

### 3 Produção de Nanotubos de carbono

Existem três métodos principais de síntese de nanotubos de carbono, descarga por arco [53], ablação por laser [54] e deposição química na fase de vapor (CVD do inglês, Chemical Vapor Deposition) [55]. Os dois primeiros são baseados na condensação de átomos de carbono gerados pela evaporação (sublimação) de carbono a partir de um precursor sólido, geralmente, grafite de alta pureza. O terceiro baseia-se na decomposição de gases (ou vapores) precursores contendo átomos de carbono, geralmente, um hidrocarboneto, sobre um catalisador (metal de transição).

Os métodos de descarga por arco e ablação por laser são mais eficientes na produção de grandes quantidades de nanotubos, mas eles precisam de altas temperaturas de crescimentos ( $\sim 3000$  °C), complexos processos de purificação e não oferecem controle sobre a localização e orientação do material crescido ou sobre a estrutura dos nanotubos produzidos [56]. Somente o método de crescimento por CVD permite o crescimento de filmes de nanotubos em larga escala e ao mesmo tempo permite um controle sobre sua localização espacial em um substrato [56]. Porém, ainda existem muitos desafios nesta área. Primeiro, a falta de uma abordagem eficiente que permita o crescimento de nanotubos de boa qualidade em grande escala. Segundo, a dificuldade do crescimento de nanotubos de uma forma contínua até uma escala microscópica sem a presença de defeitos na sua estrutura. Terceiro, a aparente dificuldade de produzir nanotubos de carbono com uma quiralidade controlada por qualquer método de crescimento conhecido (produzir nanotubos semicondutores ou metálicos controladamente).

Todos estes processos de crescimento têm como semelhança que para a formação de SWCNTs precisam que nanopartículas catalisadoras sejam introduzidas no processo de crescimento, seja no alvo, no ânodo ou no substrato em função do método utilizado. O tipo de catalisador e as condições de crescimento de cada método determinarão se nanotubos de carbono de paredes simples, duplas ou múltiplas serão crescidos.

A produtividade industrial dos métodos de crescimento a altas temperaturas é questionável e o custo do produto é elevado. Devido a isto muitas variações do método de CVD têm sido desenvolvidas, e adequadas para a obtenção de uma grande produtividade industrial com baixo custo de produção. Dentre esses métodos destaca-se o método de crescimento por Spray Pyrolysis (ou catalisador flutuante) proposto por Kamalakaran et al. [57]. As maiores vantagens do *Spray Pyrolysis* são a relativamente baixa temperatura de deposição, temperaturas abaixo de 1000 °C, o aparato experimental simples e o relativo alto grau de pureza do material obtido. Neste capítulo será descrito o método de crescimento de nanotubos de carbono por Spray pyrolysis e que foi por nós utilizado neste trabalho.

### 3.1. Método de Spray Pyrolysis

O crescimento de nanotubos pelo método de Spray Pyrolysis consiste na decomposição pirolítica de uma solução de ferroceno  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$  em um hidrocarboneto líquido. Além de ferroceno, o niqueloceno, o cobaltoceno e o composto organometálico ferro carbonila ( $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ) têm sido utilizados como precursores de nanopartículas catalisadoras, ao passo que outros solventes, tais como, acetileno, benzeno, xileno, mesitileno e n-hexeno atuam também como fontes adicionais de carbono [58]. Em nosso sistema utilizamos ferroceno  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$  e tolueno  $[\text{C}_7\text{H}_8]$  ou uma mistura de ferroceno e trifenilfosfina ( $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ) em tolueno para produzir nanotubos de carbono de paredes múltipla puros e MWCNTs dopados com fósforo, respectivamente. O esquema de nosso sistema de produção de nanotubos de carbono por Spray Pyrolysis utilizado para a síntese dos nanotubos está mostrado na Figura 3.1.

