

## NANOTUBOS DE CARBONO

**Aluno: Fernando Henrique do Rêgo Monteiro.**

**Orientador: Fernando Lázaro Freire Jr.**

### Introdução

As atividades de pesquisa em nanotubos de carbono, têm tido um crescimento exponencial a partir de sua descoberta em 1991. Entretanto, o mecanismo de formação de nanotubos em ambientes químicos fora do equilíbrio termodinâmico, descarga em arco, plasma e ablação por laser, está ainda longe de ser completamente controlado, o que abre grandes perspectivas para pesquisas nesta área tanto do ponto de vista fundamental como de suas aplicações. De fato, ainda hoje não existe uma rota tecnológica, dentre tantas desenvolvidas ao longo desses anos, que permita controlar o caráter metálico ou semicondutor de um nanotubo. A introdução de dopantes só recentemente está sendo possível com um algum grau de controle em nanotubos de paredes múltiplas e simples [1,2].

### Objetivo

O objetivo deste estudo é fazer o crescimento de nanotubos de carbono através do método de spray-pirólise e analisa-los para que se tenha um controle de qualidade. Depois disso, são decorados com partículas de prata, para que se possa estudar suas características. [3]

Ao mesmo tempo em que eram feitas as experiências no laboratório, eram lidos textos referentes ao assunto [1,2,3].

### Metodologia

1) Síntese de nanotubos:

A técnica utilizada foi a de spray-pirólise, que permite a produção de nanotubos de carbono em grandes quantidades. Nessa técnica, o crescimento de nanotubos de paredes múltiplas é feito a partir de uma solução de Ferroceno e Tolueno. Essa solução é então colocada em um recipiente o qual é aberto de forma controlada para que ela saia em forma de um spray. Para produzir esse spray, é necessário um gás carregador, nesse caso o argônio. O spray é posicionado de tal modo que é injetado ao longo de um tubo de quartzo que se encontra a uma temperatura pré-determinada 850-900°C. É na parede interna desse tubo que há a formação dos nanotubos de carbono. Após o consumo do líquido precursor, deixa-se o tubo esfriar, e então os nanotubos são recolhidos com uma espátula de inox.

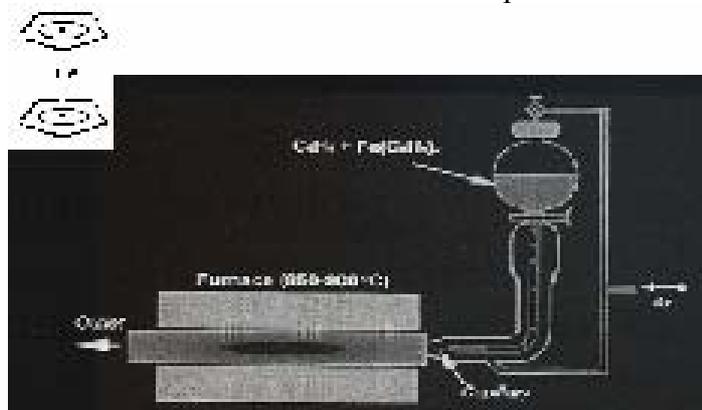


Figura 1: Esquema da montagem experimental para a produção de nanotubos.

## 2) Caracterização:

Os nanotubos recolhidos são levados ao MEV do (DCMM e no IME) e no microscópio Raman (utilizando um laser de 473 nm) do Dep. de Física da PUC-RIO. Isso se deve ao fato de se querer fazer um controle de qualidade dos nanotubos que serão posteriormente decorados com as partículas de prata.

### **Experiência**

#### 1) Crescimento de Nanotubos de Carbono.

Para fazer o crescimento dos nanotubos, foram utilizados alguns parâmetros de crescimento que são listados abaixo:

Infelizmente, nem todas as experiências puderam ser analisadas pelo MEV ou pelo Raman. Mas isso será feito na medida da necessidade de usar os nanotubos na decoração com a prata. Por esse motivo, serão expostos abaixo apenas as experiências analisadas, para que se possa então mostrar seus resultados. No entanto é importante dizer que todo material analisado é suficiente para garantir uma grande quantidade de experiências com a prata, assim como todo material não analisado o será, pois será de grande utilidade em posteriores experiências com a prata.

