Nanotubos de Carbono Após Terem sido Decorados com Cobalto por Microscopia de Varredura (MEV)	88
5 Sumário e Conclusões	93
6 Referências Bibliográficas	95

Lista de figuras

Figura 1_ Vista lateral e frontal da configuração atômica de uma seção de um nanotubo de carbono. A estrutura cristalina deste tubo particular é denotada como (7, 7).	16
Figura 2_ Estrutura do diamante, mostrando hibridização sp ³ .	20
Figura 3_ Estrutura do grafite, mostrando hibridização sp ² .	21
Figura 4_ Estrutura da molécula de fulereno, mostrando hibridização sp ² ligeiramente deformada.	21
Figura 5_ Estrutura de um nanotubo de carbono, mostrando hibridização sp ² ligeiramente deformada.	22
Figura 6_ Representação esquemática de uma camada de grafite que ao ser enrolada origina um nanotubo.	23
Figura 7_ Estrutura hexagonal da rede do grafeno mostrando os vetores da rede \mathbf{e}_1 e \mathbf{e}_2 . O vetor quiral do tubo (8, 4) é mostrado com os 4 pontos da rede do grafeno indicados com círculos; o primeiro e o quarto coincidem se a folha é enrolada. Perpendicular a \mathbf{e}_1 está o eixo z do tubo, o mínimo período translacional está dado pelo vetor \mathbf{a} . Os vetores \mathbf{e}_1 e \mathbf{e}_2 formam um retângulo, o qual é a cela unitária do tubo, se esta é enrolada ao longo de \mathbf{a} em um cilindro. Os padrões zig-zag e armchair ao longo do vetor quiral dos tubos zig-zag e armchair, respectivamente, estão indicados.	24
Figura 8_ Estruturas geométricas de NCPSs. (a) nanotubo armchair, (b) nanotubo zig-zag e (c) nanotubo quiral.	26
Figura 9_ Estrutura dos tubos (17, 0), (10, 10) e (12, 8). As celas unitárias dos nanotubos estão destacados, indicando o período translacional \mathbf{a} .	28
Figura 10_ Zona de Brillouin do grafeno mostrando os pontos de alta simetria, Γ , K e M, bem como as distâncias entre eles.	29
Figura 11_ Zona de Brillouin de um nanotubo armchair (7, 7) e um nanotubo zig-zag (13, 0) (linhas sólidas). O fundo é um mapa de	

- contorno da estrutura de bandas do grafeno (o branco indica os máximos de energia). A zona de Brillouin consiste de $2n$ (isto é 14 e 26 respectivamente) linhas paralelas a k_z , onde k_z é o vetor da rede recíproca ao longo do eixo do tubo. Cada linha tem o índice $m \in [-n, n]$, onde $m = 0$ corresponde á linha através do ponto Γ ($k = 0$). A condição de contorno da zona de Brillouin está dada por πR para os nanotubos armchair e por $2\pi R$ para os nanotubos zig-zag. 31
- Figura 12_ Representação esquemática de um nanotubo de carbono de paredes múltipla [27]. 33
- Figura 13_ Mapa parcial de nanotubos metálicos e semicondutores. Os círculos verdes com circunferências em volta negras representam os nanotubos metálicos, e em circunferências azuis, os nanotubos semicondutores. Observa-se que os pontos com diferentes índices (n_1, n_2) que pertencem a um mesmo arco de circunferência, correspondem a NCPSs com igual diâmetro. Por exemplo, os nanotubos (5,5) e (6,4) apresentam aproximadamente iguais diâmetros [34]. 35
- Figura 14_ Densidade de estado exibindo a banda de valência (valores negativos), a banda de condução (valores positivos) e a energia de Fermi (E_F centrada em 0 eV) para a) um nanotubo metálico armchair (5, 5) o qual mostra estados eletrônicos em E_F (característica de um metal); b) um nanotubo zig-zag (7, 0) mostrando um comportamento de semicondutor devido ao gap de energia entre a banda de valência e a banda de condução (característica dos semicondutores). Os *spikes* mostrados na densidade de estado são chamados singularidades de *van Hove* e são os resultados da condução quântica unidimensional, as quais não estão presentes em um cristal de grafite infinito. 36
- Figura 15_ Mecanismo de formação de nanotubos de carbono. O carbono é evaporado do anodo e depositado no catodo [55]. 40
- Figura 16_ Representação esquemática do aparato experimental de ablação por laser [58]. 41
- Figura 17_ Representação esquemática de um sistema típico de deposição

química na fase vapor.	43
Figura 18_a) Representação esquemática do aparato experimental de Spray Pyrolysis, e b) nosso sistema de crescimento.	50
Figura 19_ Representação esquemática da agulha capilar do aparato experimental de Spray Pyrolysis.	51
Figura 20_ a) Produto final do processo de crescimento de Spray Pyrolysis antes de ser retirado das paredes do tubo de quartzo. b) NTC após serem recolhidos do tubo de quartzo. c) Ampliação de umas das amostras.	53
Figura 21_ Linha Experimental para o decorado dos NTC com cobalto. O 1 em a) é a barquinha de alumina onde são depositadas as amostras para serem reduzidas em ambiente de hidrogênio. b) e c) fotografias de nosso sistema experimental.	60
Figura 22_ Espectro Raman da amostra B, feito com um laser de He-Ne, de energia de excitação de 2,54 eV (488 nm) na Universidade de Trento. Os números indicam os valores dos centros dos picos em unidades de cm^{-1} .	64
Figura 23_ Região de baixas frequências do espectro Raman da amostra B, mostrando picos possivelmente correspondentes aos modos de respiração radial.	65
Figura 24_ Banda G do espectro Raman da amostra B. O espectro pode ser decomposto em bandas utilizando a função de Lorentz.	66
Figura 25_ Raman espectro da banda D e G' da amostra B. As intensidades relativas para ambas bandas. Na figura a banda G foi removida.	67
Figura 26_ Espectro Raman da amostra A, feito com um laser de Ar, de energia de excitação de 2,54 eV (488 nm) na Universidade de Trento. Os números indicam os valores dos centros dos picos em unidades de cm^{-1} .	69
Figura 27_ Espectro Raman da amostra C, feito com um laser de He-Ne, de energia de excitação de 1,96 eV (632,8 nm) na UFRGS. Os números indicam os valores dos centros dos picos em unidades de cm^{-1} .	70
Figura 28_ Espectro Raman da amostra D, feito com um laser de He-Ne, de energia de excitação de 1,96 eV (632,8 nm) na UFRGS. Os números indicam os valores dos centros dos picos em unidades de cm^{-1} .	71