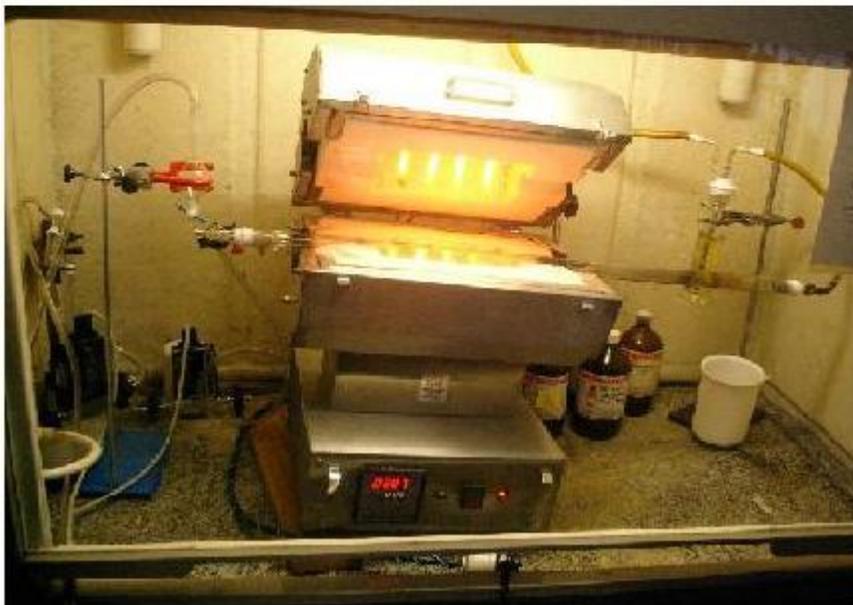
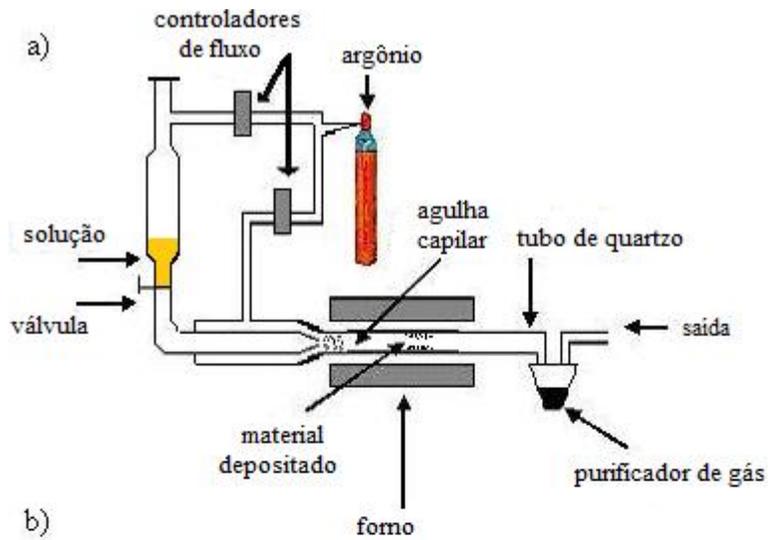


Figura 3.1. a) Representação esquemática do aparato experimental de *Spray Pyrolysis*, e b) Nosso sistema de crescimento.

Um dos componentes mais importantes de nosso sistema de crescimento é a agulha capilar ou vaporizador. O esquema da agulha capilar está mostrado na Figura 3.2.

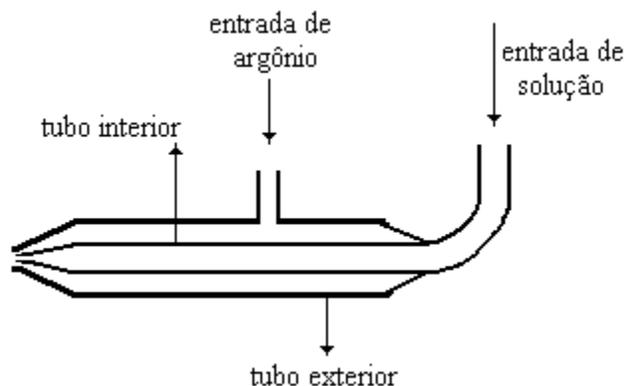


Figura 3.2. Representação esquemática da agulha capilar do aparato experimental de *Spray Pyrolysis*.

Esta consiste de um tubo interior de pyrex (para a capilaridade) de diâmetro de 0,55 mm e um tubo externo também de pyrex de 10 mm de diâmetro. Este tubo exterior é o encarregado de transportar o gás argônio ao redor do tubo interior da agulha e produzir a atomização da solução precursora, influenciando determinantemente na velocidade de crescimento dos nanotubos e assim na formação ou não de carbono amorfo como produto da reação. O argônio também é utilizado para fazer pressão no recipiente que contém a solução (ver fig. 3.1a), o que permite controlar em grande medida a velocidade de fluxo. O tubo interior da agulha está unido por um de seus extremos ao recipiente da solução (ferroceno/trifenilfosfina dissolvidos em tolueno). O outro extremo da agulha está conectado a um tubo de quartzo (reator), de 20 mm de diâmetro e que está colocado dentro de um forno elétrico de 250 mm de comprimento. O tubo de quartzo tem a função de substrato para o produto da reação o qual aparece devido à decomposição pirolítica dos reagentes de partida. O forno garante uma temperatura constante durante todo o processo de crescimento. A figura 3.3 mostra as moléculas precursoras dos átomos de carbono, do catalisador e do dopante, utilizadas para o crescimento e dopagem dos nanotubos.