A primeira experiência foi realizada com a ajuda de um aludo de doutorado, para que eu pudesse aprender como operar os aparelhos do laboratório, como o forno e o controlador de fluxo. Assim como a utilização da balança foi aprendida com a ajuda de uma professora.

Os parâmetros utilizados para essa experiência são:

Volume de Tolueno = 10 mL.

Massa do Ferroceno = 0,24859g (obtido numa balança de precisão).

A temperatura do forno foi de 850 °C.

Fluxo da solução: 5sccm.

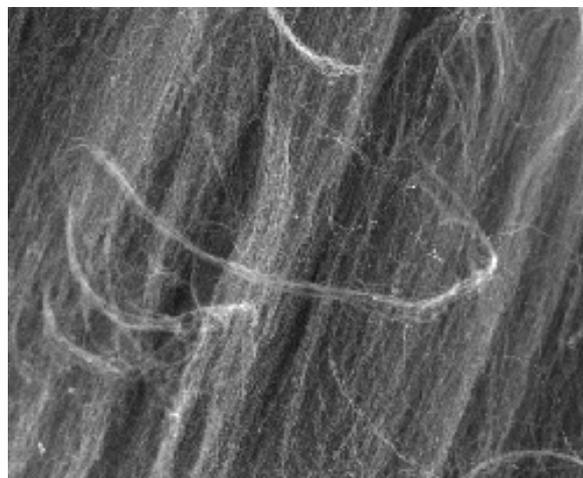
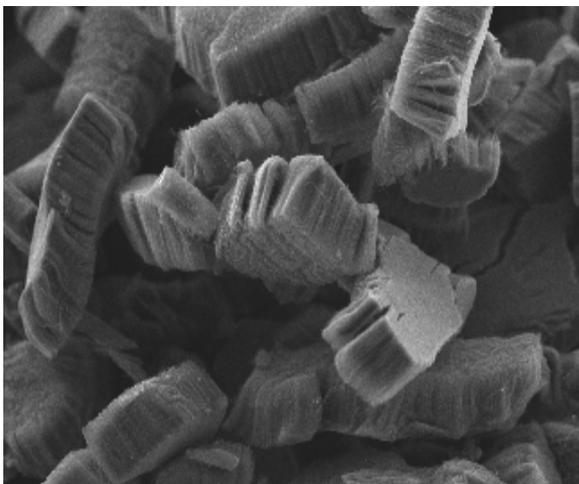
Fluxo do gás argônio: 1800sccm.

Pressão do gás: 36psi.

Mediu-se o tempo de crescimento em 4 min e 4 segundos. Após isso, o forno ficou ligado por 10 min a 850 °C com o mesmo fluxo de argônio. Após isso, desliga-se o forno e deixa o fluxo a 100sccm até a temperatura atingir de 400 °C. E então fecha-se o fluxo de argônio.

Retira-se o tudo de quartzo do forno depois que ele está frio. E é feita uma raspagem do interior do tudo, com a utilização de uma espátula de inox.

O material retirado é uma espécie de pó. Esses são os nanotubos de carbono. Esse material foi levado ao MEV do IME, e o resultado obtido no MEV é:



Observa-se nessas fotos a formação de blocos de nanotubos de carbono.

Após essa experiência, foram feitas outras, com o intuito de recolher material para posterior uso com a prata.

Em uma outra experiência, foram utilizados os seguintes parâmetros de crescimento:

Volume de Tolueno = 15mL

Massa do Ferroceno = 0,36414g

A temperatura do forno foi de 850 °C.

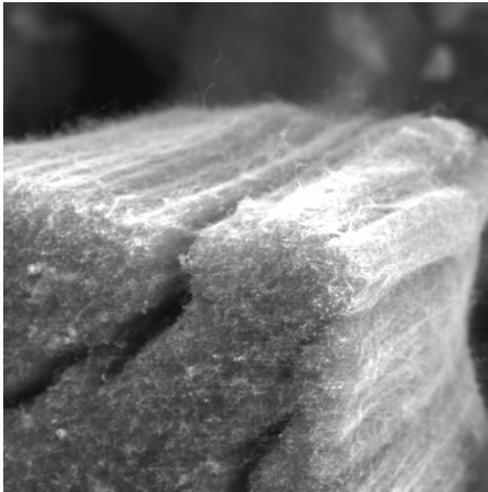
Fluxo da solução: 5sccm.