- Figura 29_ Espectro Raman da amostra E, feito com um laser de He-Ne, de energia de excitação de 1,96 eV (632,8 nm) na UFRGS. Os números indicam os valores dos centros dos picos em unidades de cm^{-1} . 72
- Figura 30_ Espectros Raman das amostras C, D e E mostrando somente as bandas G', obtidas com a energia de excitação de 1.96 eV. 73
- Figura 31_ Micrografia MET mostrando arranjos de NCPMs da amostra B antes analisada por Raman. (a) Presença de NCPMs de diâmetro interior do ordem ou menor dos 2 nm. (b) material encapsulado dentro dos NTC. 75
- Figura 32_ Micrografia MET mostrando arranjos de NCPMs da amostra B. Esta imagem mostra NCPMs de diferentes diâmetros bem como nanopartículas de ferro, material utilizado como catalisador. A letra a mostra a grade usada no MET. 77
- Figura 33_ Micrografia MET mostrando NCPMs da amostra A. Nesta pode-se apreciar um aumento significativo das partículas catalisadoras devido a uma possível supersaturação de carbono sobre elas. 78
- Figura 34 _ Micrografia MET mostrando nanotubos de carbono alinhados obtidos utilizando como solvente benzilamina da amostra obtida ao 2 % em peso. 80
- Figura 35_ Micrografia MET de CN_x -NCPMs alinhados mostrando uma morfologia compartimentalizada tipo bambu, com partículas de ferro encapsuladas dentro durante o processo de crescimento, da amostra obtida ao 2 % em peso. 80
- Figura 36_ Micrografia MET da amostra obtida ao 8 % em peso usando como solvente benzilamina. A aglomeração do catalisador impede o crescimento dos tubos. 81
- Figura 37 _Difratograma da amostra B após ter sido misturada com o nitrato de cobalto e aquecida a uma temperatura de 573 K para permitir a formação do óxido de cobalto. Estão indicados os planos cristalográficos correspondentes à fase Co_3O_4 do óxido de cobalto. 82
- Figura 38_ Espectro Raman da amostra B após esta ter sido misturada Com o nitrato de cobalto (10 % em peso) e ser reduzida em ambiente de

- hidrogênio durante duas horas. O espectro aponta tanto os picos correspondente a NCPMs quanto os correspondentes à fase Co_3O_4 do óxido de cobalto na região de baixas frequências. 84
- Figura 39_ Espectro Raman do Co_3O_4 (linhas sólidas) e do Co_3O_4 reduzido in H_2 a 627 K (linhas de pontos). As bandas de Co_3O_4 desaparecem devido à redução, dando novas bandas, provavelmente caracterizando fases amorfas do óxido de cobalto. O espectro foi tomado à temperatura ambiente depois de que as amostras foram passivadas [107]. 85
- Figura 40_ Espectro Raman da amostra B após esta ter sido misturada com o nitrato de cobalto (10 % em peso) e ser reduzida em ambiente de hidrogênio durante duas horas. Esta apresenta uma melhoria no processo de redução devido à diminuição dos picos correspondentes à fase Co_3O_4 do óxido de cobalto. 86
- Figura 41_ Espectro Raman da Amostra B, esta apresenta uma melhoria no processo de redução em H_2 devido á desapareição quase completa das bandas de Co_3O_4 , ou a uma diminuição do tamanho de partículas. 87
- Figura 42 _Fotografia de MEV da amostra B após esta ter sido misturada com cobalto através do processo 1 e reduzida em ambiente de H_2 durante duas horas. Nesta imagem se pode ver nanotubos de carbono possivelmente decorados com partículas de cobalto. 89
- Figura 43_ Análise feita por EDS de uma região da imagem mostrada na figura 41, mostrando os picos característicos representando os elementos presentes na amostra. 90
- Figura 44_ Fotografia de MEV da amostra B após esta ter sido misturada com cobalto através do processo 3 e reduzida em ambiente de H_2 durante doze horas. Nesta imagem se pode ver nanotubos de carbono muito mais dispersados junto com partículas de cobalto menores. 91
- Figura 45_ Análise feita por EDS de uma região da imagem mostrada na figura 43, mostrando os picos característicos representando os elementos presentes na amostra. 92

Lista de tabelas

Tabela 1_ Parâmetros estruturais dos nanotubos armchair (A), zig-zag (Z) e quiral (Q).	29
Tabela 2_ Atividade catalítica comparado com outros materiais carbonosos.	46
Tabela 3_ Condições experimentais de crescimento dos nanotubos de carbono.	52
Tabela 4_ Diversos reagentes empregados durante o processo de formação do nano compósito.	56
Tabela 5_ Comparação entre a relação entre as intensidades e áreas entre as diferentes amostras antes de ser misturadas com cobalto.	74
Tabela 6_ Comparação entre a relação entre as intensidades das diferentes amostras após terem sido misturadas com cobalto.	88