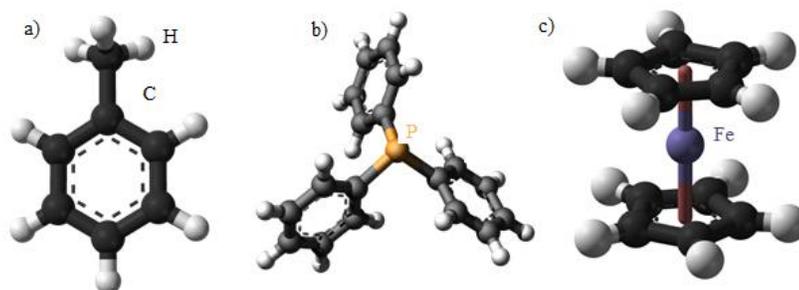


Figura 1. Moléculas precursoras utilizadas para o crescimento e dopagem dos nanotubos. a) Tolueno, b) Trifenilfosfina e c) Ferroceno.

### 3.1.1. Procedimento Experimental

O recipiente da solução é preenchido com a solução de ferroceno em tolueno a uma concentração determinada (ver Tabela 3.1).

Tabela 3.1. Condições experimentais de crescimento dos nanotubos de carbono. O valor ótimo encontrado aparece sombreado.

Solvente	Temperatura (°C)	Concentração de ferroceno (% em peso)	Fluxo de argônio (sccm)	Fluxo de solução (sccm)
Tolueno	850	1,5	1800	5
		2,0	1800	5
		2,3	1800	5

A primeira etapa do processo de crescimento consiste em fazer passar através do tubo de quartzo um fluxo de argônio por aproximadamente 5 minutos para eliminar o oxigênio do reator, posteriormente este é aquecido à temperatura de 850°C. O fluxo da solução é controlado a um valor desejado de forma tal que o tempo de atomização dure entre 2 e 10 minutos, aproximadamente. A temperatura do forno é mantida por uns 10 min adicionais após exaurir a solução no recipiente para dar um tratamento térmico ao produto final

permitindo-se assim que os nanotubos terminem de crescer. O fluxo de argônio também é mantido a um valor de 100 sccm (standard centimeter cubic per minute) até o tubo de quartzo esfriar à temperatura ambiente de modo a evitar a presença de oxigênio, que pode causar defeitos indesejados nos nanotubos quando estes ainda estão a uma temperatura superior aos 500 °C. O produto final é recolhido raspando-se as paredes do tubo de quartzo.

Foram feitos vários experimentos nos quais foi variado tanto o fluxo de argônio quanto a concentração de ferroceno na solução como mostrado na tabela 3.1, devido ao fato de que a configuração de cada ponta da agulha capilar ser diferente por conta do processo artesanal de sua produção e é precisamente esta agulha quem determina a otimização de todos os parâmetros de crescimento. As agulhas capilares são feitas a mão por vidreiros especializados. Por este motivo uma análise prévia feita da qualidade estrutural das amostras em função do fluxo de gás e de solução revelou que um fluxo de argônio para a “atomização” da solução abaixo dos 1600 sccm faz que o produto final seja majoritariamente carbono amorfo. Encontrando-se o valor ótimo para o crescimento dos tubos no fluxo de 1800 sccm. O fluxo da solução sempre se manteve entre os 3-5 sccm, não influenciando significativamente no produto final, motivo este pelo qual utilizamos esses valores. Destacando que os nanotubos de carbono obtidos por este método são geralmente nanotubos de paredes múltiplas, para a obtenção de nanotubos de carbono de paredes simples, novas estratégias de crescimento devem ser aplicadas.

Para a obtenção dos nanotubos de carbono dopados com fósforo simplesmente foi utilizada a concentração ótima encontrada para o crescimento dos nanotubos puros e utilizou-se como fonte de fósforo a trifenilfosfina. Esta foi encontrada se adicionando em pequenas concentrações à solução de ferroceno em tolueno, como mostrado na tabela 3.1. Os demais parâmetros de crescimentos foram mantidos como aparecem na tabela 3.2.

Tabela 3.1. Condições experimentais de crescimento dos nanotubos de carbono dopados com fósforo.

Solvente	Temperatura (°C)	Concentração de ferroceno (% em peso)	Concentração de trifenilfosfina (% em peso)	Fluxo de argônio (sccm)	Fluxo de solução (sccm)
Tolueno	850	2,0	0,15	1800	5
			0,20		
			0,25		
			0,30		
			0,65		

### 3.2. Mecanismos de Crescimento

Muitos mecanismos têm sido propostos para a nucleação e crescimento dos nanotubos de carbono desde sua primeira síntese reportada em 1991 [29]. Até o momento nenhum consenso foi alcançado, principalmente, porque as condições de síntese variam muito. Porém, alguns mecanismos têm maior aceitação e explicam grande parte das observações experimentais. As condições de crescimento pelo método de descarga por arco, ablação laser, CVD e Spray Pyrolysis, são diferentes e complexas, porém tais métodos apresentam alguns pontos em comum na produção de nanotubos: i) metais de transição, terras raras ou uma mistura delas são utilizados em todas as técnicas como catalisadores; ii) a morfologia dos nanotubos produzidos pelas diversas técnicas é muito similar.