Fluxo do gás argônio: 1800sccm.

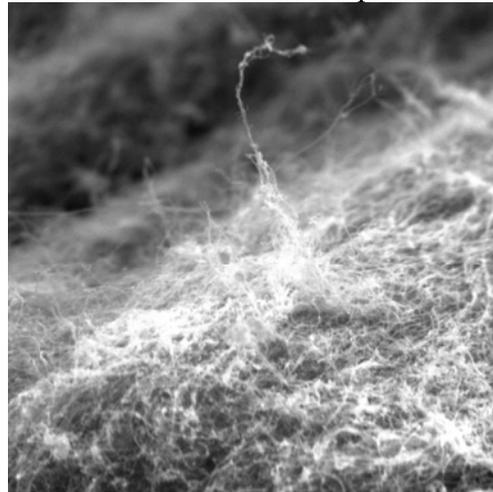
Pressão do gás: 36psi.

Tempo de crescimento de 3 min e 10 seg. Após isso, o forno ficou ligado por 10 min a 850 °C com o mesmo fluxo de argônio. Desliga-se o forno e deixa o fluxo a 100sccm até a temperatura atingir de 400 °C. E então fecha-se o fluxo de argônio.

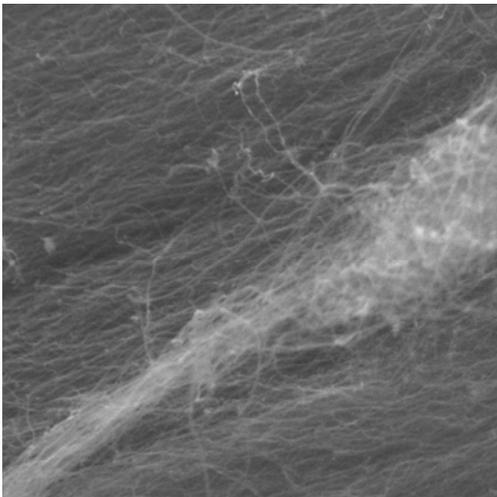
Recolhe-se a amostra. Ela é levada ao MEV do DCMM e ao microscópio Raman.



80µm

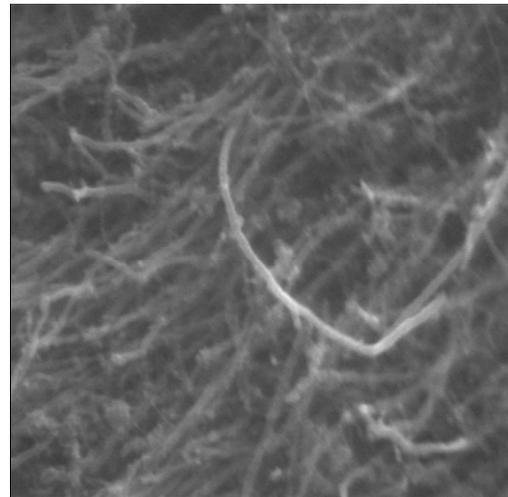


10µm



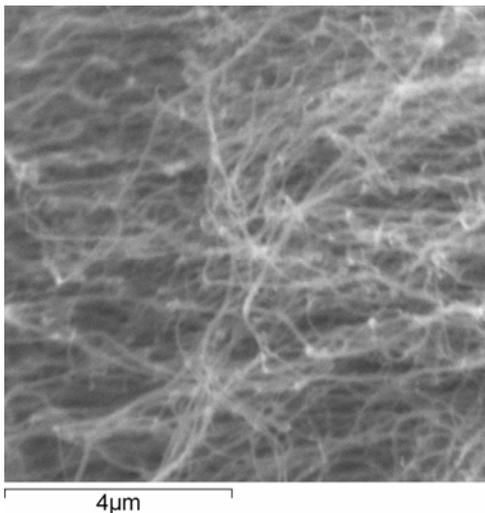
8µm

8 µm .