O crescimento de MWCNTs pelo método de Spray Pyrolysis é um mecanismo assistido por catalisador no qual os catalisadores metálicos promovem a adsorção dissociativa e a desidrogenação de hidrocarbonetos, originando depósitos de carbono, por vezes de elevada cristalinidade, a temperaturas relativamente baixas e sem formação de quaisquer intermediários aromáticos policíclicos [59]. A morfologia dos depósitos de carbono pode apresentar-se como filamentos com partículas metálicas associadas, em geral no topo, e às vezes ao longo do tubo. Nesse sentido, o mecanismo mais aceito é o da difusão do carbono na superfície e através do metal. Seriam as seguintes as etapas para a formação dos MWCNTs: i) o hidrocarboneto é adsorvido e dissociado na superfície

metálica, com formação de átomos de carbono adsorvidos; (ii) estes átomos de carbono podem dissolver-se e difundir-se através do metal, precipitando em regiões de crescimento preferencial, como as fronteiras de grão ou as interfaces metal-suporte. Desta forma, as partículas metálicas são destacadas da superfície e transportadas com os filamentos em crescimento, enquanto que a superfície ativa continua disponível para a reação já que o carbono não se acumula sobre ela; (iii) é também possível a nucleação na superfície, conduzindo à formação de filmes de carbono que efetivamente desativam o catalisador.

O tamanho da partícula determinará o diâmetro do tubo. Porém, quando a partícula metálica possui tamanho muito reduzido (~ 1 nm) SWCNTs podem ser formados.

No caso específico do crescimento dos nanotubos de carbono dopados com fósforo, o papel do fósforo tem sido estudado como um novo elemento promotor das nanopartículas de ferro no crescimento dos nanotubos pelo método do catalisador flutuante [60]. No estudo foi mostrado que somente com uma concentração ótima de fósforo no precursor (solução de ferroceno e trifenilfosfina em benzeno) seria possível obter nanotubos, caso contrário esferas de carbono são formadas. Estudos mais recentes mostraram que o uso do fósforo como co-catalisador no crescimento de nanotubos pelo método de CVD produz um tipo de nanotubos compartimentados constituídos de unidades de CNTs debilmente ligados por inserções periódicas de nanopartículas [61]. Isto, como resultado de uma possível diminuição da atividade catalítica das nanopartículas de níquel/ferro produto da presença do fósforo [61, 62], pois as medições por espectroscopia por perda de energia dos elétrons (EELS) revelaram que as nanopartículas estavam constituídas de uma liga homogênea de níquel/ferro e do fósforo proveniente da concentração intrínseca do substrato de alumina utilizado. Para este tipo de nanotubos sequenciais ou compartimentados (tipo nanomatch) foi proposto um mecanismo de crescimento catalítico que tem como adicional ao proposto anteriormente que após a supersaturação da partícula e o início do crescimento acontece uma divisão da partícula catalítica, ficando parte dela no interior do tubo, aumentando o diâmetro do MWCNTs devido à diminuição da concentração de carbono, até o crescimento ser interrompido, para finalmente uma nova sequência de crescimento ser inicializada quando a outra metade da partícula voltar a se supersaturar.

No caso específico do nosso crescimento por Spray Pyrolysis a concentração de fósforo nas partículas de ferro seria também a responsável pela interrupção do crescimento com o fechamento das pontas dos tubos formando um tipo de corrente de carbono e inclusão de partículas catalíticas no interior dos tubos, possivelmente também produto de uma diminuição de sua atividade catalítica. Trabalhos anteriores sobre crescimento de fibras de carbono por decomposição catalítica de hidrocarbonos também mostram o papel do fósforo na obtenção de fibras de até 6 cm de comprimento [62]. Segundo os autores dependendo da concentração de fósforo este poderia promover ou inibir a atividade catalítica das partículas. O mecanismo de crescimento foi explicado através do método de vapor-líquido-sólido (VLS) [63] que desde a sua publicação em 1964 vêm sendo amplamente utilizado para crescimentos de nanoestruturas unidimensionais, tipo nanotubos e nanofios [64]. O ponto de liquefação de partículas pequenas depende de seu diâmetro e pode ser inferior à temperatura em que são desativadas pelo acúmulo de carbono. Além disso, o ponto de liquefação das partículas também pode ser reduzido usando a concentração de fósforo ótima (16.9 at%) e assim é aumentado o número de partículas catalíticas ativas o que explicaria o aumento do crescimento das fibras de carbono quando comparado a fibras crescidas a partir de partículas de ferro puro.