2µm

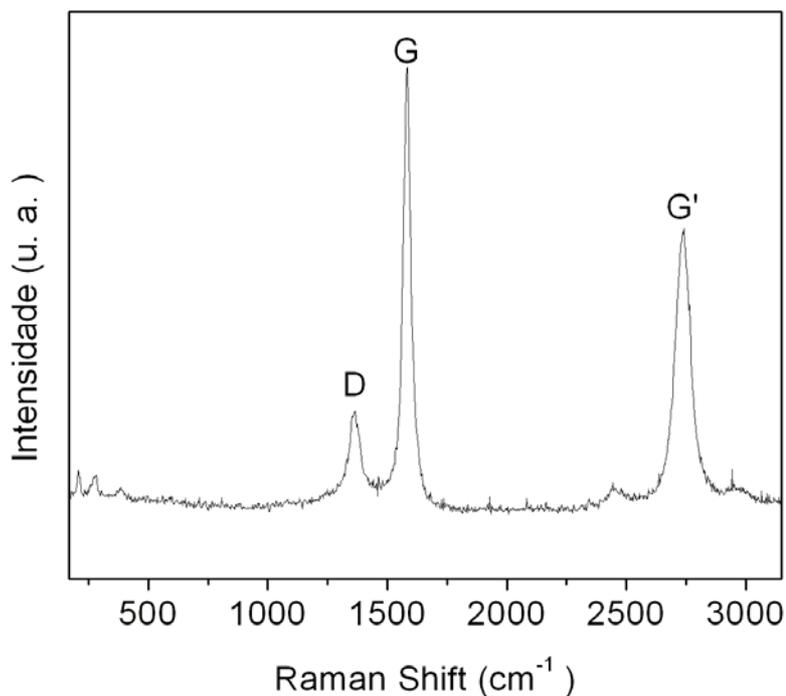
2 µm.



Observa-se claramente a formação de nanotubos. No entanto, eles novamente aparecem aglomerados em blocos.

Uma observação que foi feita na hora em que eu estava recolhendo os nanotubos de dentro do tudo de quartzo foi que a quantidade de material recolhido é muito maior do que de experiências anteriores. A quantidade de material recolhido é tal que permite por si só que sejam feitas várias experiências com a decoração com a prata. Pode-se argumentar que foi utilizado mais material nessa experiência do que nas anteriores, mas não acho que esse seja o principal motivo de se ter recolhido mais material. Pois a quantidade recolhida é proporcionalmente maior do que as quantidades anteriores.

E o resultado do Raman para esta experiência aparece no seguinte gráfico e é o espectro típico de uma amostra de nanotubos de carbono de parede múltiplas de boa qualidade:



Em uma outra experiência, foram utilizados os seguintes parâmetros de crescimento:

Volume de Tolueno = 5,0mL

Massa do Ferroceno = 0,12031g

A temperatura do forno foi de 850 °C.

Fluxo da solução: 5sccm.

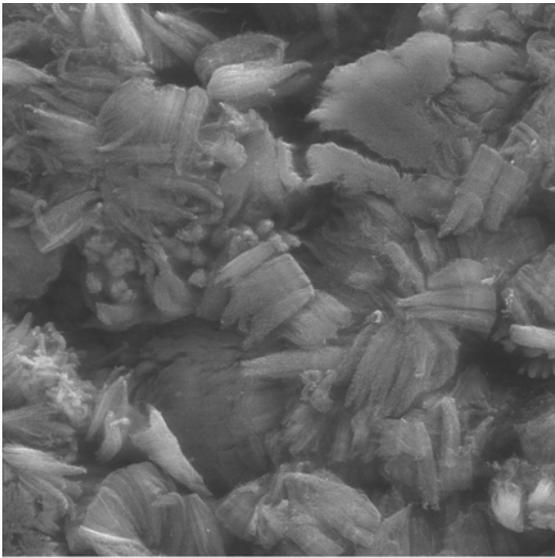
Fluxo do gás argônio: 1800sccm.

Pressão do gás: 36psi.

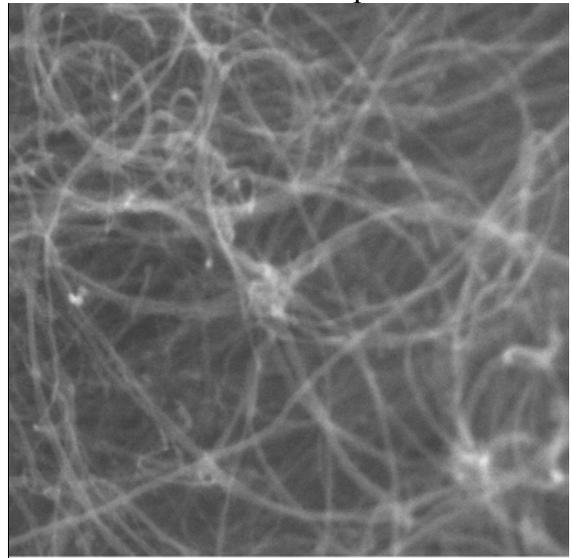
Tempo de crescimento de 1 min e 16 seg. Após isso, o forno ficou ligado por 10 min a 850 °C com o mesmo fluxo de argônio. Após isso, desliga-se o forno e deixa o fluxo a 100sccm até a temperatura atingir de 400 °C. E então fecha-se o fluxo de argônio.

Um dos objetivos dessa experiência, além de produzir os nanotubos para posterior uso, foi de fazer uma comparação com a experiência anterior. Para ver qual a influência da mudança de volume da solução sobre o tamanho dos blocos formados.

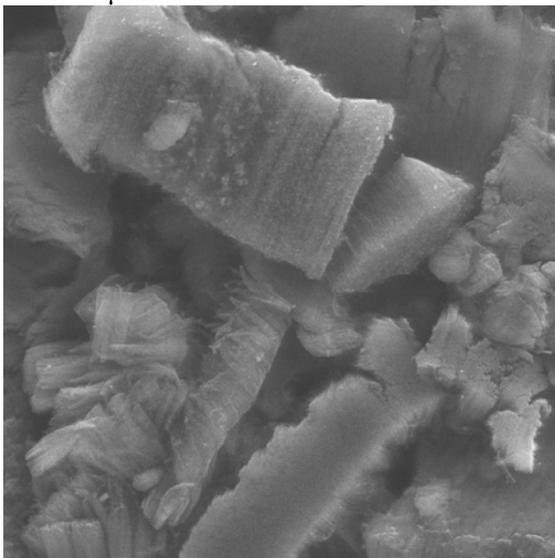
Recolhe-se a amostra. Ela é levada ao MEV do DCMM e ao microscópio Raman.



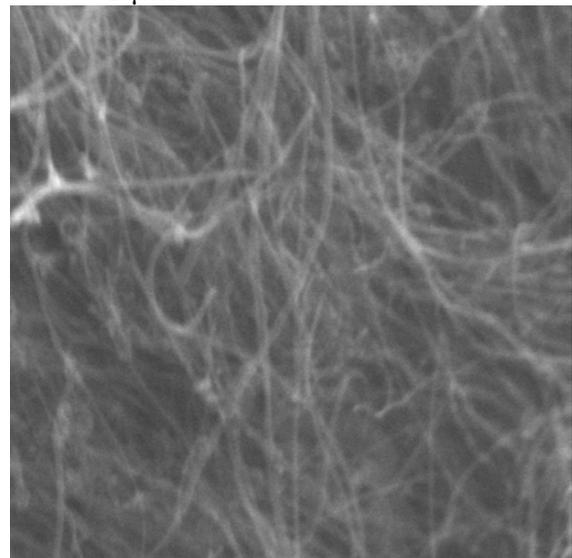
200 μm.



2 μm.

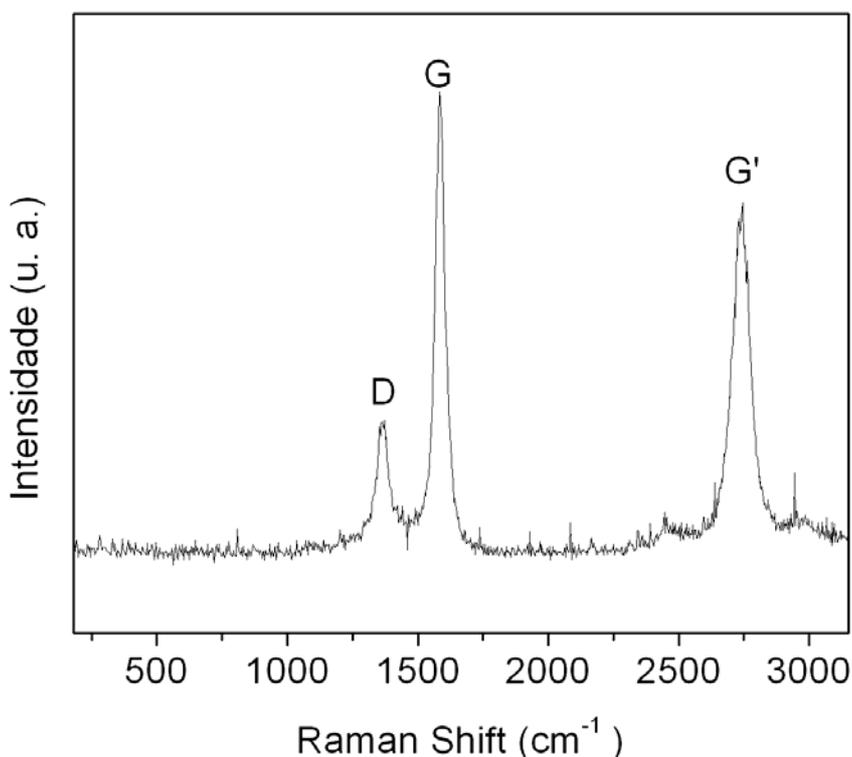


200 μm.



2 μm.

E o gráfico produzido no Raman é:



Em uma outra experiência, foram utilizados os seguintes parâmetros de crescimento:

Volume de Tolueno = 15,0mL

Massa do Ferroceno = 0,35114g

A temperatura do forno foi de 850 °C.

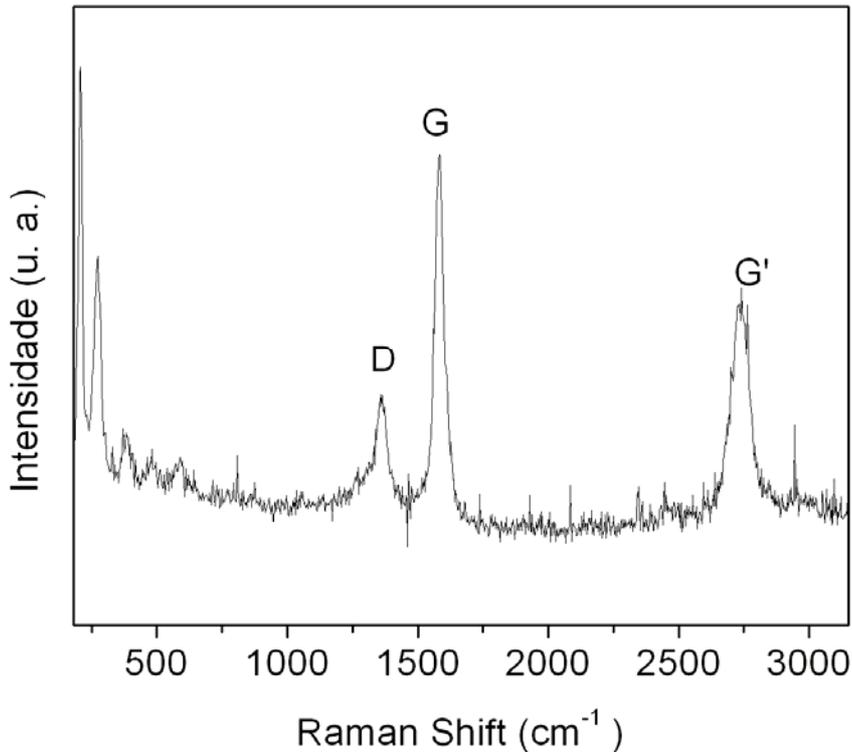
Fluxo da solução: 5sccm.

Fluxo do gás argônio: 1800sccm.

Pressão do gás: 36psi.

Tempo de crescimento de 3 min e 10 seg. Após isso, o forno ficou ligado por 10 min a 850 °C com o mesmo fluxo de argônio. Após isso, desliga-se o forno e deixa o fluxo a 100sccm até a temperatura atingir de 400 °C. E então fecha-se o fluxo de argônio.

Essa amostra ainda não foi analisada no MEV, no entanto, foi analisada no microscópio Raman. Mas o resultado não foi bom, pois apareceram picos para pequenos deslocamentos Raman. Provavelmente, esses picos são originários do óxido de ferro que por algum motivo não queimou muito bem. O que é estranho, visto que os parâmetros de crescimento são iguais a de experiências anteriores que deram certo. De qualquer forma, essa amostra não será utilizada na decoração com a prata, mas serve como exemplo de que pode identificar uma amostra defeituosa sem o uso do MEV. O espectro obtido das amostras produzidas nessa experiência é:



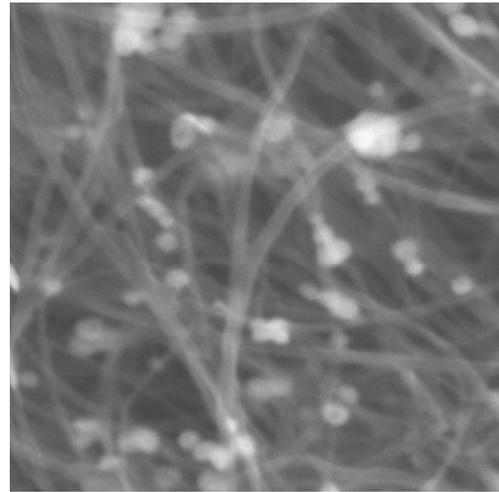
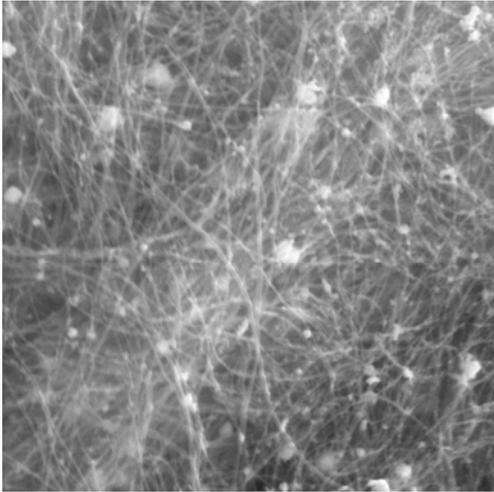
Com as experiências feitas no crescimento de nanotubos, conseguiu-se material suficiente para que sejam feitas muitas experiências na próxima etapa que é a decoração com a Prata.

## 2) Decoração com a Prata.

Essa etapa da iniciação está começando agora, mas já foram feitas algumas experiências como mostro a seguir.

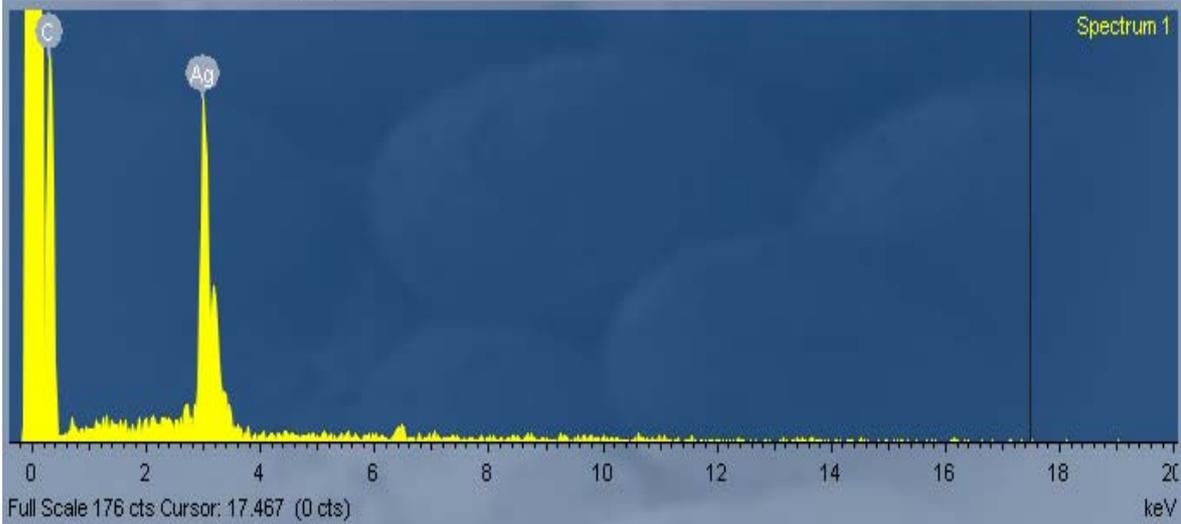
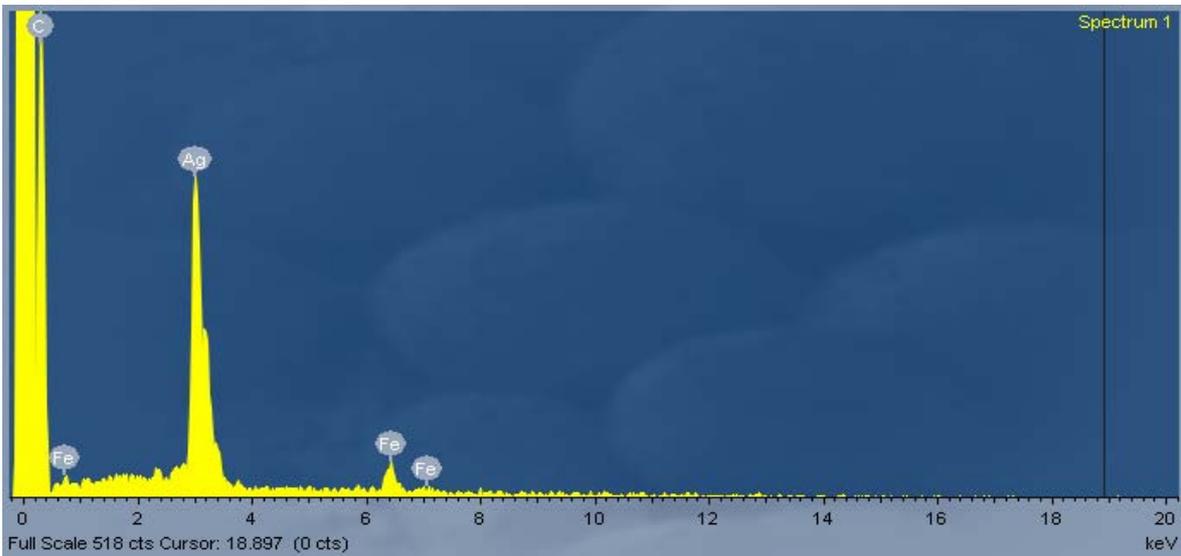
Um problema enfrentado na decoração com as partículas de prata, é que elas ficam apenas na superfície do bloco, e não penetram dentro dele. Uma dificuldade é saber como fazer com que essas partículas alcancem a maioria dos nanotubos. Para isso, começamos a utilizar substâncias químicas como os sulfatantes que ajudam no processo de separação dos blocos além de utilizar agitadores nas amostras a fim de separar os tubos. Os primeiros resultados são satisfatórios e promissores

As fotos obtidas pelo MEV são:



Essas amostras foram preparadas utilizando-se nanotubos da primeira e da segunda experiência relatadas acima.

E os espectros de EDS (análise por emissão de raiosX) feitos no próprio MEV para as duas amostras acima são:



Mostrando a presença da prata nas amostras.

### **Conclusão**

O processo de decoração com partículas de prata ainda não está totalmente controlado de modo a que se possa alcançar o objetivo final de uma aplicação prática, o desenvolvimento de sensores de gases. Mais experimentos ainda são necessários e serão realizados no próximo ano.

### **Referências**

- 1- ADO JORIO - MILDRED DRESSELHAUS - GENE DRESSELHAUS. **CARBON NANOTUBES, ADVANCED TOPICS IN THE SYNTHESIS, STRUCTURE, PROPERTIES AND APPLICATIONS**, Berlin: Elsevier, 2008, 720 p.
- 2- TERRONES M., **Annual Review of Materials Research** vol. 33 n.1 , 419-507 (2003).
- 3- Penza, M. Cassano, R. Rossi, R. Alvisi, M. Rizzo, A. Signore, A. Dikonimos, Th. Serra, E. Giorgi, R. Enhancement of sensitivity in gas chemiresistors based on carbon nanotube surface functionalized with noble metal (Au, Pt) nanoclusters, **Applied Physics Letters** v.90, 173123 (2007).